

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 5.

N° 868.102



3/62

Procédé de fabrication de cires, résines, matières artificielles, solvants et ramollissants.

Société dite : RUERCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 14 décembre 1940, à 10<sup>h</sup> 41<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 15 septembre 1941. — Publié le 18 décembre 1941.

(4 demandes de brevets déposées en Allemagne le 17 janvier 1940. — Déclaration du déposant.)

Le groupe des cires, résines, matières artificielles (factices), solvants et ramollissants embrasse essentiellement les acides gras, alcools, aldéhydes, cétones et acides carboniques de poids moléculaire relativement élevé et leurs dérivés, comme par exemple les esters et éthers dans toutes les combinaisons imprévisibles des produits de condensation et de polymérisation possibles. Pour autant que les matières de ce genre (ou les constituants initiaux nécessaires pour leur fabrication) proviennent de sources naturelles, en particulier des produits des échanges du règne animal ou du règne végétal, elles ont l'inconvénient de toujours contenir aussi des albuminoïdes, glucosides ferments ou autres éléments constitutifs secondaires indésirables, de constitution et de mode d'action inconnus.

Les matières comprises sous l'appellation de « cires » consistant par exemple en des esters d'acides gras monobasiques de poids moléculaire élevé et d'alcools de poids moléculaire élevé ne faisant pas partie de la série de la glycérine, principalement d'alcools monovalents. En plus de ces esters et de certaines portions d'alcool libres et d'acide libre, elles contiennent encore des glycérides, qui sont sujets à se décomposer sous l'action

de la lumière et de la chaleur. Des remarques analogues s'appliquent aux résines, ramollissants et solvants naturels.

Étant donné que les impuretés existantes provoquent souvent, même lorsqu'elles ne sont présentes que sous forme de traces, des décompositions indésirables, cette présence diminue la qualité et la longévité des produits finals fabriqués à partir des matières premières naturelles. Il est sans doute possible, en ayant recours à des procédés d'épuration incommodes et compliqués, d'éliminer les éléments constitutifs secondaires non désirés, mais il en découle des pertes si élevées que ces façons d'opérer sont pratiquement irréalisables du point de vue économique.

Indépendamment des impuretés non désirées, les matières premières naturelles servant à la fabrication des cires, résines factices, solvants et ramollissants ont l'inconvénient, d'une part, qu'on ne peut s'en procurer qu'en quantités limitées et, d'autre part, que l'uniformité de leur composition et de leur constitution ne peut pas constamment être assurée. C'est pourquoi on s'efforce depuis de longues années de fabriquer les matières en question par des moyens artificiels.

Prix du fascicule : 10 francs.

Deux facteurs fondamentaux font obstacle à la fabrication synthétique des cires, résines et matières analogues.

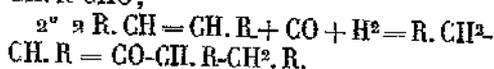
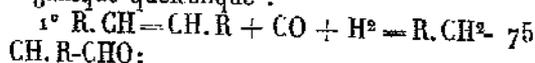
En premier lieu, les matières initiales 5 directement nécessaires, telles que, par exemple, les alcools aldéhydes ou cétones de poids moléculaire élevé, ne peuvent être obtenus que difficilement. Dans l'état actuel de la technique, ces matières ne sont obtenues dans la plupart des cas que par le traitement ou la décomposition de produits naturels appropriés. Ce moyen ne permet pas d'éviter les inconvénients inhérents aux produits naturels.

10 A l'effet de créer une base abondante de matières premières dont on puisse disposer d'une manière illimitée, on a aussi déjà essayé de préparer artificiellement les composés oxygénés de poids moléculaire élevé dont on a besoin pour la synthèse (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboniques). Par exemple, si, dans la fabrication des cires, on part de produits intermédiaires obtenus synthétiquement d'une manière laborieuse par 20 les moyens couramment appliqués jusqu'à ce jour, par exemple, en condensant des acides gras de poids moléculaire élevé avec des alcools de poids moléculaire élevé préparés d'une manière correspondante, on fait cette constatation fâcheuse que les produits de condensation de ce genre ne possèdent pas les bonnes propriétés des produits naturels. On s'est heurté à la même difficulté dans la fabrication des résines et pseudo-résines 30 préparées synthétiquement à partir d'alcools, acides et esters résiniques artificiels. De même on a constaté dans le domaine des solvants et ramollissants que les produits synthétiques ne donnent pas toujours satisfaction. Il en est de même pour les factices.

