

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1997

EPREUVE B CHIMIE

Cette épreuve contient :

* Instructions aux candidats	97/B(C)/f/1
* Description de la demande	97/B(C)/f/2-11
* Revendications	97/B(C)/f/12
* Notification	97/B(C)/f/13-14
* Document I (Etat de la technique)	97/B(C)/f/15-16
* Document II (Etat de la technique)	97/B(C)/f/17-18
* Document III (Etat de la technique)	97/B(C)/f/19-22
* Document IV (Etat de la technique)	97/B(C)/f/23
* Document V (Etat de la technique)	97/B(C)/f/24-25

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Dans cette épreuve, vous devez supposer qu'une demande de brevet européen pour tous les Etats Contractants comportant les documents ci-joints (*) a été déposée, et que l'Office européen des brevets a émis la notification officielle jointe en annexe. Le sujet de l'épreuve peut comporter une lettre du client contenant des instructions quant à la manière dont votre client désire poursuivre la demande de brevet européen.

Vous devez accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder vos réponses sur ces faits. Vous décidez sous votre propre responsabilité si vous faites usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Vous ne devez faire usage d'aucune connaissance particulière que vous pourriez avoir sur l'objet de l'invention, mais vous devez admettre que l'état de la technique indiqué est effectivement exhaustif.

Il vous est demandé de rédiger une réponse complète à la notification officielle. La réponse devrait être constituée par une lettre adressée à l'OEB, accompagnée, le cas échéant, d'un jeu modifié de revendications. Toutefois, vous ne devez pas modifier la description.

Les revendications doivent procurer la protection la plus étendue possible, tout en satisfaisant aux exigences de la convention. Dans votre réponse, vous devez exposer vos arguments à l'appui de la brevetabilité de la ou des revendications indépendantes.

Si vous considérez qu'une partie de la demande devrait faire l'objet d'une ou de plusieurs demandes divisionnaires, vous devez alors, dans une note, indiquer clairement l'objet de la revendication indépendante de chaque demande divisionnaire, par exemple, par référence à une ou des partie(s) sélectionnée(s) de vos revendications. Il n'est toutefois pas nécessaire de rédiger le texte de la revendication indépendante de chaque demande divisionnaire.

Outre la solution que vous aurez choisie, vous pouvez, mais ce n'est pas obligatoire, indiquer dans une note les raisons du choix de votre solution, par exemple pourquoi vous avez choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément de l'état de la technique comme point de départ, ou pourquoi vous avez rejeté ou préféré un élément particulier de l'état de la technique. Toute note de ce genre devrait cependant être brève.

Nous supposons que vous avez étudié le sujet de l'épreuve dans la langue que vous utilisez pour rédiger votre réponse. S'il n'en est pas ainsi, veuillez indiquer sur la première page de votre réponse la langue dans laquelle vous avez étudié le sujet de l'épreuve. Cette indication est obligatoire pour tous les candidats qui, après en avoir fait la demande lors de l'inscription à l'examen, rédigent leur réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.

(*) Ces documents ne constituent pas nécessairement la seule ni la meilleure solution de l'épreuve A.

DESCRIPTION DE LA DEMANDE

La présente invention concerne des émulsifiants présentant un domaine d'application le plus large possible. On ne mentionnera ici que le secteur des produits de lavage, l'industrie des fibres synthétiques et des fils, l'extraction du pétrole ainsi que le secteur des matériaux de construction et du bâtiment.

- 5 Plus précisément, l'invention concerne des produits sulfonés, appelés ci-après émulsifiants, qui, en raison de leurs propriétés très diversifiées et aisément modulables, se prêtent à des applications extrêmement variées. Ils sont en outre d'une fabrication facile, et ce dans des conditions de prix avantageuses. Un procédé simplifié de fabrication de ces composés a également été trouvé.
- 10 Les émulsifiants sont basés sur des composés de départ simples qui se trouvent dans le commerce et qui sont modifiés par des réactions organiques courantes. Les **documents I et II** décrivent deux classes importantes d'émulsifiants très répandus, à savoir les émulsifiants non-ioniques et anioniques.

Le **document I** traite des émulsifiants nonioniques, dont l'émulsionnabilité dépend fortement de la
15 température, l'augmentation de la température entraînant généralement une réduction de l'émulsionnabilité.

La classe des émulsifiants anioniques décrite dans le **document II** ne présente pas cette sensibilité à la température, mais elle est très sensible aux sels et autres électrolytes. Ces composés aromatiques se
20 prêtent à des applications multiples en raison de leurs propriétés émulsifiantes avantageuses. Comme le montre le document, les composés aromatiques de départ ont été sulfonés jusqu'à présent avec de l'acide sulfurique concentré ou fumant. Compte tenu de leurs inconvénients majeurs, ces procédés anciens seront bien sûr entièrement remplacés dans un proche avenir. Il a, à présent, été constaté que la réaction
25 s'effectuait mieux avec du trioxyde de soufre (SO_3) à l'état gazeux et que l'on pouvait ainsi éliminer tous les problèmes de sulfonation évoqués dans le document. Par titrage, il a également été constaté qu'indépendamment du fait que l'on utilise les agents de sulfonation connus par le **document II** ou le SO_3 , on obtient toujours le même produit dans le cas d'un alkylbenzène donné.

Ces inconvénients des émulsifiants connus sont évités par de nouveaux composés qui ont une très large
30 gamme d'applications car ils associent des propriétés avantageuses de ces deux classes connues d'émulsifiants.

L'invention a pour objet des émulsifiants qui peuvent être fabriqués par réaction de para-alkylphénol de formule $p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$, où **R** désigne un groupe alkyle en C_6 à C_{24} en deux étapes réactionnelles successives distinctes, par réaction avec de l'oxyde d'alkylène, d'une part, et avec du trioxyde de soufre, d'autre part.

5

Le procédé de fabrication de ces émulsifiants consiste donc en deux étapes réactionnelles **a)** et **b)** qui peuvent être réalisées dans n'importe quel ordre.

Dans l'étape réactionnelle **a)** on fait réagir au moins un oxyde d'alkylène de formule R^1O , où
10 $\text{R}^1 = \text{-CH}_2\text{-CHR}^2\text{-}$ et $\text{R}^2 = \text{-H}$, -CH_3 ou $\text{-C}_2\text{H}_5$, avec le p-alkylphénol ou avec le produit de l'étape réactionnelle **b)** dans un rapport molaire de 2 à 10 à des températures de 100 à 150° C.

Dans l'étape réactionnelle **b)**, on ajoute au p-alkylphénol ou au produit de la réaction de l'étape réactionnelle **a)** du trioxyde de soufre SO_3 sous une forme diluée avec un gaz porteur à des températures
15 pouvant atteindre 135° C dans un excès de 3 à 10 mol-%, rapporté à la quantité équimolaire théoriquement nécessaire pour l'addition d'une molécule de SO_3 par noyau benzénique.

Les émulsifiants trouvés sont fabriqués exclusivement à partir des para-alkylphénols de formule $(p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-OH})$, également connus sous la désignation 1-hydroxy-4-alkylbenzène. A partir de ces
20 **composés de départ**, on peut préparer, selon les exigences des clients, une vaste gamme de produits ayant des solubilités dans l'eau différentes, une compatibilité variable à l'égard de la dureté de l'eau, à l'égard de la basicité ou de l'acidité (pH), et à l'égard de l'eau contenant des sels. Ce type de composés de départ n'a encore jamais été mis en oeuvre dans ce domaine.

