



BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854;

Vu la convention d'union pour la protection de la propriété industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 17 janvier 1941 à 12 h. 55.

au Greffe du Gouvernement provincial du Brabant;

ARRÊTE

Article 1. — Il est délivré à Ruhrchemie Aktiengesellschaft
à Oberhausen - Holten (Allemagne)
par l'Office Reichspatent, R. & C. Pilsener stein, & Co.
à Brüssel.

un brevet d'invention pour : Procédés pour fabriquer des cires,
résines, matières synthétiques, solvants et
émulsifiants intéressants.

faisant l'objet d'^{cote quatre} ~~une~~ demande de brevet, ou elle a déclaré avoir
le 17 janvier 1940. déposée

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 22 janvier 1941.

Au nom du Ministre et par délégation :

Le Directeur Général des Commerce,

cf Capart

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET d'invention n° 440341

DEMANDE DÉPOSÉE, le 17. I. 1941

BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 28. II. 1941

Lc.

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

la Société dite: FOHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

P O U R :

Procédé pour fabriquer des cires, résines, matières synthétiques, solvants et émoullients intéressants.

Quatre demandes de brevets allemands en sa faveur du
17 janvier 1940, R.106.772 - R.106.789 - R.106.790 -
R.106.771.

Le groupe des cires, résines, matières synthétiques, solvants et émoullients comprend essentiellement les produits de condensation et de polymérisation qu'on peut obtenir dans d'innombrables combinaisons entre les acides gras, alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxylés de poids moléculaire élevé ou leurs dérivés, par exemple les esters et éthers. Pour autant que ces matières ou les constituants de départ requis pour leur fabrication proviennent de sources naturelles,

notamment des produits d'assimilation du règne animal ou végétal, on rencontre l'inconvénient que ces matières contiennent toujours en même temps des composés albuminoïdes, glucosides ou ferments indésirables ou d'autres ingrédients subsidiaires d'une constitution et d'un effet inconnus.

Les matières résumées sous le nom général de cires se composent par exemple d'esters d'acides gras monobasiques de poids moléculaire élevé et d'alcools en majeure partie monovalents de poids moléculaire élevé qui n'appartiennent pas à la série de la glycérine. En plus de ces esters et de certaines proportions d'alcool libre et d'acide libre, elles contiennent aussi des glycérides, qui se décomposent facilement sous l'effet de la lumière et de la chaleur. Des conditions analogues se présentent pour les résines, émoullients et solvants naturels.

Etant donné que dans certains cas les impuretés présentes provoquent des décompositions indésirables déjà quand il n'y en a que des traces, leur présence amoindrit la qualité et la stabilité des produits finals faits de matières brutes naturelles. Il est vrai que les constituants subsidiaires indésirables peuvent être éliminés par des procédés de purification d'ailleurs difficiles et compliqués, mais il en résulte des pertes si élevées que ces opérations sont économiquement irréalisables.

En dehors d'impuretés indésirables les matières brutes naturelles pour la fabrication de cires, résines, matières synthétiques, solvants et émoullients présentent l'inconvénient que, d'une part, elles ne sont disponibles qu'en quantité limitée et que, d'autre part, on ne peut leur assurer une composition et une qualité toujours égales. Aussi essaie-t-on depuis longtemps de fabriquer les matières précitées par la voie synthétique.

A

Deux obstacles fondamentaux s'opposent à la fabrication synthétique de cires, résines et matières analogues.

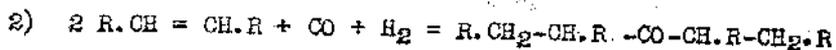
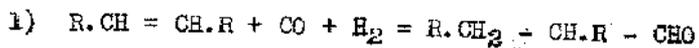
Premièrement, les matières de départ immédiatement nécessaires, comme par exemple les alcools, aldéhydes ou cétones, ne sont que difficilement obtenables. Dans l'état actuel de la technique on produit généralement ces matières en travaillant ou en décomposant des produits naturels appropriés. On ne peut donc, par ce moyen, éviter les inconvénients affectant les produits naturels.

