

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 866.256

1334  
Matières grasses et lubrifiantes.

Société dite : L. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 15 mai 1940, à 16<sup>h</sup> 48<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 15 avril 1941. — Publié le 21 juillet 1941.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 11 mars 1939. — Déclaration du déposant.)

Pour le graissage et la lubrification, on utilise presque exclusivement dans l'industrie les huiles grasses ou les huiles minérales. Dans l'industrie textile, par exemple, on lubrifie les matières fibreuses, afin de faciliter leur filature, avec de l'acide oléique industriel, dit oléine, de l'huile d'olive, de l'huile d'arachides ou des huiles minérales. L'utilisation de l'oléine fait naître des inconvénients. C'est ainsi que, lors de son utilisation, certaines parties métalliques des métiers à filer sont attaquées d'une manière assez considérable. En outre, lorsqu'on fait appel à l'oléine ou à des huiles grasses, telles que l'huile d'olive, l'huile d'arachides, etc., il existe un certain danger résultant du caractère non saturé de ces produits, et qui consiste en ce que les matières textiles traitées par ces huiles ont une tendance à s'enflammer spontanément. Quand on utilise des huiles minérales pour rendre des matières textiles glissantes, des difficultés surgissent quand il s'agit d'enlever ces huiles par lavage et d'en débarrasser la fibre d'une manière complète.

Dans l'industrie mécanique, une bonne matière lubrifiante doit répondre à maintes exigences, auxquelles les huiles industrielles ne répondent pas toujours. Les huiles doivent présenter un indice d'acidité aussi bas

que possible, étant donné que les organes de machines sont forcément attaqués par les corps à réaction acide. En plus, il faut que les huiles soient à l'épreuve de la lumière, de l'air, résistantes à l'action de la chaleur et qu'elles n'aient pas tendance à se résinifier.

Or, la demanderesse a trouvé que les produits obtenus en faisant réagir des composés résultant de l'action d'halogène et d'anhydride sulfureux sur des hydrocarbures aliphatiques saturés, halogénés ou non, avec de l'ammoniaque ou des amines primaires ou secondaires, constituent des matières synthétiques de graissage et de lubrification excellentes qui sont exemptes des inconvénients précités. L'action simultanée d'halogène, par exemple de chlore, et d'anhydride sulfureux sur des hydrocarbures aliphatiques peut avoir lieu à la température ordinaire ou à une température modérément élevée, le cas échéant en soumettant le mélange réactionnel à l'action de rayons de faible longueur d'onde. Les produits de réaction obtenue sont des sulfohalogénures, par exemple des sulfo-chlorures, qui fournissent des sulfamides par réaction avec de l'ammoniaque ou des amines.

Selon l'utilisation à titre de matières grasses et lubrifiantes envisagée pour les

Prix du fascicule : 10 francs.

amides ainsi obtenues, on peut se servir comme matière première pour leur préparation d'hydrocarbures saturés purs, ou bien on peut utiliser des hydrocarbures saturés qu'on obtient par raffinage ou hydrogénation d'essences de pétrole naturelles ou synthétiques, d'huiles d'éclairage et de paraffines. Conviennent particulièrement dans ce but les hydrocarbures qui s'obtiennent lors de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à pression normale ou modérément élevée; conviennent également les produits d'hydrogénation de composés préparés par déshydratation, et au besoin polymérisation, de composés oxygénés obtenus lors de l'hydrogénation catalytique d'oxydes de carbone.

On peut aussi faire agir l'anhydride sulfureux et le chlore de sorte qu'une partie seulement des hydrocarbures entre en réaction. Ensuite on traite les produits de réaction ainsi obtenus avec de l'ammoniaque ou des amines, d'où résultent des mélanges de sulfamides et d'hydrocarbures de départ inaltérés. Les mélanges du genre précité se sont montrés particulièrement appropriés pour des cas spéciaux, par exemple pour l'utilisation comme matière lubrifiante dans l'industrie mécanique. Cependant, on peut aussi pousser l'action de l'anhydride sulfureux et du chlore au point d'obtenir pratiquement des monosulfo-chlorures et, en outre, les monosulfamides de ces chlorures. Enfin, on peut faire agir l'anhydride sulfureux et le chlore encore plus longtemps, de sorte que les produits de réaction qui se forment contiennent des polysulfo-chlorures, à partir desquels on peut obtenir des polysulfamides.