25 Les para-alkylphénols peuvent être utilisés seuls ou sous forme de mélanges de composés de ce type comportant des groupes alkyles différents. On les trouve dans le commerce. Les groupes alkyles **R** des composés de départ comportent 6 à 24 atomes de carbone. En dehors de ce domaine, il n'est pas possible d'obtenir les propriétés bien équilibrées recherchées, étant donné qu'alors la partie hydrophobe du composé est soit trop petite, soit trop grande. Les groupes alkyles linéaires ayant de 8 à 16 atomes
30 de carbone se sont avérés particulièrement avantageux. Les meilleurs résultats pour ce qui est des propriétés importantes dans le cas des émulsifiants sont obtenus avec des produits préparés à partir de mélanges techniques d'alkylphénols homologues que l'on trouve dans le commerce, et dont les groupes alkyles ont en moyenne de 10 à 14 atomes de carbone.

Ces composés sont ensuite mis à réagir dans deux réactions indépendantes l'une de l'autre, d'une part avec des oxydes d'alkylène (oxyalkylation) et , d'autre part, avec du SO_3 (sulfonation). L'oxyalkylation (fréquemment désignée aussi par alcoxylation) peut être effectuée avant ou après la sulfonation. Le but de ces réactions est d'obtenir des produits qui comportent un groupe anionique. Ceci peut être facilement
5 vérifié par titrage effectué sur le produit obtenu.

Uniquement pour simplifier les choses, nous désignons ici par "benzène substitué" (i) le composé de départ, l'alkylphénol, et (ii) le produit qui est formé lors de la réaction de l'alkylphénol avec l'oxyde d'alkylène ou avec le trioxyde de soufre dans la première des deux réactions précitées.

10

Tout d'abord, on décrit plus en détail la réaction d'oxyalkylation. Lors de la réaction, le benzène substitué utilisé est mis en oeuvre avec un oxyde d'alkylène répondant à la formule brute simplifiée R^1O , avec $\text{R}^1 = -\text{CH}_2-\text{CHR}^2-$ et $\text{R}^2 = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{C}_2\text{H}_5$, c'est-à-dire avec l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et l'oxyde de butylène, ou avec un mélange de ces oxydes d'alkylène à des
15 températures de 100 à 150° C, dans un rapport molaire entre l'oxyde et le benzène substitué de 2 à 10. En raison de la toxicité des oxydes d'alkylène, le travail exécuté selon des mesures de sécurité correspondantes sous une pression seulement faiblement élevée de 0,4 à 0,6 MPa dans des appareils agencés de façon correspondante s'est révélé avantageux. Lors de la réaction, des molécules de l'oxyde d'alkylène se fixent sur des groupes hydroxyles terminaux, c'est-à-dire sur le groupe phénol
20 lui-même ou sur des groupes éther-glycol (oxalkylate) déjà fixés sur ce groupe phénol. Cette réaction et les produits résultants sont bien connus en tant que tels par l'homme du métier (cf. **document I**). L'oxyde d'alkylène le plus couramment utilisé est l'oxyde d'éthylène, qui fournit des groupes oligo- et polyoxyéthylate (souvent désignés comme polyéthoxy ou polyoxyéthylène), qui rendent le produit résultant hydrophile, voire soluble dans l'eau. Probablement, en raison de leurs
25 groupes alkyles supplémentaires, l'oxyde de propylène et l'oxyde de butylène rendent les produits plus hydrophobes. Par copolymérisation ou par copolymérisation bloc de l'oxyde d'éthylène avec d'autres oxydes d'alkylène, on peut donc obtenir des produits finement échelonnés du point de vue de leurs propriétés hydrophiles ou hydrophobes.

30 La **sulfonation** peut être effectuée avant ou après l'alcoxylation que nous venons de décrire. Les sulfonations de composés organiques sont en principe connues de l'homme du métier, voir **document II**. Donc, nous nous bornerons à ne décrire ici que quelques caractéristiques essentielles. Comme déjà indiqué plus haut, cette réaction s'exécute avec du trioxyde de soufre gazeux au lieu de l'acide sulfurique concentré ou fumant (oléum). La sulfonation avec du SO_3 a, par rapport à ces autres agents de

sulfonation, le grand avantage de ne pas donner lieu à la formation d'acide sulfurique résiduel. Grâce à cela, d'une part, l'utilisation d'acier spécial comme matériau constitutif du réacteur est rendue possible et, d'autre part, la réaction se déroule sensiblement plus vite. Qui plus est, il n'y a pas de résidus d'acide à éliminer.

5

Toutefois, la vitesse réactionnelle élevée liée à un fort dégagement de chaleur rend nécessaire un mélange intensif et un refroidissement efficace. Pour éviter toute surchauffe, on ne met en oeuvre le trioxyde de soufre qu'en dilution avec un gaz porteur, par exemple de l'air ou de l'azote jusqu'à une dilution de 4 à 8 %. Un tel mélange se présente par exemple lors de la combustion connue du soufre suivie du procédé de contact. La réaction peut être conduite en continu ou en discontinu. Des réacteurs appropriés sont connus, on ne citera à titre d'exemple que la colonne à bulle et les réacteurs à passage annulaire. Les questions techniques et de procédé, concernant notamment la forme du réacteur ou l'agitation, ne constituent pas des objets de la présente invention. Il importe simplement que les conditions réactionnelles que nous avons trouvées et dont nous venons de donner la description soient exactement respectées.

15

Le SO_3 est ajouté d'une façon telle que, par rapport à la quantité équimolaire théoriquement nécessaire pour l'addition d'une molécule de SO_3 par noyau benzénique, il est mis en oeuvre dans la réaction en un excès de 3 à 10 % molaire. Des titrations effectuées sur les produits ont confirmé que les composés résultant de cette réaction comportent toujours un groupe acide dans la molécule.

20

La température de réaction ne doit en aucun cas dépasser 135°C étant donné qu'au delà, il se forme un trop grand nombre d'impuretés difficiles à éliminer. On a constaté que les températures allant jusqu'à 80°C convenaient bien car on peut alors bien maîtriser le dégagement de chaleur provoqué par la réaction. Ceci se traduit par exemple par une plus grande pureté du produit ce qui se voit le plus facilement à la coloration moins importante. Cet aspect constitue en outre un avantage important de notre procédé par rapport à l'utilisation d'acide sulfurique concentré, voire fumant, qui conduisent toujours à des produits fortement colorés. Lors de la sulfonation de l'alkylphénol, de bons résultats ont été obtenus pour une limite inférieure de la température réactionnelle égale à 60°C .

25

30

L'autre mode de réalisation du procédé est encore plus favorable du point de vue de la conduite de la température. Lors de la sulfonation de l'alkylphénol alcoxylé, il suffit déjà d'une température de 30 à 50°C pour atteindre une vitesse réactionnelle satisfaisante. En particulier, dans cette deuxième variante,

la température ne dépassera pas de préférence 80° C car, alors, le rendement diminue. Cette variante du procédé présente donc des avantages particuliers dans la mesure où, pour une réaction facile à contrôler, on peut obtenir des émulsifiants pratiquement non colorés.

- 5 La durée de la réaction de sulfonation dépend, par exemple, de la géométrie du réacteur et d'autres paramètres et peut aller de quelques minutes à quelques heures. Ceci peut être facilement optimisé par un ingénieur spécialiste des procédés.