On a déjà aussi essayé, pour créer une réserve suffisante de matières brutes obtenables sans restriction, de fabriquer synthétiquement les composés oxygénés de poids moléculaire élevé (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxylés) requis pour la synthèse. Toutefois quand par exemple pour la fabrication de la cire on part de ces produits intermédiaires obtenus synthétiquement par le moyen laborieux employé jusqu'ici, en condensant par exemple des acides gras de poids moléculaire élevé avec des alcools de poids moléculaire élevé fabriqués de manière correspondante, on rencontre l'inconvénient que ces produits de condensation n'atteignent pas la qualité des produits naturels. On se heurte à la même difficulté lors de la fabrication de résines et matières analogues aux résines, composées à partir d'alcools, acides et esters résineux synthétiques. Dans la catégorie des solvants et émoullients, les produits synthétiques ne purent pas non plus donner toujours satisfaction. Il en est de même pour la catégorie des matières dites synthétiques.

Ces propriétés défavorables des produits synthétiques précités proviennent de ce que les composés intermédiaires de synthèse employés, par exemple des alcools de poids moléculaire élevé, ne comportent pas de ramifications moléculaires appréciables. Ce n'est que lorsqu'il y a des matières de départ

synthétiques abondamment ramifiées qu'on peut récolter des produits qui ressemblent considérablement aux matières naturelles correspondantes. Toutefois, on ne peut guère, par les procédés connus jusqu'ici, fabriquer dans des proportions industrielles des produits intermédiaires suffisamment ramifiés.

On a trouvé que des matières brutes convenant particulièrement bien pour la fabrication de cires, résines, matières synthétiques, solvants et émoullients, sont des composés de carbone oxygénés qui se forment quand des mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et d'hydrogène agissent catalytiquement à une température appropriée et sous une forte pression sur des composés de carbone à liaisons doubles ou triples. En présence de doubles liaisons la fixation du gaz à l'eau s'opère avec un rendement excellent à environ 50 à 200°C et à 50 à 150 atmosphères effectives sur des catalyseurs métalliques, par exemple du 8e. groupe du système périodique, suivant les équations suivantes (R = un radical organique quelconque):



Il se forme ainsi essentiellement des aldéhydes et des cétones. Par une réduction catalytique subséquente, qui peut être opérée par exemple à haute pression en employant des matières de contact au Fe, Ni ou Co activées au moyen de Th_2O , MgO ou Al_2O_3 , on en fait facilement les alcools correspondants. En employant un excès d'hydrogène on peut aussi, dans des conditions de travail appropriées, obtenir des alcools directement en une opération. Les aldéhydes et cétones produites par fixation de gaz à l'eau peuvent aussi être transformées facilement en acides carboxylés par des procédés d'oxydation connus en soi.



Au cours de ces fixations de gaz à l'eau et de ces réductions ou oxydations toutes les ramifications contenues dans la molécule se conservent. En plus d'elles il se forme encore d'autres ramifications, étant donné que l'oxyde de carbone entre dans la molécule non pas en bout, mais en majeure partie comme chaîne latérale.

Comme matière oléfinique de départ pour les réactions précitées on peut employer de manière particulièrement avantageuse des produits de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. Ceux-ci sont disponibles en toute quantité voulue si l'on part de mélanges de gaz à l'eau obtenables facilement partout. L'huile pour moteurs Diesel à haute teneur en oléfines, qu'on peut produire par ce moyen, contient par exemple plus de 60% d'isocomposés à chaîne fortement ramifiée et constitue une matière de départ se prêtant particulièrement bien à la synthèse des matières naturelles précitées.

Par condensation répétée de composés de carbone non saturés, notamment oléfiniques, on peut produire graduellement des molécules de toutes les grosseurs. A cet effet, on hydrogène d'abord complètement les composés oxygénés produits lors de la fixation du gaz à l'eau, on les déshydrogène ensuite pour en faire des oléfines et on fixe à nouveau du gaz à l'eau sur ces oléfines contenant dans la molécule un atome de carbone de plus. On peut de cette manière produire avec un bon rendement, par des réactions de contact d'une exécution industrielle très simple, tous les composés oxygénés en question (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxylés), si bien que les produits intermédiaires d'un caractère moléculaire très ramifié, requis notamment pour la condensation de résines et de matières synthétiques, selon le cas, deviennent disponibles sans difficulté. Par exemple l'alcool propylique normal et l'alcool isobutylique, qui ne sont que dif-

facilement obtenables actuellement, deviennent facilement disponibles par ce moyen en toute quantité voulue. De manière analogue, on peut produire des alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxylés correspondants atteignant les poids moléculaires les plus élevés réalisables industriellement.

