

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 décembre 2013 (05.12.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/178930 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C01B 17/02 (2006.01) C09K 5/12 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051180
- (22) Date de dépôt international :
28 mai 2013 (28.05.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1255140 1 juin 2012 (01.06.2012) FR
- (71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeur : SCHMITT, Paul Guillaume; 4 Rue Henri Rozier, F-64230 Lescar (FR).
- (74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; ARKEMA France (DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises (règle 48.2.h)



WO 2013/178930 A1

(54) Title : LOW-VISCOSITY LIQUID SULPHUR

(54) Titre : SOUFRE LIQUIDE DE FAIBLE VISCOSITÉ

(57) Abstract : The invention relates to the use of at least one compound of formula (1): R-S n -R'(1) wherein R and R' are each a hydrocarbonated radical containing between 1 and 12 carbon atoms and n is a whole number between 1 and 8, for maintaining the viscosity of liquid sulfur at a value lower than 60000m Pa.s, preferably lower than 30000m Pa.s, especially preferably lower than 10000m Pa.s. The invention also relates to the method for preparing low-viscosity liquid sulfur, and to the liquid sulfur compositions comprising at least one compound of formula (1).

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'au moins un composé de formule (1): R-Sn-R' dans laquelle R et R' représentent chacun un radical hydrocarboné contenant de 1 à 12 atomes de carbone et n un entier entre 1 et 8, pour maintenir la viscosité du soufre liquide à une valeur inférieure à 60000 mPa.s, de préférence inférieure à 30000 mPa.s, de préférence encore inférieure à 10000 mPa.s. La présente invention concerne également le procédé de préparation de soufre liquide de faible viscosité, ainsi que les compositions de soufre liquide de faible viscosité comprenant au moins un composé de formule (1).

SOUFRE LIQUIDE DE FAIBLE VISCOSITÉ

5 [0001] La présente invention concerne le domaine du soufre, et en particulier celui du soufre liquide, c'est-à-dire à l'état fondu. Plus particulièrement l'invention concerne un additif permettant de réduire la viscosité du soufre à l'état fondu, et les compositions de faible viscosité à base de soufre liquide comprenant un tel additif, ainsi que l'utilisation desdites compositions.

10 [0002] Le soufre est aujourd'hui très largement et couramment utilisé dans de très nombreux domaines de l'industrie, notamment de l'industrie chimique en tant que réactif de synthèse pour la préparation de divers composés chimiques, tels que par exemple, et à titre non limitatif acide sulfurique (H_2SO_4), anhydride sulfureux (SO_2), oléums (SO_3), disulfure de carbone (CS_2), sulfites ou sulfates pour l'industrie papetière, pentasulfure de phosphore comme agent de
15 lubrification, mais aussi en tant que tel (soufre) pour la vulcanisation des pneus, soufre formulé en agriculture, polymères de soufre pour les ciments et bétons, ainsi que soufre en tant que fluide de transfert ou de stockage de chaleur, notamment pour centrales électriques (thermiques ou nucléaires), pour panneaux solaires (cf. par exemple US 2011/0259552), et autres.

20 [0003] Le soufre, n° atomique 16 dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev, est un solide à température ambiante, liquide à partir de 115°C (point de fusion) jusqu'à 444°C, température à laquelle il devient gazeux (point d'ébullition).

25 [0004] Dans la plupart des applications industrielles citées précédemment, il est très souvent nécessaire de stocker, transporter, utiliser ou encore faire réagir le soufre à l'état liquide. Or, un des inconvénients majeurs du soufre liquide est que, lorsque la température augmente, sa viscosité augmente considérablement pour atteindre un maximum vers 180°C – 200°C, puis diminue à nouveau progressivement vers les plus hautes températures (400°C).

30 [0005] Plus précisément, la viscosité du soufre est inférieure à 10 mPa.s vers 130°C, augmente brutalement à partir de 150°C – 160°C atteint environ 100000 mPa.s vers 200°C, pour redescendre vers quelques dizaines de mPa.s à des températures de 300°C et au-delà.

[0006] Cette viscosité très importante du soufre, notamment entre environ 150°C et environ 300°C, pose des problèmes majeurs à tous les niveaux des procédés industriels qui mettent en œuvre cet élément liquide, ne serait-ce qu'au niveau des unités réactionnelles, mais aussi au niveau logistique, pour le stockage, le transport et le transfert du soufre dans les différentes lignes d'approvisionnement, conduites, tubulures, vannes, pompes, et autres éléments dans lesquels le soufre doit circuler.