- Immédiatement après la sulfonation, le produit sulfoné obtenu est neutralisé, car il a été observé que
10 quelques composés ne sont pas stables longtemps en milieu acide, en particulier à température élevée. Mais une éventuelle décomposition doit être évitée à tout prix. Pour la neutralisation, le produit est de préférence mélangé avec un solvant. Comme solvants convenant dans ce cas, on peut citer le xylène, le kérosène et le carburant diesel. On neutralise la solution bien mélangée en y introduisant lentement un
15 composé basique. Les oxydes, hydroxydes et carbonates acides de métaux alcalins peuvent être utilisés à cet effet. On citera notamment les oxydes de sodium et de potassium ainsi que, de préférence, leurs hydroxydes, particulièrement faciles à obtenir et à manipuler. Les hydroxydes peuvent être ajoutés sous forme de solutions aqueuses de 30 à 60 % en poids. Pour suivre l'évolution de la neutralisation, il suffit de mesurer le pH. En tant que produits de la réaction d'un acide fort avec une base forte, les sels alors formés sont neutres. Par conséquent, un pH d'environ 7 signale la fin de la réaction. Lors de la
20 neutralisation, la température est habituellement maintenue à une valeur de 20 à 135° C ; une température plus élevée peut conduire à des colorations plus fortes. Lorsque la température dépasse la température d'ébullition de l'eau, c'est-à-dire dépasse une valeur d'environ 90-100° C, il apparaît un avantage supplémentaire suivant lequel, lors de l'utilisation du xylène comme solvant, l'azéotrope de l'eau avec le xylène peut être éliminé par distillation. Ceci permet d'éviter l'étape de séchage spécifique qui
25 aurait lieu à des températures de 120 à 160° C. Pour cette raison, le xylène est le solvant préféré.

- En fonction des besoins propres aux différents domaines d'application, on peut, en choisissant les composés de départ et en suivant les étapes de la réaction décrite ci-dessus, fabriquer des émulsifiants ayant des propriétés définies de façon précise, dans lesquelles les propriétés des émulsifiants anioniques
30 sont combinées de façon avantageuse avec celles des émulsifiants non ioniques. C'est ainsi que les points de turbidité habituels pour les émulsifiants non ioniques peuvent être "décalés" en dehors des plages de température d'utilisation, de telle sorte qu'ils semblent ne plus exister. Tel est notamment le cas des

mélanges de composés homologues, dans lesquels aussi bien la longueur de chaîne du groupe alkyle (voir ci-dessus) que du groupe oxyalkylate (comme décrit ci-après) oscille autour d'une valeur moyenne à l'intérieur d'une plage donnée. Les émulsifiants sont en outre beaucoup moins sensibles à l'égard de la présence d'électrolytes.

5

Il est possible de fabriquer des émulsifiants entièrement solubles dans l'eau, entièrement solubles dans l'huile, ou dont le comportement du point de vue solubilité se situe entre les deux. Les composés permettent en tant qu'agents de solubilisation de fabriquer des solutions claires, même lorsque les substances à dissoudre sont en elles-mêmes insolubles dans le solvant. En tant qu'émulsifiants, ils
10 permettent la fabrication d'émulsions huile dans l'eau ou eau dans l'huile. De plus, dans l'industrie des fibres synthétiques et du fil, ces composés peuvent servir de lubrifiants qui s'éliminent facilement par rinçage une fois le traitement terminé.

Il convient de noter également que les produits qui ont d'abord été sulfonés puis ont subi une
15 alcoxylation sont nettement plus stables à l'égard d'un milieu acide que ceux dont la sulfonation succède à l'alcoxylation lors de leur fabrication. De toute évidence, les composés fabriqués suivant la seconde variante du procédé se décomposent, dans des conditions acides et/ou à une température élevée, p. ex. au-dessus de 120° C, beaucoup plus facilement que ceux fabriqués selon la première variante. La diminution du rendement à des températures élevées, dont il a été question plus haut, est aussi
20 certainement liée à cela.

Les émulsifiants selon l'invention se caractérisent en partie par une stabilité prononcée à l'égard de la température, ce qui apparaît déjà de la description ci-dessus de la fabrication. Une stabilité insuffisante se traduit la plupart du temps par le fait que les émulsions ainsi fabriquées sont cassées, par le fait que
25 les solutions ainsi fabriquées deviennent troubles et/ou par le fait que des substances résultant de ces solutions ou émulsions précipitent lors d'une augmentation de la température ou lors d'une diminution du pH. Les masses molaires qui peuvent être obtenues par cryométrie permettent, lorsqu'on connaît les substances de départ, de calculer le degré d'alcoxylation (nombre d'unités d'oxyalkylates dans la chaîne d'oligoéthers). Il se situe par conséquent dans le domaine de $n = 1$ à $n = 10$, le plus souvent de $n = 1$
30 jusqu'à 4. La préférence va aux mélanges homologues ayant des valeurs moyennes pour n de 2 à 4.

Dans les exemples joints, les propriétés de certains de ces composés sont mentionnées, car c'est le meilleur moyen de mettre en évidence les propriétés de base. Comme déjà indiqué plus haut, on préfère

pour les applications techniques des mélanges de composés homologues, c'est-à-dire des mélanges de composés issus des mêmes substances de départ avec des variations dans les longueurs de chaîne de R et dans les degrés d'alcoxylation n de chaque fois une valeur moyenne.

- 5 Les émulsifiants peuvent être utilisés avec succès dans les domaines d'activités les plus divers. On citera ici l'extraction tertiaire du pétrole, le secteur du bâtiment, en particulier la construction en béton, la polymérisation en émulsion et l'industrie des fibres synthétiques et des fils. Comme indiqué plus haut, il est possible de régler les propriétés de ces produits à l'intérieur d'un certain domaine qui va de la solubilité dans l'huile jusqu'à la solubilité dans l'eau. A côté de cela et en rapport avec le domaine
- 10 d'application, il y aura lieu de tenir compte de leurs propriétés thermiques et de leur stabilité à l'égard des acides. Cela est particulièrement vrai lorsqu'on utilise les émulsifiants à des valeurs de pH faibles (p. ex. < 6,5) et à des températures situées dans le domaine au-dessus de 120° C.

Dans le cas de l'extraction renforcée du pétrole (extraction secondaire et tertiaire), on injecte

15 généralement de l'eau ou une saumure aqueuse dans la couche rocheuse pétrolifère, afin de chasser le pétrole. Ces procédés sont bien connus de l'homme du métier. Pour ce faire, il est nécessaire de respecter les dispositions prises antérieurement pour l'extraction du pétrole, la nature de la roche, sa température, sa profondeur ainsi que d'autres paramètres bien connus de l'homme du métier. Souvent des températures de l'ordre de 125° C ou plus se présentent alors dans la roche pétrolifère et/ou soit de l'eau

20 salée (saumure) est utilisée, soit il y a contact avec des couches de roches salifères.

La présente invention offre la possibilité, dans ces procédés, d'ajouter au milieu aqueux des émulsifiants en des quantités pouvant généralement atteindre jusqu'à 10 pour cent en poids. Le plus souvent, 1 à 6 % suffisent. Pour ce faire, l'eau ou la saumure est pour cela bien mélangée à l'émulsifiant ou au mélange

25 d'émulsifiants, puis le mélange est injecté sous pression dans la roche par un ou plusieurs trous de forage.

Nos émulsifiants permettent en outre d'améliorer les lubrifiants conventionnels pour textiles, p. ex. pour la fabrication de fils ou de fibres synthétiques. Pour ce faire, les émulsifiants sont ajoutés à ces lubrifiants habituels en des quantités de 1 à 10 (la plupart du temps de 2 à 5) pour cent en poids. Les émulsifiants

30 confèrent aux produits d'excellentes propriétés de glissement, antistatiques, de bonnes propriétés d'enroulement, même à des vitesses de fil élevées, ainsi qu'une résistance contre l'abrasion au contact des métaux. Les autres constituants de ces lubrifiants sont habituellement des huiles minérales purifiées, des esters synthétiques d'acides gras ou des polyoxalkylène glycols. Cette énumération n'est pas exhaustive. Ces lubrifiants ainsi que d'autres sont connus de l'homme du métier.