Lorsqu'on emploie les matières de départ produites de la manière précitée, la fabrication proprement dite (condensation) de cires, résines, matières synthétiques, solvants et émouillants peut être exécutée beaucoup plus facilement que lorsqu'on traite des matières brutes naturelles ou des matières brutes fabriquées synthétiquement par un autre moyen.

Pour fabriquer des cires de valeur, qui peuvent être employées par exemple comme masses laminables ou comme liants pour couleurs, ou encore pour des imprégnations, apprêts ou comme encaustiques ou excipients pour onguents ou pommades, on condense par exemple des quantités équimoléculaires d'un acide carboxylé, produit de la manière décrite ci-dessus et contenant dans la molécule 16 atomes de carbone, et d'un alcool dont le nombre d'atomes de carbone est égal à 14. Quand le chauffage est suffisant et que le mélange est poussé à fond, la réaction prend une allure régulière. Le produit final ainsi fabriqué a de meilleures qualités que par exemple la cire d'abeilles.

La fabrication de dérivés oxygénés d'hydrocarbures aliphatiques, utilisables comme solvants, peut être conduite soit en produisant directement, lors de la conversion, des alcools (et au moyen de ceux-ci, éventuellement, des éthers) en choisissant à cet effet des conditions appropriées, soit en transformant en alcools, par réduction, les composés oxygénés obtenus préalablement. Dans le premier cas, on traite par l'oxyde de carbone et l'hydrogène par exemple des oléfines



contenant un atome C de moins que les alcools à produire, ou des mélanges correspondants, à des températures supérieures à celles requises pour la production d'oxocomposés, par exemple supérieures à 150°C., sous environ 100 atmosphères, en présence de catalyseurs qui contiennent du Fe, Ni ou Co comme substance active et de l'oxyde de thorium, de magnésium ou d'aluminium comme addition activante et qui peuvent être rapportés sur des supports tels que le kieselguhr.

Pour fabriquer des solvants contenant de l'ester, on oxyde dans des conditions modérées le mélange d'alcools obtenu, de telle manière qu'une partie seulement de l'alcool se transforme en acides, après quoi on estérifie le mélange de manière connue, le cas échéant après avoir isolé préalablement l'acide gras libre. Toutefois, l'acide gras requis pour la formation de l'ester peut aussi être produit séparément des alcools, par oxydation modérée directe d'un mélange de produits de conversion obtenus à partir d'oléfines ou de mélanges gazeux contenant des oléfines par traitement catalytique au moyen de gaz à l'eau à des pressions élevées dans la zone de températures d'environ 50 à 200°C. On obtient de cette manière des solvants et émouillants particulièrement intéressants, lorsqu'on condense des acides carboxylés à plus de 10 atomes de C avec des alcools à plus de 8 atomes de C pour former les esters correspondants.

REVEN DICATIONS

1.- Procédé pour fabriquer des cires, résines, matières synthétiques, solvants et émouillants intéressants, caractérisé en ce qu'on emploie comme matière de départ des composés oxygénés qui sont formés par fixation catalytique de mélanges gazeux, contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, sur des composés de carbone comportant des

440341

8.-

liaisons doubles ou triples entre des atomes de carbone, notamment sur des hydrocarbures ou des mélanges d'hydrocarbures non saturés, ou des composés qui peuvent être produits à partir de ces composés oxygénés par des opérations d'oxydation, de réduction, de condensation ou de polymérisation subséquentes.

2.- Procédé pour fabriquer des cires, résines, matières synthétiques, solvants et émoullants intéressants, en substance comme c'est décrit ci-dessus.

Bruxelles, le 17 janvier 1941

P.Pon.de la Soc. dite: HUICHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

OFFICE KIRKPATRICK
H. & C. PLUCKER Succrs.