Comme amines qui se prêtent à la réaction avec les sulfo-chlorures, on cite : des amines aliphatiques, cyclaliphatiques, aliphatiques-aromatiques et aromatiques, primaires et secondaires, telles que par exemple la méthylamine, l'éthylamine, l'isopropylamine, la butylamine, la dodécylamine, la diméthylamine, la diisobutylamine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, l'aniline, la méthylaniline, l'hydroxyéthylaniline, l' $\alpha$ - ou la  $\beta$ -naphtylamine. On peut se servir aussi de polyamines, telles que par exemple l'éthylènediamine,

la 1.6-hexylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, les phénylènediamines, la benzidine, les naphtylènediamines et d'autres. Sur ces polyamines, on fait agir des quantités de sulfochlorure telles que chaque groupe aminé qui y figure est acylé; il se forme ainsi des sulfamides de poly-amines, qui ne comportent plus de groupes basiques et qui sont insolubles dans l'eau, même en présence d'acide. Au lieu des amines pures, on peut utiliser aussi des mélanges industriels. Des mélanges d'amines contenant des amines primaires et/ou secondaires appropriées sont, en outre, ceux qu'on obtient à partir d'acides aliphatiques ayant 4 à 11 atomes de carbone qui se forment, à côté des acides gras dits pour savon, comme produit secondaire lors de l'oxydation de paraffine, ou de fractions desdits acides, par transformation en nitriles et hydrogénation catalytique des nitriles. En outre, on peut transformer les acides aliphatiques précités comportant 4 à 11 atomes de carbone, suivant des méthodes connues, en des cétones et hydrogéner ces dernières par voie catalytique, en présence d'ammoniaque ou d'amines primaires, de manière à obtenir des mélanges d'amines primaires et/ou secondaires.

Les sulfamides ainsi obtenues constituent, selon le choix des matières premières utilisées pour leur préparation, des huiles ou des cires inodores, incolores à jaunâtres, fluides à visqueuses et qui sont tout à fait à l'épreuve de l'air et de la lumière. Elles peuvent trouver application pour les buts les plus différents, à titre de matières grasses et lubrifiantes dans l'industrie textile, l'industrie des cuirs, l'industrie papetière, l'industrie des laques ou l'industrie mécanique. Dans l'industrie textile, on peut utiliser ces produits comme huiles pour bobines et comme agents d'huilage ou d'ensimage afin d'augmenter l'aptitude au glissement de matières textiles telles que la laine, le coton ou des mélanges de ces matières avec des matières fibreuses artificielles, destinées à la fabrication de fil de laine cardée ou de fil peigné. Les produits précités se montrent particulièrement appropriés pour huiler des produits en

schappe artificielle, spécialement par le fait qu'ils forment facilement des émulsions. En dehors du fait qu'ils favorisent le glissement, les produits possèdent la propriété d'être facilement enlevés par lavage, de sorte qu'on peut les éliminer complètement de la matière textile. Les sulfamides conviennent, en plus, à la fabrication d'apprêts, à l'avivage et comme agents d'imprégnation.

Il y a un avantage particulier à utiliser ces produits dans l'industrie des cuirs comme produits de nourriture. Ils se prêtent à la mise en huile de cuirs, soit tels quels, soit sous forme d'émulsions. Les produits précités conviennent également aux cuirs obtenus par tannage minéral, par exemple le tannage au chrome, et ils fournissent un cuir plein, également nourri et offrant un toucher doux. Les produits sont également vite absorbés par des cuirs tannés à l'aide de matières tannantes végétales ou artificielles; en ce cas aussi, on obtient des cuirs présentant des propriétés améliorées.

En outre, les sulfamides constituent de bonnes matières lubrifiantes pour des appareils et des machines dans l'industrie mécanique pour rendre glissantes des surfaces de friction en métal ou en d'autres substances artificielles ou naturelles et comme graisse pour le perçage dans la mécanique de précision, etc.

Les produits peuvent trouver application tels quels ou en mélange avec d'autres substances ayant le caractère d'huiles, de graisses ou de cires et il y a avantage à se servir comme matières à huiler, matières grasses, matières lubrifiantes et matières arguant le glissement, de préparations qui contiennent les sulfamides précitées.