Une autre utilisation intéressante réside dans l'addition des émulsifiants selon l'invention au béton, ce qui permet d'améliorer l'aptitude au façonnage du béton. Ainsi, on peut diminuer la proportion eau/ciment et réduire la quantité d'additifs fins. La pompabilité du béton est accrue. De plus, l'émulsifiant agit comme agent de formation de pores d'air (entraîneur d'air), ce qui, comme on le sait, a pour effet d'augmenter fortement la résistance au gel et à l'eau de la pièce en béton durci. Dans cette utilisation, l'émulsifiant est ajouté au béton en des quantités de 1 à 10, de préférence de 2 à 5 pour cent en poids.

Les émulsifiants conviennent en outre très bien à la polymérisation en émulsion ou à la polymérisation en microsuspension de monomères éthyléniquement non saturés, p. ex. les halogénures de vinyle, le styrène ou les esters vinyliques. De cette manière habituelle, on peut régler la granulométrie des polymérisats au moyen de la quantité d'émulsifiant. Des quantités de 0,1 à 5 % en poids, rapporté à la phase aqueuse, sont usuelles.

Exemple 1 Ethoxylation avec sulfonation subséquente

10 moles (2204 g) de para-nonylphénol ont été dissoutes dans 10 l de xylène et introduites dans un autoclave à agitation sous azote comme gaz protecteur. Après un chauffage à 120° C, 40 moles (1600 g) d'oxyde d'éthylène ont été introduites sous une pression de 0,5 MPa. La température a été maintenue dans le domaine de 120 et 130° C jusqu'à ce que la pression fut tombée à 0,11 MPa. Le produit a ensuite été mis à réagir, après rinçage à l'azote, à une température de 35° C avec du trioxyde de soufre (4 vol. % de SO₃ et 96 vol. % d'azote), dans un réacteur en verre sous agitation énergique, jusqu'à absorption d'une quantité de 840 g (10,5 moles) de trioxyde de soufre. Le mélange a ensuite été neutralisé lentement (de façon à ce que la température ne dépasse pas 110° C) par addition d'hydroxyde de sodium aqueux. En procédant ainsi, l'eau a été éliminée dans une grande proportion par distillation de l'azéotrope xylène/eau. Le produit avait un indice d'acidité de 117,6, ce qui correspond à un groupe acide par molécule.

Exemple 2 Sulfonation avec éthoxylation subséquente

Dans cet exemple, on a utilisé les mêmes quantités des mêmes composés que dans l'exemple 1. Dans cet exemple, on a toutefois commencé à sulfoner à 70° C sous des conditions par ailleurs identiques. Les étapes réactionnelles suivantes, la neutralisation et l'éthoxylation, ont été réalisées comme dans l'exemple 1. L'indice d'acidité du produit était de 117,5, ce qui correspond également à un groupe acide par molécule.

Exemple 3

Dans cet exemple, on décrit les propriétés des émulsifiants fabriqués selon les exemples précédents (cf. tableau 1). Les composés contenaient chaque fois un groupe acide qui a été neutralisé à l'aide d'hydroxyde de sodium. Dans le cas des émulsifiants OE/OP on a en plus fixé de l'oxyde de propylène après la fixation de l'oxyde d'éthylène. Des émulsions stables ont été fabriquées à partir de 100 ml d'eau distillée, de 10 ml d'huile de paraffine et de 0,1 ml d'émulsifiant. On a ajouté aux émulsions goutte à goutte en agitant lentement 10 ml d'une solution aqueuse de chlorure de calcium à 2 % en poids. On indique par "+" que l'émulsion est restée stable et par "-" qu'elle s'est décomposée en une phase aqueuse et une phase huile.

De plus, la stabilité des émulsifiants a été déterminée en phase aqueuse acide. Pour ce faire, on a préparé des solutions d'émulsifiants à 0,1 %, on a réglé leur pH à 3 et on a ajouté 10 ml d'une solution de chlorure de baryum à 2 % en poids. Les échantillons ont ensuite été chauffés pendant 2 heures à 120° C dans des récipients fermés pour déterminer s'il y avait un précipité de sulfate de baryum. Mis à part l'essai g qui montrait la formation d'un léger voile, les émulsifiants fabriqués selon l'exemple 2 sont restés inchangés, alors que ceux fabriqués selon l'exemple 1 présentaient des turbidités prononcées nettes à fortes dues au sulfate de baryum.

Exemple 4

On a sulfoné sous les mêmes conditions qu'à la première étape de l'exemple 2, du "para-dodécylphénol", c'est-à-dire un mélange technique homologue, dans lequel la valeur moyenne du nombre d'atomes de carbone dans le groupe alkyle R est voisin de 12. Après la neutralisation (avec de l'hydroxyde de sodium), le produit a été mis à réagir avec de l'oxyde d'éthylène de façon telle qu'il présente un degré d'éthoxylation n de 4. Le pouvoir lubrifiant de l'émulsifiant a été mesuré au moyen d'un Baroid Lubricity Tester, le couple d'une solution aqueuse d'émulsifiant à 2,5 % en poids étant comparé à celui de l'eau. La réduction due à l'émulsifiant a été de 58 %.

Tableau 1

Essai	Nombre d'atomes C dans le groupe alkyle du phénol	Procédé suivant exemple	Oxyde d'alkylène		Solution de CaCl ₂
			Nature	Nombre d'unités	
a	8	1	OE	4	+
b	12	1	OE	4	+
c	8	1	OE/OP	4/2	+
d	12	1	OE/OP	4/2	+
e	8	2	OE	4	+
f	12	2	OE	4	+
g	18	2	OE	4	+
h	18	1	OE	4	+
i*	12	-	-	0	-

OE = oxyde d'éthylène **OP** = oxyde de propylène *essai comparatif sans alcoxylation

1. Procédé de fabrication d'émulsifiants par réaction de para-alkylphénol de formule $p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$, où **R** désigne un groupe alkyle en C_6 à C_{24} , en deux étapes réactionnelles distinctes et effectuées dans un ordre quelconque **a)** avec de l'oxyde d'alkylène R^1O , où $\text{R}^1 = \text{-CH}_2\text{-CHR}^2\text{-}$ et $\text{R}^2 = \text{-H, -CH}_3 \text{ ou } \text{-C}_2\text{H}_5$, et **b)** avec du trioxyde de soufre SO_3 , dans lequel
 - a)** au moins un oxyde d'alkylène de la susdite formule est mis à réagir avec le para-alkylphénol ou avec le produit de l'étape réactionnelle **b)** dans un rapport molaire de 2 à 10 à des températures de 100 à 150° C ;
 - b)** du SO_3 est ajouté à l'alkylphénol ou au produit de l'étape réactionnelle **a)** sous une forme diluée avec un gaz porteur à des températures pouvant atteindre 135° C en un excès de 3 à 10 mol-%, rapporté à la quantité équimolaire théoriquement nécessaire pour additionner une molécule de SO_3 par noyau benzénique.
2. Emulsifiant susceptible d'être obtenu par réactions d'un p-alkylphénol selon la formule de la revendication 1, en deux étapes réactionnelles successives et distinctes, avec de l'oxyde d'alkylène et avec du trioxyde de soufre conformément au procédé selon la revendication 1.
3. Utilisation de l'émulsifiant selon la revendication 2 dans l'extraction renforcée du pétrole.
4. Utilisation de l'émulsifiant selon la revendication 2 dans des lubrifiants pour la fabrication de fibres et de fils synthétiques.
5. Utilisation de l'émulsifiant selon la revendication 2 comme additif pour le béton.
6. Utilisation de l'émulsifiant selon la revendication 2 dans la polymérisation en émulsion ou en micro-suspension de monomères éthyléniquement insaturés.
7. Procédé de sulfonation de para-alkylphénol selon la formule indiquée dans la revendication 1 avec du trioxyde de soufre selon l'étape réactionnelle **b)** de la revendication 1.