[0007] Outre cette importante viscosité, aux températures précitées, un autre inconvénient du soufre liquide est que sa viscosité varie grandement et de manière non linéaire en fonction de la température. Il est donc nécessaire de contrôler finement la température du soufre liquide afin d'éviter des grandes variations de viscosité, notamment dans la gamme de température allant de 150°C à 300°C, et ne pas perturber les installations industrielles mettant en œuvre du soufre liquide.

[0008] Pour palier ces inconvénients liés à la viscosité, il n'existe dans l'art antérieur que peu de solutions. Celle qui semble la plus adaptée a été présentée par Rocco Fanelli (« Industrial and Engineering Chemistry », vol. 38(1), janvier 1946, pages 39-43) qui propose l'ajout d'halogènes, de sulfure d'hydrogène sulfuré ou de persulfure d'hydrogène, dans le soufre liquide pour obtenir une viscosité constante à des températures supérieures à 160°C.

[0009] Beaucoup plus récemment, la demande de brevet US 2011/0259552 indique également que l'ajout de sulfure d'hydrogène permet de diminuer significativement la viscosité du soufre liquide. Il est en outre indiqué dans ce document que l'H₂S peut-être généré *in situ* par exemple par NaHS.

[0010] Ainsi, depuis 1946 jusqu'à aujourd'hui, il ne paraît pas exister d'alternative à l'ajout d'hydrogène sulfuré dans le soufre liquide pour en diminuer sa viscosité. Or, les dangers liés à l'utilisation du sulfure d'hydrogène sont bien connus, et il serait tout à fait intéressant de pouvoir éviter l'utilisation de ce gaz très toxique. En outre, les sulfanes tels que décrits à la colonne 1 page 2 de la demande US 2011/0259552 sont connus pour être instables et libérer du sulfure d'hydrogène H₂S.

[0011] La demande WO2011/131610 divulgue un fluide de transfert de chaleur comprenant du soufre et au moins un dérivé organo-halogéné qui permet de

réduire la viscosité du soufre porté à une température de 120°C à 400°C. Ce dérivé halogéné peut être utilisé seul ou en mélange avec d'autres additifs, par exemple des polysulfures de formule $R_1S_xR_2$, où x prend les valeurs 2 à 8, et R_1 et R_2 sont des résidus d'alkyle comportant de 2 à 18 atomes de carbone et en particulier de 9 à 12 atomes de carbone. La solution apportée par cette demande au problème de la viscosité du soufre liquide met obligatoirement en œuvre un ou plusieurs composés halogénés qui sont souvent toxiques et peuvent générer des problèmes de corrosion importants des installations, en particulier aux températures considérées.

[0012] Ainsi, un premier objectif de la présente invention consiste à proposer un moyen simple et efficace pour maintenir le soufre liquide à une viscosité convenable pour les utilisations auxquelles il est destiné, voire permettant d'obtenir une viscosité du soufre liquide au moins égale ou mieux encore inférieure à celle observée, à température équivalente, pour du soufre liquide additionné de sulfure d'hydrogène.

[0013] Selon un autre objectif, la présente invention consiste à proposer un additif permettant de maintenir la viscosité du soufre liquide à des valeurs inférieures à 60000 mPa.s, de préférence inférieures à 30000 mPa.s, de préférence encore inférieures à 10000 mPa.s, ou encore inférieures à 5000 mPa.s, ledit additif ne présentant pas les inconvénients liés à la toxicité, aux risques de corrosion, aux difficultés de manipulation et autres, rencontrés avec les additifs connus de l'art antérieur.

[0014] Préférentiellement, et selon encore un autre objectif, la présente invention consiste à proposer un additif permettant de maintenir la viscosité du soufre liquide à des valeurs inférieures à 5000 mPa.s, de préférence inférieures à 3000 mPa.s, de préférence encore inférieures à 2000 mPa.s, ou encore inférieures à 1000 mPa.s, voire inférieures à 500 mPa.s, ledit additif ne présentant pas les inconvénients liés à la toxicité, aux risques de corrosion, aux difficultés de manipulation et autres, rencontrés avec les additifs connus de l'art antérieur.

