

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DES COMMUNICATIONS.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 884.257

484

Solvants, agents de gonflement, agents de gélatinisation et plastifiants.

Société dite : DEUTSCHE HYDRIERWERKE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 16 juillet 1942, à 16^h 40^m, à Paris.

Délivré le 19 avril 1943. — Publié le 9 août 1943.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 16 juillet 1941. — Déclaration du déposant.)

Dans l'oxydation des hydrocarbures de la paraffine, des cires et d'autres composés non aromatiques au moyen d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène, il passe à la distillation non seulement des produits acides dont les fractions volatiles sont principalement des acides carboxyliques inférieurs, en majeure partie solubles dans l'eau, mais aussi des substances neutres se composant d'hydrocarbures ayant une teneur variable en alcools, cétones, aldéhydes et éthers-sels. Ces matières constituent un sous-produit encombrant dans la fabrication des produits d'oxydation acides de la série de la paraffine, en particulier des acides gras à poids moléculaire élevé, et augmentent le coût de fabrication de ceux-ci; jusqu'à ce jour, on ne leur avait pas trouvé d'application industrielle satisfaisante.

Or, la société demanderesse a trouvé que les produits neutres passant à la distillation avec le gaz d'oxydation lorsqu'on traite par de l'oxygène ou par des gaz contenant de l'oxygène les hydrocarbures de la paraffine, les cires et d'autres composés non aromatiques sont, avec avantage, utilisables après élimination des produits acides par lavage avec de l'eau ou des lessives alcalines, comme solvants, agents de gonflement, agents de gélatinisation et plastifiants pour

les matières grasses, les dérivés cellulodiques, en particulier les éthers-sels cellulodiques, les résines naturelles ou artificielles, les produits artificiels et les autres composés polymères à poids moléculaire élevé. Ces produits de dégradation neutres ont une gamme de points d'ébullition s'étendant environ de 100 à 300° et sont constitués par un mélange d'hydrocarbures, d'alcools, de cétones, d'aldéhydes et d'éthers-sels. A l'état distillé, ils se présentent comme des liquides stables à l'air et à la lumière et qui, en raison de leur remarquable pouvoir dissolvant, sont en mesure d'amener simultanément en solution plusieurs corps propres à former des pellicules et de les maintenir ainsi même si l'on ajoute d'autres solvants. En outre, ils possèdent un extraordinaire pouvoir de répartition ou de subdivision à l'égard des charges ou des colorants à ajouter aux laques, matières plastiques ou substances artificielles préparées à partir de corps propres à former des pellicules; leur pouvoir solvant à l'égard des siccatifs tels que le naphthénate de cobalt est remarquable, de sorte qu'ils se prêtent à la fabrication d'extraits siccatifs. On peut s'en servir tels quels ou après hydrogénation effectuée de la manière usuelle et les utiliser aussi bien seuls qu'en mélange avec d'autres agents connus

Prix du fascicule : 13 francs.

destinés aux mêmes fins. On retire un avantage spécial de l'application de ces produits de réaction neutres lorsque, en considération de leur teneur en alcools, on les estérifie de la manière connue. Dans ce cas, il est particulièrement recommandé d'opérer au préalable une hydrogénation des matières premières car les aldéhydes et cétones présentes se trouvent ainsi transformées en alcools qui, avec les fractions alcooliques initiales, donnent un mélange d'éthers-sels, ce qui, industriellement, est fort précieux.

Les produits considérés sont utilisables comme solvants, agents de gonflement, agents de gélatinisation et plastifiants par exemple pour les nitrocelluloses, les composés polyvinyliques, les résines d'alkydes, les résines naturelles, le caoutchouc artificiel ou naturel, les produits de condensation d'alumine et les matières grasses polymérisées.

Exemple 1. — On dissout 12 parties en poids de nitrocellulose à faible viscosité dans un mélange de solvants composé de 80 parties en poids d'acétate de butyle à 100 %, 5 parties en poids de butanol et 20 parties en poids de xylène; on mélange le tout avec une solution de 13 parties en poids de résine d'alkyde dans 20 parties en poids d'un mélange de solvants présentant les caractéristiques suivantes : il bout à 170-250°, il a été obtenu par oxydation de la fraction à haut point d'ébullition qui se présente lors de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone par le procédé Fischer-Tropsch et il possède un indice d'acide de 0,9, un indice de saponification de 5, un indice d'hydroxyle de 145 et un indice de CO égal à 80. La laque obtenue s'étend très bien et, après séchage, elle laisse une pellicule lisse et brillante.