40 La raison pour laquelle ces propriétés des produits de synthèse mentionnés ne sont pas favorables réside dans le fait que les composés intermédiaires artificiels, par exemple les alcools de poids moléculaire élevé dont on se sert ne possèdent pas de ramifications moléculaires appréciables. C'est seulement lorsque l'on dispose, pour la synthèse, de matières initiales amplement ramifiées qu'il est possible d'obtenir des produits ayant une grande analogie avec les matières naturelles correspondantes. Il est toutefois impossible, par les

méthodes appliquées jusqu'à ce jour, de fabriquer sur une échelle industrielle des produits intermédiaires suffisamment ramifiés. 55

On a découvert que des composés oxygénés d'hydrocarbures, convenant particulièrement bien comme matière première ou initiale pour la fabrication de cires, résines, factices, solvants et ramollissants, sont obtenus en faisant réagir catalytiquement des mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, à une température appropriée et sous une pression élevée, sur des composés d'hydrocarbures doubles ou triples. En présence de liaisons 60 entre environ 50°-200° et 50-150 atmosphères de pression absolue à des catalyseurs métalliques, par exemple ceux du 8<sup>e</sup> groupe du système périodique, avec un rendement remarquable, selon les équations suivantes, dans lesquelles R est un reste de composé organique quelconque :



Essentiellement, ceci donne des aldéhydes et des cétones. Par une réduction catalytique 80 subséquente, qui peut par exemple être réalisée sous une pression élevée et en appliquant comme catalyseurs Fe, Ni ou Co activés par Th<sup>2</sup>O, MgO ou Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, on en obtient facilement les alcools correspondants. 85 En adoptant des conditions de travail appropriées, on peut, avec un excès d'hydrogène, parvenir aussi directement aux alcools, en un seul échelon. Les aldéhydes et cétones résultant de la fixation du gaz à l'eau peuvent aussi être facilement converties en acides 90 carboniques par des procédés d'oxydation par eux-mêmes connus.

Dans les fixations de gaz à l'eau et réductions ou oxydations de ce genre, toutes les 95 ramifications contenues dans la molécule subsistent. Au surplus, de nouvelles ramifications sont encore créées parce que l'oxyde de carbone existe dans la molécule non pas en bout mais principalement dans une chaîne 100 latérale.

Comme matière initiale oléfinique pour les réactions ci-dessus on peut, avec un avantage particulier, utiliser les produits de l'hydro-

génération de l'oxyde de carbone. On dispose de ces produits en abondance à partir de mélanges de gaz à l'eau qu'on peut obtenir partout facilement. L'huile Diesel à haute teneur en oléfine qu'on obtient ainsi contient par exemple plus de 60 % de composés isos avec chaîne fortement ramifiée constitue une matière de base se prêtant tout particulièrement à la synthèse des matières naturelles mentionnées.

Par une condensation répétée de liaisons d'hydrocarbures non saturées, en particulier oléfiniques, on peut, en procédant par échelons, engendrer toutes les grandeurs moléculaires. À cet effet, on hydrogène d'abord complètement les liaisons oxygénées résultant de la fixation du gaz à l'eau, on les convertit ensuite en oléfines par déshydrogénation et l'on fixe de nouveau du gaz à l'eau à ces oléfines contenant dans la molécule un atome de carbone supplémentaire. Par des réactions catalytiques qu'il est très facile de réaliser dans la technique, on obtient de cette manière, avec un bon rendement, toutes les combinaisons oxygénées entrant en ligne de compte (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboniques), de sorte qu'on a sans difficulté à sa disposition les produits intermédiaires à caractère moléculaire fortement ramifié dont on a besoin dans chaque cas particulier, pour la condensation des résines et des factices. Par ce moyen, on peut par exemple se procurer facilement en toutes quantités désirées l'alcool propylique normal et l'alcool butylique iso qu'on ne pouvait jusqu'ici obtenir que difficilement. On obtient d'une manière analogue les alcools, aldéhydes, cétones et acides carboniques correspondants, jusqu'aux poids moléculaires les plus élevés qu'il soit possible d'obtenir dans la pratique.