[0015] Les objectifs précités, ainsi que d'autres qui apparaîtront dans la suite, sont maintenant atteints en totalité, ou au moins en partie, grâce à la présente invention, dont la description détaillée suit.

[0016] Les inventeurs ont maintenant découvert que l'ajout d'au moins un monosulfure, disulfure et/ou polysulfure de dialkyle, en faible quantité dans le soufre liquide permet d'en diminuer la viscosité, dans les limites indiquées plus haut.

5 **[0017]** Plus précisément, l'invention concerne tout d'abord l'utilisation d'au moins composé de formule générale (1) :



dans laquelle :

- R et R', identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement une ou plusieurs insaturations sous forme de double(s) et/ou triple(s) liaison(s) ;
- n représente un entier compris entre 1 et 8, bornes incluses, de préférence entre 1 et 6, bornes incluses, de préférence encore entre 1 et 4, bornes incluses, plus préférentiellement entre 2 et 8, bornes incluses, mieux encore entre 2 et 6, et tout particulièrement entre 2 et 4, bornes incluses ;

10 pour maintenir la viscosité du soufre liquide à une valeur inférieure à 60000 mPa.s, de préférence inférieure à 30000 mPa.s, de préférence encore inférieure à 10000 mPa.s, avantageusement inférieure à 5000 mPa.s.

20 **[0018]** Selon un mode de réalisation préféré, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins composé de formule générale (1) tel que défini précédemment pour maintenir la viscosité du soufre liquide à une valeur inférieure à 5000 mPa.s, de préférence inférieure à 3000 mPa.s, de préférence encore inférieure à 2000 mPa.s, ou encore inférieure à 1000 mPa.s, voire inférieure à 500 mPa.s.

25 **[0019]** Pour les besoins de l'invention, on préfère, selon un premier mode de réalisation, les composés de formule (1) pour lesquels R et R' représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un radical hydrocarboné saturé (radical alkyle) contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone.

30 **[0020]** Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, on préfère les composés de formule (1) dans lesquels les radicaux hydrocarbonés R et R' sont identiques.

[0021] Selon encore un autre mode de réalisation, les composés de la présente invention sont choisis parmi ceux pour lesquels R et R' représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un radical hydrocarboné saturé (radical alkyle) contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et n représente un entier compris entre 2 et 8, de préférence entre 2 et 6, bornes incluses, de préférence encore n représente 2, 3 ou 4, plus préférentiellement n est égal à 2. De préférence encore, les radicaux R et R' sont identiques. Il a été observé une réduction très significative de la viscosité du soufre liquide avec les composés de formule (1) dans lesquels n supérieur ou égal à 2, notamment compris entre 2 et 8.

[0022] Les radicaux alkyle R et R' préférés sont ainsi choisis parmi méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, et hexyle, sous forme linéaire ou ramifiée.

[0023] Parmi les composés de formule (1), on préfère tout particulièrement le sulfure de diméthyle (ou méthyldisulfure ou DMS), le sulfure de diéthyle (ou diéthylsulfure ou DES), le sulfure de dipropyle (ou dipropylsulfure ou DPS), le sulfure de dibutyle (ou dibutylsulfure ou DBS), le disulfure de diméthyle (ou diméthyldisulfure ou DMDS), le disulfure de diéthyle (ou diéthylsulfure ou DEDS), le disulfure de dipropyle (ou dipropyldisulfure ou DPDS), le disulfure de dibutyle (ou dibutyldisulfure ou DBDS), leurs homologues trisulfures, leurs homologues tétrasulfures, leurs homologues pentasulfures, leurs homologues hexasulfures, seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions, étant entendu que les radicaux propyle et butyle peuvent se présenter sous forme linéaire ou ramifiée, par exemple, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, iso-butyle, sec-butyle et tert-butyle.

[0024] Selon un aspect tout à fait préféré, la présente invention concerne l'utilisation précitée dans laquelle le composé de formule (1) est choisi parmi le DMDS, le DEDS, le DPDS, le DBDS, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

[0025] Les composés de formule (1) sont bien connus de l'homme du métier et sont soit disponibles dans le commerce, soit facilement préparés à partir de modes opératoires connus et disponibles dans la littérature scientifique, la littérature brevet, les Chemical Abstracts ou sur l'Internet.