On peut utiliser sous forme d'émulsions les composés qui ne sont pas solubles dans l'eau tels quels. Comme émulsifiant, on fait appel, par exemple, au savon, à l'huile pour rouge ture, aux produits de condensation d'acide gras obtenus par réaction de chlorures d'acides gras avec des acides hydroxy- ou aminoalcoyle-sulfoniques, ou hydroxy- ou aminoalcoyle-carboxyliques, aux sulfonates d'alcools aliphatiques et à des produits émulsifiants particulièrement solubles dans l'huile et qu'on obtient en traitant des

acides aliphatiques, des alcools aliphatiques ou des alcoylphénols par l'oxyde d'éthylène.

*Exemple 1.* — On transforme par hydrogénation un mélange d'hydrocarbures, dont le point d'ébullition est compris entre 250 et 350° et qu'on a obtenu par fractionnement d'un pétrole d'origine pensylvanienne, en un mélange d'hydrocarbures entièrement saturés. Ensuite, on soumet le mélange d'hydrocarbures ainsi obtenu à l'action simultanée d'anhydride sulfurique et de chlore jusqu'à obtention d'un degré de sulfochloruration d'environ 50 %; on transforme alors le produit obtenu, au moyen de diméthylamine, en un mélange de diméthylamides d'acide sulfonique contenant encore à peu près 50 % d'hydrocarbures inaltérés. On additionne, en remuant, 100 parties en poids du produit ainsi obtenu de 5 parties en poids d'une solution aqueuse à 30 % d'un produit obtenu par l'action de 5 molécules d'oxyde d'éthylène sur 1 molécule d'isooctylphénol. La pâte épaisse est amenée au moyen d'eau à une concentration de 33 % et elle sert au traitement de la laine en bourre afin d'augmenter sa faculté de glissement. La matière ainsi huilée ou ensimée offre un toucher doux et lisse, elle se laisse traiter sur la machine à carder et sur les machines à filer d'une manière irréprochable.

*Exemple 2.* — On prépare un produit d'huilage ou d'ensimage de la manière suivante :

A. On transforme en un mélange de sulfochlorures un mélange d'hydrocarbures obtenu par hydrogénation catalytique des oxydes du carbone, à la pression normale ou à une pression modérément élevée et qui contient des hydrocarbures à 10-14 atomes de carbone dont le point d'ébullition est compris entre 200 et 350°, au moyen de chlore et d'anhydride sulfurique. Ces sulfochlorures sont transformés, à l'aide d'ammoniaque, en un mélange de sulfamides;

B. On fait réagir un mélange d'hydrocarbures du genre précité avec une quantité de chlore et d'anhydride sulfurique telle que 50 % seulement des hydrocarbures sont transformés en des sulfochlorures. Après réaction avec l'ammoniaque, on débarrasse le mélange de sulfamides obtenu par extrac-

tion au méthanol des hydrocarbures inaltérés.

On mélange 13 parties en poids d'un mélange de sulfamides obtenu de la manière indiquée sous A, avec 10 parties en poids d'un mélange de sulfamides préparé comme indiqué sous B et 20 parties en poids d'oléate de triéthanolamine, puis on amène le mélange, au moyen d'eau, à 100 parties en poids. Dans 1 partie en poids du produit pour huilage ainsi obtenu, on introduit 9 parties en poids d'eau. Au moyen de ce mélange, on huile 100 parties en poids de schappe artificielle. Après traitement sur des machines à carder, la matière huilée qui offre un toucher doux et lisse, se laisse filer d'une manière irréprochable.

Au lieu du mélange de sulfamides préparé comme indiqué sous B, on peut aussi utiliser un mélange de sulfanilides préparé d'une manière similaire au moyen d'aniline.

*Exemple 3.* — De la manière indiquée dans l'exemple 2, on transforme en un mélange de sulfochlorures un mélange d'hydrocarbures obtenu par hydrogénation catalytique des oxydes du carbone et qui comporte des hydrocarbures à 10-14 atomes de carbone dont le point d'ébullition est compris entre 200 et 350°. Le mélange de sulfochlorures est transformé par réaction avec de la monoéthanolamine en un mélange d'éthanolamides d'acide sulfonique. On effiloche 1.000 parties en poids de déchets de laine, traités par une solution de 20 parties en poids des éthanolamides précitées et de 5 parties en poids de glycérine dans 100 parties en poids d'eau. Le bon pouvoir de glissement que le traitement précité confère à la laine facilite beaucoup le détachement des fibres malgré la cohésion fibreuse et l'on parvient à une augmentation de la qualité et à une conservation de la stabilité de la fibre.