Exemple 2. — Si l'on soumet à une hydrogénation le mélange défini dans l'exemple 1, provenant de l'oxydation de la paraffine, les indices d'acide, de saponification et de CO disparaissent tandis que l'indice d'hydroxyle s'élève à 198. Par estérification de ce produit au moyen d'acide thiodiglycolique, on obtient un liquide teinté en jaune d'or et bouillant de 180 à 220° sous une pression de 1,5 mm. de mercure: si on le mélange dans une machine mélangeuse avec une quantité triple de chlorure poly-

vinylique et si on le lamine à 160° entre des cylindres chauds, on obtient une peau qui, après fragmentation, convient remarquablement bien à la formation de gaines de câbles.

Exemple 3. — On part d'un produit de distillation neutre-provenant de l'oxydation d'hydrocarbures paraffiniques à poids moléculaire élevé et présentant un indice d'acide de 0,6, un indice de saponification de 5, un indice d'hydroxyle de 152 et un indice de CO de 88. On l'estérifie de la manière connue au moyen d'acide méthyle-adipique. On obtient ainsi un liquide jaune d'or, bouillant entre 140 et 230° sous une pression de 1 mm. de mercure. Si on l'incorpore, à raison de 10 %, à du caoutchouc synthétique (produit de copolymérisation de 1,3-butadiène et de styrène) avec addition de 50 % de noir de fumée, 5 % de blanc de zinc, 2 % d'acide stéarique, 1 % de soufre et 1 % d'accélérateur de vulcanisation, les pourcentages étant rapportés au caoutchouc, on obtient, après 10 minutes de laminage, un mélange homogène fournissant un produit vulcanisé très élastique.

Exemple 4. — A une solution de 10 parties en poids de nitro-cellulose (viscosité moyenne) dans 5 parties en poids d'alcool brut, 35 parties en poids d'acétate de butyle (à 100 %), 5 parties en poids de butanol, 12 parties en poids de toluène et 13 parties en poids de xylène, on ajoute 30 parties en poids des éthers-sels préparés par l'estérification du produit de distillation neutre bouillant à 170-300° (indice d'acide 2,4, indice de saponification 12, indice d'hydroxyle 164 et indice de CO 71) et provenant de l'oxydation d'hydrocarbures paraffiniques lourds, au moyen d'un mélange d'acides gras possédant 7 à 9 atomes de carbone, ces éthers-sels formant un liquide huileux, de couleur jaune d'or et bouillant à 145-205° sous une pression de 5 mm. de mercure. On obtient une laque qui, après séchage, laisse une pellicule très élastique et résistant très bien à l'eau.

Exemple 5. — On chauffe 100 parties en 100 poids d'une résine glycéro-phthalique renfermant 50 % d'huile de lin avec 50 parties en poids de standolie d'huile de bois jusqu'à ce que le mélange soit devenu homo-

gène. On dilue ensuite la laque concentrée ainsi obtenue avec un mélange de 50 parties en poids d'essence de pétrole rectifiée et 25 parties en poids du produit neutre de distillation provenant de l'oxydation de la paraffine.

On obtient une laque qui, par séchage à environ 120°, laisse une pellicule très lisse et brillante.

RÉSUMÉ :

1° Solvants, agents de gonflement, agents de gélatinisation et plastifiants pour les matières grasses, les dérivés cellulosiques notamment la nitrocellulose, les résines naturelles ou artificielles, les produits artificiels et d'autres composés fortement polymérisés, constitués par des mélanges des produits de

réaction neutres, ou de leurs dérivés hydrogénés, qui bouillent entre 100 et 300° et qui passent à la distillation lors de l'oxydation des hydrocarbures de la paraffine, des cires ou autres composés non aromatiques à poids moléculaire élevé, avec de l'oxygène ou des gaz contenant de l'oxygène.;

2° Solvants, agents de gonflement, agents de gélatinisation et plastifiants constitués par les produits d'estérification des produits de réaction neutres spécifiés sous 1°.

Société dite :

DEUTSCHE HYDRIERWERKE
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMBERGOLD jeune).