NOTIFICATION

1. De toute évidence, le **document III (DIII)** antécipise entièrement tous les objets des revendications 1 à 6. Les revendications ne satisfont donc pas aux exigences énoncées aux articles 52 (1) et 54 (1) et (2) CBE.
2. Ainsi, **DIII** décrit des émulsifiants qui sont alcoylés et sulfonés, en transformant de l'alkylphénol, en deux étapes réactionnelles successives. Les conditions réactionnelles semblent correspondre à celles qui ont été indiquées dans la présente demande. Il est fait référence, par exemple, aux températures réactionnelles. Si des composés de départ identiques sont pris à réagir de la même façon sous des conditions réactionnelles identiques, il y a tout lieu de penser que les produits réactionnels sont eux aussi identiques.
3. De même, les utilisations indiquées dans le document semblent correspondre exactement à celles qui sont revendiquées dans le présent jeu de revendications. Ceci est également vrai pour les quantités d'émulsifiant proposées dans la description.
4. Le **document IV (DIV)** antécipise de toute évidence la revendication 7. Il est simplement fait référence à la sulfonation du para-dodécylphénol en l'acide 2-hydroxy-5-dodécylbenzène sulfonique correspondant. Les conditions réactionnelles correspondent aux conditions de sulfonation citées dans la demande.
5. De même, le **document V (DV)** décrit des composés qui tombent sous le texte de la revendication 2. Il est vrai que cette revendication n'indique pas la structure des composés revendiqués, mais définit les produits par le biais du procédé mis en oeuvre et, pour l'homme du métier, leur identité avec les produits de **DV** apparaît de façon non équivoque. A l'appui de cet argument, il suffit de se reporter au paragraphe qui suit immédiatement la formule donnée dans **DV**.
6. Dans ces conditions, il ne semble pas possible (cf. également les Directives relatives à l'examen, C-V, 9.1) d'aborder dans cette notification les questions autres que celles relatives à la nouveauté.
7. Pour être complet, on note que **DIV** démontre que la sulfonation de produits aromatiques au moyen de trioxyde de soufre fait partie des connaissances générales depuis longtemps.

8. Selon la description, la neutralisation effectuée immédiatement après l'étape réactionnelle b) du produit de sulfonation semble constituer une caractéristique essentielle. Il faudrait tenir compte de ce fait dans le cas d'une éventuelle nouvelle version de certaines revendications. De même, le degré d'alcoxylation semble également être une caractéristique essentielle des composés revendiqués.
9. Si vous désirez poursuivre la procédure, vous êtes invités à présenter des revendications qui prennent en compte des susdites objections et qui répondent aux exigences de la CBE, notamment en ce qui concerne la nouveauté, l'activité inventive, la clarté, la divulgation initiale et l'unité (art. 54 (1) et (2), 56, 84, 123 (2) et 82 CBE).
10. Vous devrez également indiquer dans votre réponse la différence entre les nouvelles revendications et l'état de la technique ainsi que la signification que revêt cette différence, présenter l'invention de façon à rendre compréhensible non seulement le problème technique à résoudre par rapport à l'état de la technique et la solution trouvée (cf. règle 27 (1) (c) CBE et les Directives relatives à l'examen, C-IV, 9.5) mais aussi votre avis concernant la question de l'activité inventive.
11. Conformément aux directives (C-III, 4.4), une revendication indépendante doit préciser clairement toutes les caractéristiques essentielles nécessaires à la définition de l'invention, ce qui signifie que chaque revendication indépendante doit indiquer toutes les caractéristiques nécessaires à la solution du problème qui est à la base de l'invention.
12. Votre attention est attirée sur le fait que la demande ne peut être modifiée d'une manière telle que son objet s'étende au-delà du contenu de la demande telle initialement déposée (art. 123 (2) CBE). En conséquence il conviendrait d'indiquer, compte tenu des directives E-II, 1 et C-VI 5.4, à quel endroit des documents initiaux de la demande les nouvelles caractéristiques des revendications nouvellement formulées trouvent leur base directe et non équivoque.

DOCUMENT I (Etat de la technique)

(Ce document est identique au document I de l'épreuve A)

Agents tensio-actifs non-ioniques

Les agents tensio actifs non-ioniques les plus importants du point de vue industriel sont des produits de condensation d'alcools hydrophobes, de phénols, d'amines, d'acides carboxyliques, de carbonamides, et
5 analogues avec des poly- ou oligoéther- glycols hydrophiles. La polarité des atomes d'oxygène liés dans les groupes éthers hydrophiles confère aux structures de base hydrophobes la solubilité dans l'eau et une activité de surface.

Les groupes poly- ou oligoéther- glycols peuvent être préparés par addition d'éthers cycliques, en
10 particulier d'oxyde d'éthylène (oxirane, époxy-1,2 éthane, époxyde = éther cyclique d'éthylène), d'oxyde de propylène (méthyl-2 oxirane, époxy-1,2 propane) ou d'oxyde de butylène (éthyl-2 oxirane, époxy-1,2 butane) à un groupe hydroxy libre. La réaction est la plupart du temps appelée alcoxylation ou oxyalkylation.

15 Les agents tensio-actifs non-ioniques sont des substances incolores ayant une consistance liquide qui devient pâteuse à cireuse lorsque la masse molaire augmente. Ils sont beaucoup moins sensibles à la dureté de l'eau et à d'autres électrolytes que les agents tensio-actifs anioniques. Compte tenu de la grande variabilité de leur structure et donc de leurs propriétés, les possibilités d'application des agents tensio-actifs non-ioniques sont universelles. Leur solubilité dans l'eau est une conséquence de l'hydratation des
20 fonctions oxygène par des ponts hydrogène. Cette hydratation décroît avec l'élévation de la température et, par conséquent, la solubilité des composés dans l'eau diminue lorsque la température augmente. Dans le cas des agents tensio-actifs nettement solubles dans l'eau, s'agissant p. ex. d'oxéthylates de degré d'éthoxylation relativement élevé, il se produit, à une certaine température caractéristique pour chaque agent tensio-actif, une turbidité et une précipitation d'une phase d'agent tensio-actif qui est non miscible
25 à l'eau au-dessus de cette température. La température à laquelle cette turbidité apparaît, correspond au "point de turbidité" de l'agent tension-actif pour une concentration déterminée. Par ailleurs, lors d'une baisse de température, la solubilité dans l'eau de chaque agent tensio-actif diminue, ce qui se produit généralement dans le cas des solutions, ce par suite de quoi un point de turbidité est également atteint lors d'un abaissement de la température.

30

Il est possible d'agir sur la solubilité dans l'eau des agents tensio-actifs non-ioniques non seulement par le degré d'éthoxylation, mais aussi par l'incorporation d'oxydes d'alkylène supérieurs en tant qu'oxyde

d'éthylène. Le groupe oxypropyle pouvant être obtenu à partir de l'oxyde de propylène est déjà hydrophobe. Il est possible d'utiliser cette propriété pour agrandir une structure de base hydrophobe avant l'éthoxylation par addition d'oxyde de propylène. Il est enfin possible de procéder à une alcoxylation à l'aide de mélanges d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène et d'obtenir différents effets
5 - lesquels sont simplement signalés ici - par le choix des proportions pondérales des deux époxydes, par le choix d'un ordre d'addition alterné, etc.