*Exemple 4.* — On transforme de l'huile de paraffine, au moyen de chlore et d'anhydride sulfureux, en un mélange de sulfochlorures, ensuite on fait réagir ce mélange avec de l'ammoniaque et on sépare le mélange d'amides, par un traitement au méthanol, des hydrocarbures inaltérés. On

traite du peigné à la lisseuse par 30 grammes par litre d'un mélange en parties égales du mélange de sulfamides et d'éther pentaglycolique de l'isoctylphénol, onessore la matière et on la file à la machine pour filature, de la manière usuelle, de manière à obtenir des fils.

*Exemple 5.* — On teint 100 parties en poids de cuir de veau tanné au chrome au moyen d'une partie en poids d'un colorant substantif et on le foulonne pendant une heure dans le même bain, ou dans un nouveau bain, avec 3 parties en poids d'un mélange de sulfamides émulsionné dans l'eau qu'on a préparé comme il est indiqué sous A de l'exemple 2. Le cuir absorbe bien le produit et il offre, après séchage, un toucher plein et doux.

*Exemple 6.* — Après tannage, on applique sur le côté fleur de cuir de vache tanné au végétal, un mélange en parties égales d'huile de poisson et d'un mélange de sulfamides préparé comme il est indiqué dans l'exemple 1 en utilisant de l'ammoniaque au lieu de diméthylamine. Les cuirs sèchent en prenant une nuance claire et une couleur égale.

*Exemple 7.* — De la manière décrite dans l'exemple 4, on nourrit après le tannage des vachettes tannées au végétal avec 2 pour cent d'une sulfamide dérivée de paraffine. Environ une demi-heure après, on y ajoute 3 pour cent d'un tannin synthétique. Les cuirs absorbent le produit de nourriture presque complètement et ils sèchent en prenant une nuance très claire.

*Exemple 8.* — De la manière usuelle, on traite des cuirs de chevreaux mégis pour ganterie par de l'acétate de chrome et on les nourrit ensuite avec 6 pour cent (calculé sur le cuir sec) du mélange de sulfamides dont on s'est servi dans l'exemple 6. Les cuirs sèchent en prenant un toucher doux et ils sont susceptibles d'être facilement purgés de nouveau pour la teinture subséquente à la brosse ou au tonneau.

*Exemple 9.* — On nourrit des cuirs tannés au tannage semi-chrome pendant une heure à 45° avec 100 pour cent de liquide contenant 1 pour cent d'huile de poisson sulfonée et 3 pour cent d'une dihydroxyéthyle-sulfamide dérivée de paraffine et ob-

tenue par traitement d'huile de paraffine avec de l'acide sulfureux et du chlore et réaction du mélange de sulfochlorures ainsi obtenu avec la dihydroxyéthylamine.

5 La graisse est absorbée par le cuir à peu près complètement et d'une manière très égale.

Exemple 10. — Comme matière lubrifiante pour machines convient un mélange de sulfonamides qui s'obtient de la manière suivante : on transforme de la manière indiquée ci-dessus un mélange d'hydrocarbures obtenu par hydrogénation catalytique des oxydes de carbone et qui 15 comporte des hydrocarbures avec 12-14 atomes de carbone dont le point d'ébullition est compris entre 300 et 350°, en un mélange de sulfochlorures contenant encore environ 35 pour cent d'hydrocarbures inaltérés. A l'aide d'ammoniaque, on transforme ce mélange de sulfochlorures en un mélange de sulfamides. On débarrasse complètement le produit brut, soit par extraction avec des alcools à poids moléculaire 20 élevé, soit par des lavages répétés à l'eau, du chlorure d'ammonium et des autres composés facilement solubles dans l'eau, et on le sèche. On obtient une huile d'une nuance faiblement jaune dont le point d'in-

flammation est élevé, dont l'indice d'acide est nul et qui n'a aucune tendance à se résinifier.

RÉSUMÉ :

1° Procédé permettant d'huiler, nourrir et lubrifier des matières et de les rendre 35 glissantes, procédé qui consiste à traiter les matières en question par des amides d'acides sulfoniques préparées en faisant réagir de l'ammoniaque, des amines primaires ou secondaires avec des sulfo-halogénures 40 qu'on a obtenu par réaction d'halogène et d'anhydride sulfureux sur des hydrocarbures aliphatiques saturés, halogénés ou non.

2° A titre de produits industriels nouveaux : 45

a. Les préparations qui consistent en ou qui comportent les sulfamides spécifiées sous 1°;

b. En matières traitées par les prépara- 50 tions spécifiées sous a et leur application dans l'industrie.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE  
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :  
J. CASANOVA.