[0026] Dans le cas particulier des disulfures de dialkyle, ceux-ci peuvent être par exemple sous forme de mélanges dénommés DSO (pour « DiSulphide Oils » en langue anglaise) et qui sont les produits d'oxydation de mercaptans, notamment ainsi traités sur les champs d'extraction de gaz.

5 **[0027]** Selon un aspect tout particulièrement préféré de la présente invention, le composé de formule (1) est le DMDS qui a montré des résultats tout à fait satisfaisants vis-à-vis de la viscosité du soufre fondu, et qui présente en outre l'avantage d'être un liquide facilement manipulable et aux propriétés toxicologiques beaucoup plus favorables que l' H_2S .

10 **[0028]** Contrairement à l'enseignement de l'art antérieur (diminution de la viscosité du soufre liquide par H_2S ou un générateur d' H_2S), les composés de formule (1), en particulier les disulfures de dialkyle et notamment le DMDS, ne génèrent pas d' H_2S à des températures inférieures à 350-400°C. Sans vouloir être lié par la théorie, il est donc possible de penser qu'avec ces composés de
15 formule (1), ce sont les radicaux R-S (ou R'-S, R et R' étant tels que définis précédemment) et non les radicaux SH (comme dans le cas du H_2S) qui empêchent l'apparition du pic de viscosité du soufre liquide dans le domaine de température 170°C – 220°C.

[0029] La quantité d'au moins un composé de formule (1) nécessaire pour
20 permettre d'abaisser la viscosité du soufre liquide, notamment dans la gamme de température 170°C – 220°C peut varier dans de grandes proportions, mais est généralement relativement faible, et à titre d'exemple peut être comprise entre 0,0001 mole et 1 mole d'au moins un composé de formule (1) pour 100 moles de soufre, de préférence entre 0,001 mole et 1 mole d'au moins un
25 composé de formule (1) pour 100 moles de soufre, de préférence encore entre 0,001 mole et 0,5 mole d'au moins un composé de formule (1) pour 100 moles de soufre.

[0030] Lorsque le composé de formule (1) est le DMDS, la quantité de DMDS dans le soufre liquide peut par exemple être comprise entre 0,001% en poids à
30 1% en poids, de préférence entre 0,001% en poids et 0,5% en poids par rapport à la quantité de soufre.

[0031] Selon un mode de réalisation préféré, ledit au moins un composé de formule (1) décrit précédemment utilisé pour diminuer la viscosité du soufre

liquide, ne comprend pas d'autres additifs, et en particulier ne comprend pas d'autres additifs toxiques ou nocifs pour les êtres vivants et pour l'environnement ou encore susceptibles de modifier ou d'altérer les propriétés du soufre liquide ainsi additivé.

5 **[0032]** Dans un mode de réalisation tout particulièrement préféré de la présente invention, ledit au moins un composé de formule (1) est utilisé sans addition de composé organo-halogéné. Comme indiqué précédemment, les composés organo-halogénés peuvent être responsables de la corrosion des diverses installations dans lesquelles circule le soufre liquide, sans compter le
10 fait que de tels composés halogénés sont connus pour être toxiques tant pour les êtres vivants que pour l'environnement.

[0033] Selon un autre aspect, la présente invention concerne le procédé de préparation de soufre liquide, ledit procédé comprenant au moins une étape d'introduction, dans le soufre à l'état solide ou à l'état fondu, d'une quantité
15 efficace d'au moins un composé de formule (1) tel que défini précédemment.

[0034] Par quantité efficace, on entend une quantité comprise entre 0,0001 mole et 1 mole d'au moins un composé de formule (1) pour 100 moles de soufre, de préférence entre 0,001 mole et 1 mole d'au moins un composé de
20 formule (1) pour 100 moles de soufre, de préférence encore entre 0,001 mole et 0,5 mole d'au moins un composé de formule (1) pour 100 moles de soufre.

[0035] Le ou les composé(s) de formule (1) peu(ven)t être introduit(s) à l'état solide, liquide voire gazeux, selon la nature du ou des composé(s) de formule (1), et selon la méthode d'administration dans les soufre solide ou liquide.

[0036] On peut par exemple introduire le(s) composé(s) de formule (1) à l'état
25 liquide, par mélange avec le soufre, par introduction à l'aide d'une buse, d'un pulvérisateur, directement dans le réacteur de fusion du soufre, ou encore dans une conduite de transport de soufre liquide, et toute autre méthode d'introduction d'un additif solide, liquide ou gazeux, dans un solide ou un liquide, connue de l'homme du métier.