L'alcoxylation peut être catalysée à l'aide d'acides (généralement d'acides de Lewis tels que le trifluorure de bore, le tétrachlorure d'étain ou le pentachlorure d'antimoine) ou de bases (comme p. ex. les métaux
10 alcalins, les oxydes alcalins, les hydroxydes alcalins ou alcoolates alcalins). Le choix dépend en particulier de l'acidité et de la réactivité du composé hydroxy utilisé comme groupe hydrophobe ainsi que de la longueur envisagée pour la chaîne oxyalkylate. Il est également possible de démarrer par une catalyse acide, pour transformer quantitativement, dans une première étape, un composé hydroxy moins réactif qu'une chaîne oxyalkylate déjà formée, et d'augmenter la longueur de la chaîne par catalyse
15 basique. Le but de toute alcoxylation est la fabrication d'un mélange d'homologues, car il s'est avéré que de tels mélanges sont supérieurs par leurs propriétés d'utilisation industrielle aux substances moléculairement uniformes.

On ne rappellera ici que brièvement les mesures de précaution nécessaires pour l'utilisation des époxydes
20 qui, comme on le sait, sont hautement réactifs, compte tenu de leur toxicité élevée et de leur inflammabilité.

A titre d'exemples connus de tels agents tensio-actifs non-ioniques on cite les para-octyl-, para-nonyl- et para-dodécylphényl-polyoxéthylates, présentant tous de 1 à 100 unités d'oxéthylate (éthoxylate) selon
25 les propriétés hydrophiles souhaitées. La plupart du temps, 4 à 25 de telles unités suffisent pour obtenir un effet émulsifiant satisfaisant.

DOCUMENT II (Etat de la technique)

(Ce document est identique au document II de l'épreuve A)

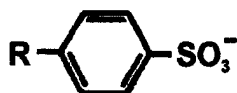
6.2 Les sulfonates

Les sulfonates sont des sels d'acides sulfoniques dans lesquels un groupe hydroxysulfonyle ($-\text{SO}_3\text{H}$) est directement lié à un atome de carbone de la structure de base hydrophobe par l'intermédiaire de l'atome de soufre. Cette liaison est thermiquement et chimiquement très stable. La grande affinité des groupes sulfonates envers l'eau leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Cette solubilité diminue en fonction de l'augmentation du poids équivalent, c'est-à-dire avec l'augmentation du rapport de masse entre la partie hydrophobe et le groupe sulfonate hydrophile. Les sels alcalino-terreux des acides sulfoniques sont moins solubles dans l'eau que les sels alcalins. La sensibilité des sulfonates à l'égard de la dureté de l'eau augmente avec l'accroissement du poids équivalent. En tant que sels d'acides forts et de bases fortes, les sulfonates alcalins et alcalino-terreux sont neutres en solution aqueuse.

Les sulfonates constituent aujourd'hui le groupe le plus important parmi les agents tensio-actifs de synthèse. C'est pourquoi ils ne sont pas utilisés uniquement dans les produits de lavage, mais également comme d'excellents agents solubilisants ou comme d'excellents agents de dispersion. Des substances pratiquement insolubles dans un solvant sont rendus solubles ou émulsifiables, c'est-à-dire sont solubilisés grâce aux agents de solubilisation. Cet effet est dénommé hydrotropie lorsque l'eau est utilisée comme solvant. Certaines de telles classes de composés conviennent également pour améliorer la viscosité des mélanges à base de béton et des boues de forage, ou pour améliorer le refoulement de l'huile par injection d'eau dans les couches pétrolifères dans le cadre de la récupération tertiaire de pétrole.

6.2.1 Alkylbenzènesulfonates

Les p-alkylsulfonates avec (en moyenne) 8 à 20 atomes de carbone dans le groupe alkyle ont une large gamme d'applications. Les para-alkylbenzènesulfonates ayant moins de 6 atomes de carbone dans le groupe alkyle n'ont plus d'activité de surface. Les composés répondent à la formule $\text{p-R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ et ont la structure suivante :



Les alkylbenzènesulfonates (= alkylphénylsulfonates) sont utilisés surtout sous forme de sels de sodium et, occasionnellement, sous forme de sels de potassium et d'ammonium. Les octyl- et décylbenzènesulfonates ont une bonne mouillabilité et ne conviennent pas comme émulsifiants et produits de lavage parce que leur partie hydrophobe est trop courte. Les alkylbenzènesulfonates comportant en moyenne environ 12 atomes de carbone dans la chaîne alkyle ont les possibilités d'application les plus universelles ; ils se composent de groupes alkyles homologues ayant de 10 à 14 atomes de carbone

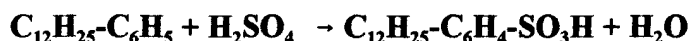
("dodécylbenzènesulfonates"). En raison de leurs excellentes propriétés en tant qu'agents tensio-actifs dans les produits de lavage et de nettoyage, les dodécylbenzènesulfonates constituent aujourd'hui le groupe quantitativement le plus important d'agents tensio-actifs synthétiques.

- 5 Les alkylbenzènesulfonates ayant 15 atomes de carbone et plus dans le groupe alkyle sont difficilement solubles dans l'eau, mais bien solubles dans des milieux organiques par exemple l'huile minérale. En particulier, les solutions dans des huiles minérales jouent un rôle notamment comme huiles à forer et huiles de coupe dans l'industrie de transformation des métaux ou, p. ex., comme huiles d'ensimage dans l'industrie textile, l'industrie des fibres synthétiques et l'industrie du fil. Plus récemment, les
- 10 alkylbenzènesulfonates solubles dans l'huile jouent un rôle de tout premier plan comme agents tensio-actifs pour la récupération tertiaire du pétrole ; dans ce domaine toutefois, il convient de veiller à ce que la teneur en sels ou en autres électrolytes soit limitée, sinon l'effet de l'émulsifiant est souvent insuffisant.

Industriellement, on prépare les alkylbenzènesulfonates par l'alkylation du benzène par synthèse de

15 Friedel-Crafts ou par addition catalytique d'oléfines sur le benzène, sulfonation subséquente et neutralisation. La sulfonation est effectuée à température basse (p. ex. à 30° C environ), essentiellement en position para avec de l'acide sulfurique concentré ou de l'oléum, dans des réacteurs à agitation résistant aux acides, généralement garnis de plomb, car le mélange réactionnel est très fortement corrosif. La réaction est explicitée ci-après en prenant comme exemple le dodécylbenzène :

20



Il convient de veiller à ce que la teneur en eau de l'acide sulfurique ne dépasse jamais les 10 % car, au delà de cette limite, cet acide ne réagit plus avec l'alkylbenzène.

25

On ajoute l'acide à l'alkylbenzène. Au bout de 1 à 2 heures, on arrête l'agitation, et il se forme un dépôt d'acide "résiduel" de couleur marron qui est évacué. L'acide sulfonique est purifié par lavage avec 5 à 10 % en poids d'eau à 80° C, et séparation de l'acide sulfurique formé qui présente une concentration de 70-75 %.

30

Lors de la neutralisation, on n'ajoute généralement que la quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'une pâte encore fluide. On a constaté que le plus efficace pour ce faire était de procéder à un dosage simultané et contrôlé de la pâte et de la lessive alcaline (p. ex. de soude), la valeur du pH du produit et sa température étant des grandeurs de mesure. Un procédé dans lequel une partie importante du

35 produit neutralisé est conduite en boucle et dans lequel l'acide sulfonique et la lessive sont ajoutés avant la pompe de mélange est particulièrement avantageuse.