À l'aide des matières initiales obtenues de la manière susmentionnée, la fabrication (condensation) des cires, résines, factices, solvants et ramollissants proprement dits s'effectue beaucoup plus facilement que par le traitement de matières premières naturelles ou celui de matières obtenues artificiellement de quelque autre manière.

Pour obtenir des cires d'excellente qualité, utilisables par exemple comme masse à cylindres, liant d'encre, agents d'imprégnation,

apprêts, encaustiques et bases d'onguents et baumes, on condense des quantités, par exemple équimoléculaires, d'un acide carbonique obtenu de la manière précédemment décrite, contenant par exemple 16 atomes de carbone dans la molécule, avec un alcool contenant 14 atomes de carbone. En chauffant suffisamment et en malaxant convenablement, la réaction s'effectue régulièrement. Le produit final résultant possède de meilleures propriétés que la cire d'abeille, par exemple.

Pour fabriquer des dérivés oxygénés d'hydrocarbures aliphatiques utilisables comme solvants, on fait en sorte, par le choix de conditions appropriées dans la réaction, que des alcools (et à partir de ceux-ci des éthers), soient obtenus directement ou que les composés oxygénés obtenus soient ensuite convertis en alcools par réduction. Dans le premier cas, on traite par exemple des oléfines contenant un atome de carbone de moins que les alcools visés, ou bien l'on traite par de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, des mélanges correspondants à des températures plus élevées que celles nécessaires pour la production de composés oxygénés, par exemple au-dessus de 150° sous une pression d'environ 100 atmosphères, en présence des catalyseurs qui contiennent Fe, Ni ou Co à titre de substance active ou des oxydes de thorium, de magnésium ou d'aluminium à titre d'additions activantes et qui sont susceptibles d'être appliqués sur des supports tels que le kieselguhr.

Pour fabriquer des solvants à base d'ester, on fait subir au mélange d'alcool obtenu une oxydation réalisée dans des conditions modérées et telles qu'une partie seulement de l'alcool soit convertie en acides, puis on estérifie le mélange d'une manière connue, le cas échéant après en avoir d'abord isolé l'acide gras libre. La production de l'acide gras nécessaire pour engendrer l'ester peut encore être réalisée séparément de celle de l'alcool par l'oxydation modérée directe d'un mélange de produits de réaction obtenus à partie d'oléfine ou de mélanges de gaz oléfiniques, réalisée par le traitement catalytique dudit mélange par du gaz à l'eau sous des pressions élevées et entre environ 50° et 200°.

On obtient de cette manière des solvants et ramollissants particulièrement intéressants par la condensation d'acides carboniques à plus de 10 atomes de carbone et d'alcools à plus de 8 atomes de carbone en vue de la production des esters correspondants.

## RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication de cires, résines, factices, solvants et ramollissants intéressants, caractérisé par le fait qu'on utilise à titre de matière initiale des composés oxygénés qu'on obtient en fixant catalytiquement des mélanges de gaz contenant de l'oxyde de carbone

et de l'hydrogène à des composés d'hydrocarbures contenant des liaisons doubles ou triples de carbone, en particulier des hydrocarbures non saturés ou des mélanges d'hydrocarbures non saturés, ou qui peuvent en être dérivés par des opérations d'oxydation, de réduction, de condensation ou de polymérisation subséquentes.

Société dite :  
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :  
SIMONOT ET BISTY.