DOCUMENT III (Etat de la technique)

Nous avons trouvé une nouvelle classe d'émulsifiants qui ouvre des perspectives entièrement nouvelles dans un grand nombre de domaines d'application. Jusqu'à présent, les émulsifiants anioniques ont par exemple souvent été combinés à des émulsifiants non-ioniques, afin d'éviter dans une large mesure les inconvénients respectifs de ces émulsifiants.

5

Des émulsifiants anioniques connus sont constitués par les alkylhydroxybenzène sulfonates ou les alkylbenzène sulfonates de formule schématique $R-C_6H_3(X)-SO_3^- M^+$, qui peuvent être aisément obtenus par sulfonation de benzènes substitués par des groupes alkyles (**R**) et éventuellement par des groupes hydroxyle (donc avec **X** = **-OH** ou **-H**) à l'aide d'acide sulfurique concentré ou fumant ou avec du trioxyde de soufre. Mais, comme on le sait, les émulsions qui sont stabilisées par ces émulsifiants réagissent de façon très sensible aux sels ou autres électrolytes. Ceci ne les rend pas appropriées à la fabrication d'émulsions devant être stables vis-à-vis de l'addition ou de l'action d'électrolytes (sels).

Les émulsifiants non-ioniques n'ont pas cette sensibilité aux sels, mais leur pouvoir émulsionnant et la stabilité d'émulsion qui en résulte dépendent très fortement de la température. En particulier, leurs points de turbidité, qui se situent généralement dans les domaines de températures habituellement utilisés, p. ex. jusqu'à 80° C, se révèlent gênants.

Nos nouveaux produits présentent les avantages des deux classes d'émulsifiants sans en avoir dans une large mesure leurs inconvénients, en particulier la sensibilité aux électrolytes et l'étroit domaine des températures pouvant être appliquées.

Les nouveaux émulsifiants possèdent, d'une part, un composé de base hydrophobe, l'alkylbenzène, dans lequel le groupe alkyle a généralement de 6 à 16 atomes de carbone ; il s'avère qu'une chaîne plus longue jusqu'à environ 24 atomes de carbone convient dans de nombreux cas. A cela s'ajoute l'élément hydrophile lié à ce composé de base et qui se présente sous la forme d'une chaîne de polyoxéthylène sulfoné. Les composés peuvent être représentés par la formule $R-C_6H_4-(O-C_2H_3R')_n-O-SO_3^- M^+$, où **R** désigne le groupe alkyle décrit plus haut, **R'** l'hydrogène, **M⁺** un cation qui neutralise le groupe sulfate terminal et symbolise le plus souvent un ion de métal alcalin ou de l'ammonium ; **n** se situe

habituellement dans le domaine de 1 à 15, généralement jusqu'à 10, dans des cas isolés à 4 ou en dessous. En règle générale, les deux substituants sont fixés en position 1- et 4- (para-position) du noyau benzénique.

- 5 La fabrication s'effectue sans aucun problème par éthoxylation d'alkylphénol, par exemple du 1-hydroxy-4-dodécylbenzène, à des températures de 100 à 150° C et avec un rapport molaire entre l'oxyde d'éthylène et l'alkylphénol de 2 à 10. L'oxyde d'éthylène est généralement introduit sous une pression qui n'est que légèrement accrue et qui peut atteindre environ 0,6 MPa. Dans le commerce, on trouve le 1-hydroxy-4-dodécylbenzène sous forme de dodécylphénol. Il se présente soit sous la forme d'un composé pur, soit sous la forme d'un mélange homologue d'alkylphénols, dont les groupes alkyle possèdent d'environ 10 à 14 atomes de carbone, avec une valeur moyenne de 12. On trouve aussi dans le commerce d'autres alkylphénols appropriés, le plus souvent sous la forme para, ayant les longueurs de chaîne décrites plus haut.
- 10
- 15 Le produit réactionnel $R-C_6H_4-(O-C_2H_5R')_n-OH$ est ensuite transformé en groupe sulfate par réaction du groupe hydroxy terminal avec l'agent de sulfonation, tel que l'acide sulfurique concentré ou fumant ou le trioxyde de soufre gazeux ou dissous (généralement dilué par du gaz inerte), puis il est directement neutralisé. Par exemple, il est possible de mettre en oeuvre directement le mélange trioxyde de soufre/air à environ 4 à 8 vol.-% qui peut être obtenu lors de la combustion du soufre suivie du procédé de contact.
- 20 Etant donné qu'il s'agit de réactions de base simples et familières au chimiste, il est inutile de les décrire ici plus en détail. Il convient simplement de veiller à ne pas dépasser une température d'environ 80° C lors de la sulfonation et d'environ 120° C après la sulfonation et la neutralisation. Cela peut en effet conduire, dans des conditions défavorables (p. ex. augmentation de la température en milieu acide), à une séparation de sulfate, entraînant la disparition des propriétés avantageuses recherchées. D'une façon générale, des températures de 30 à 50°C sont suffisantes pour la sulfonation. L'alcoxylation n'est pas critique à cet égard, de telle sorte que même des températures pouvant atteindre 130, voire 150° C, ne posent aucun problème.
- 25

Une possibilité supplémentaire pour agir sur les propriétés consiste à remplacer une partie des groupes oxéthyle par des groupes oxypropyle et/ou oxybutyle. Pour ce faire, l'alcoxylation est effectuée non pas avec de l'oxyde d'éthylène pur mais à l'aide de mélanges de ce composé avec de l'oxyde de propylène et/ou de l'oxyde de butylène, ou bien l'oxyde d'éthylène est remplacé au cours de la réaction par les

30

autres composés cités. Dans le cas de l'oxyde de propylène et de l'oxyde de butylène, R' = méthyle ou éthyle. Une modification typique de ce genre est illustrée par exemple par l'addition supplémentaire de 2 unités d'oxyde de propylène à 4 unités d'oxyde d'éthylène. Dans cette modification, les conditions réactionnelles restent pratiquement non changées.

5

Exemple 1

1 mole (220,4 g) de para-nonylphénol a été dissoute dans 1 l de xylène et introduite dans un autoclave à agitation sous azote comme gaz protecteur. Après un chauffage à 120° C, 4 moles (160 g) d'oxyde d'éthylène ont été introduites sous une pression de 0,5 MPa. La température a été maintenue à l'intérieur du domaine 120 à 130° C jusqu'à ce que la pression soit tombée à 0,11 MPa. Le produit a ensuite été mis à réagir, après rinçage à l'azote, à une température de 35° C avec du trioxyde de soufre (environ 5 vol.-% et environ 95 vol.-% d'azote), à l'intérieur d'un réacteur en verre sous agitation énergique, jusqu'à ce que la quantité de 84 g (1,05 moles) de trioxyde de soufre soit absorbée. Le mélange a ensuite été neutralisé lentement (de façon à ce que la température ne dépasse pas 110° C) par addition d'hydroxyde de sodium aqueux. En procédant ainsi, l'eau a été largement éliminée par distillation de l'azéotrope xylène/eau.

Le produit avait un indice d'acide de 117,6, ce qui correspond à un groupe acide par molécule, donc à la formule $p-C_9H_{19}-C_6H_4-(O-C_2H_4)_4-OSO_3^- Na^+$. Du para-dodécylphénol disponible dans le commerce a pu aussi être transformé de la même façon. Ces deux émulsifiants ont pu être utilisés de façon remarquable dans la polymérisation en émulsion ou dans la polymérisation en microsuspension de l'acétate de vinyle, du chlorure de vinyle et du styrène.

Exemple 2

10 g de sodium-4-[ω -sulfato-tétra(éthylénoxy)]-1-dodécylbenzène (voir l'exemple 1) ont été mélangés avec 250 g d'éthylèneglycoldioléate, un lubrifiant usuel pour textiles, et mis en oeuvre en tant que lubrifiant lors de la production de fibres synthétiques de polyester.

30

La polyvalence de nos émulsifiants transparaît également lors de leur utilisation dans toutes les applications dans lesquelles on a déjà fait intervenir des dérivés sulfonés du benzène : dans les shampooings et en tant qu'agents émulsifiants pour une fabrication plus simple de dispersions colloïdales de poudres de métal. Ils peuvent aussi être utilisés dans d'autres domaines de ce genre, p. ex. dans les

liquides de forage, par exemples dans les forages profonds pour l'extraction du pétrole et aussi en tant qu'additif dans le domaine de constructions en béton. Dans cette dernière utilisation, on peut diminuer le rapport eau/ciment, ce qui permet d'améliorer les aptitudes au façonnage du béton, ainsi que sa solidité. De plus, il agit dans cette application au béton comme agent de formation de pores d'air

5 (entraîneur d'air) comme la plupart des autres émulsifiants à base de dérivés sulfonés du benzène. Dans tous ces différents domaines d'application, la concentration de l'émulsifiant se situe entre 0,1 et 10 % en poids. Les quantités mises en oeuvre sont fréquemment de 1 ou 2 à 5 ou 6 % en poids. La quantité optimale est déterminée par quelques essais d'optimisation qui sont à la fois simples et bien connus de l'homme du métier.

Les composés aromatiques peuvent être sulfonés sans aucun problème avec du trioxyde de soufre. L'agent de sulfonation couramment employé jusqu'à présent, l'acide sulfurique, qui était utilisé sous forme d'acide sulfurique concentré ou même fumant (oléum), entraînait toujours quelques inconvénients sérieux que le SO_3 permet d'éviter.

5

L'acide sulfurique, qui est fabriqué à partir de trioxyde de soufre et d'eau, est en outre très corrosif et peut donc être dangereux pour le personnel lors de sa manipulation. De même, les installations doivent être conçues en conséquence par exemple en revêtant les surfaces venant en contact avec l'acide par exemple par du plomb dont la résistance mécanique n'est pas très élevée.

10

Dans le cas de la réaction de sulfonation examinée ici, il se forme de l'eau lors de l'utilisation d'acide sulfurique qui a pour effet de faire décroître rapidement la concentration jusqu'à un domaine dans lequel la réaction s'arrête. Il apparaît par ailleurs que la sulfonation avec de l'acide sulfurique provoque la formation de produits de couleur généralement foncée, ce qui permet de conclure qu'il s'agit là de

15

produits de décomposition.

En revanche, le trioxyde de soufre se fixe aux produits aromatiques sans élimination d'eau. Le plus souvent, les produits ne sont que légèrement colorés, ce qui signifie qu'ils contiennent moins d'impuretés (produits de décomposition).

20

Le trioxyde de soufre est fabriqué par combustion de soufre élémentaire au cours d'un procédé appelé procédé de contact. Il est alors obtenu généralement sous forme diluée qui peut être directement utilisée par la suite.

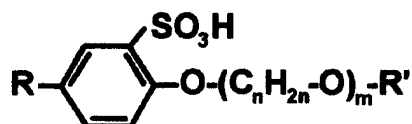
25 La sulfonation par du SO_3 est habituellement réalisée à des températures modérées pouvant atteindre jusqu'à 125°C environ. En effet, plus la température est élevée, plus la réaction est rapide, ce qui provoque toutefois souvent des réactions secondaires ou de décomposition. Lors de la réaction, le noyau aromatique est substitué essentiellement une fois. A titre d'exemple, on cite la fabrication de l'acide benzène sulfonique à partir du benzène. Dans le cas des produits aromatiques déjà substitués, p. ex. le

30 toluène, on obtient presque exclusivement de l'acide ortho- ou para-toluènesulfonique, et lors de l'utilisation de 4-dodécylphénol, le produit obtenu est de l'acide 2-hydroxy-5-dodécylbenzène sulfonique. Le produit est avantageusement utilisé pour la suite sous forme de sel alcalin ou d'ammonium. La neutralisation est effectuée de préférence dans un solvant, tel que le xylène, qui, avec l'eau qui se forme alors, peut former un azéotrope pouvant être éliminé par distillation.

DOCUMENT V (Etat de la technique)

- Comme on le sait, l'addition de composés tels que les acides lignine sulfoniques et les sulfonates de lignine permet d'augmenter la résistance au gel des mélanges de béton. Cela permet de réduire le rapport eau/ciment et la quantité d'additifs fins, d'améliorer l'aptitude au façonnage du béton par effet de fluidification et d'augmenter la qualité du béton. L'effet émulsifiant des composés provoque la formation
- 5 de pores d'air (cavités) par lesquelles l'effet capillaire de pores usuelles et inévitables du béton est fortement réduit ou supprimé. Ainsi, le béton ne peut pas s'imbiber totalement d'eau et, lorsque les températures baissent jusqu'à la température de gel ou au-dessous, l'effet d'éclatement de l'eau en train de geler dans les pores remplis d'eau est presque ou totalement supprimé.
- 10 Nos dérivés de l'acide sulfonique décrits ci-après conviennent aussi remarquablement à ces mêmes utilisations. Les quantités nécessaires sont même généralement plus faibles que dans le cas des produits connus cités plus haut, ou, à quantité égale, leur efficacité est nettement plus élevée. De plus, nos produits se sont avérés de façon remarquable comme lubrifiants dans les industries du fil, des fibres et des textiles.

- 15
- Nos produits peuvent être représentés par la formule développée ci-après :



- Dans cette formule, R = alkyle en C_{18} à C_{24} , en particulier stéaryle (C_{18}) et béhényle (C_{22}), $n = 2, 3$ ou
- 20 4, $m = 2 - 10$, en particulier 2 - 4, $\text{R}' = -\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou le plus souvent $-\text{H}$. Les composés se présentent soit sous forme d'acides libres (comme montré dans la formule), soit sous forme de sels alcalins (tels qu'ils sont obtenus par la sulfonation selon les documents II ou IV, suivie d'une alcoxylation selon le document I).
- 25 Les produits incolores ou légèrement jaunâtres sont ajoutés au mélange de béton en des quantités de 0,1 à 10 % en poids. Dans des mélanges typiques pour des ouvrages en béton exposés ultérieurement à l'humidité on utilise habituellement de 2 à 5 % en poids. Dans des applications moins soumises à des

contraintes ultérieures par l'eau, 1 à 2 % en poids suffisent la plupart du temps. D'autres indications pour la fabrication des mélanges de béton ne sont pas nécessaires car il est possible d'avoir recours à des formulations usuelles. L'eau est ajoutée au fonction des conditions de traitement et de la fluidité nécessaire.

5

Dans le domaine du textile et de la fabrication des fils et des fibres, il est possible d'améliorer l'efficacité des lubrifiants habituels par nos produits en ce qui concerne leur effet de glissement (y compris une diminution de l'abrasion des outils généralement métalliques), leur action antistatique et leurs propriétés d'enroulement. Cela est également vrai en particulier dans des conditions de contrainte élevées dues à

10 de grandes vitesses de fil. Pour cela, nos sulfonates sont ajoutés aux lubrifiants usuels du commerce en des quantités de 1 à 10 % en poids, 2 à 5 % en poids suffisant le plus souvent.