30 **[0037]** Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne une composition de soufre liquide, à une température comprise entre 115°C et 440°C, et comprenant au moins un composé de formule (1) tel que défini précédemment, dans les proportions telles qu'indiquées précédemment.

5 [0038] La composition selon la présente invention présente ainsi une viscosité faible, inférieure à la viscosité du soufre pur à la même température, et notamment une viscosité inférieure à 60000 mPa.s, de préférence inférieure à 30000 mPa.s, de préférence encore inférieure à 10000 mPa.s, avantageusement inférieure à 5000 mPa.s.

10 [0039] En outre, il a été découvert de manière surprenante que l'utilisation d'au moins un composé de formule (1) permet de réduire de manière tout à fait satisfaisante la viscosité du soufre liquide, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un autre additif, notamment un additif organo-halogéné. Ainsi, et selon un aspect préféré, la composition de la présente invention définie ci-dessus ne comporte pas de composé organo-halogéné, notamment pour les raisons évoquées précédemment.

15 [0040] La composition selon la présente invention trouve ainsi une utilisation tout à fait intéressante dans de nombreux domaines industriels, tels que par exemple, et à titre non limitatif, en tant que réactif de synthèse pour la préparation de composés chimiques, mais aussi en tant que tel (soufre) pour la vulcanisation des pneus, pour la préparation de soufre formulé en agriculture, de soufre pour les ciments et bétons, ainsi que soufre en tant que fluide de transfert ou de stockage de chaleur, notamment pour centrales électriques ou pour panneaux solaires, et autres, pour ne citer que les principales utilisations de soufre liquide connues de l'homme du métier.

20 [0041] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois apporter une quelconque limitation aux modes de réalisation présentés ci-dessus.

25 **Exemple 1: Test avec le sulfure de diéthyle (DES)**

[0042] Le mode opératoire suivant est réalisé :

- du soufre solide (25 g) préalablement broyé est placé dans une chambre de mesure jetable en aluminium,
- 30 • on place la quantité de DES souhaité dans le fond de la chambre jetable et on recouvre de 25g de soufre,
- la chambre de mesure est placée dans le four d'un viscosimètre de marque Brookfield, modèle LV-DVIII+,

- on fixe la température souhaitée (entre 115°C et 250°C) sur le programmateur qui pilote le four,
- le soufre se liquéfie à partir de 115°C, 8,5 g de soufre sont alors ajoutés à l'aide d'un entonnoir métallique de manière à amener la quantité totale de soufre dans la chambre de mesure à 33,5 g,
- lorsque la totalité du soufre est à l'état liquide, le mobile du viscosimètre est plongé jusqu'au repère de la tige du mobile,
- on place alors le couvercle du four sur l'orifice de la chambre de mesure, et on fixe les paramètres sur le viscosimètre LV-DVIII+ : sélection du mobile et sélection de la vitesse de rotation du mobile souhaitée,
- on démarre alors l'analyse et on recueille les résultats.

[0043] Les viscosités obtenues à 195°C sont les suivantes :

Soufre seul : 98667 mPa.s

Soufre + 0,1% en poids de DES : 57000 mPa.s

[0044] L'addition, dans le soufre, d'une faible quantité en poids d'un monosulfure de dialkyle, tel que le DES, permet d'obtenir une diminution très significative de la viscosité du soufre liquide à 195°C.

Exemple 2: Test avec le disulfure de diméthyle (DMDS)

[0045] Le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 est réalisé en remplaçant le DES par du DMDS.

[0046] Les viscosités obtenues à 195°C sont les suivantes :

Soufre seul : 98667 mPa.s

Soufre + 0,1% en poids de DMDS : < 1000 mPa.s

[0047] L'addition, dans le soufre, d'une faible quantité en poids d'un disulfure de dialkyle, tel que le DMDS, permet ainsi de réduire de manière considérable la viscosité du soufre liquide, à 195°C.

REVENDICATIONS

5 **1.** Utilisation d'au moins composé de formule générale (1) :



dans laquelle :

- R et R', identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 12
10 atomes de carbone et éventuellement une ou plusieurs insaturations sous forme de double(s) et/ou triple(s) liaison(s) ;
- n représente un entier compris entre 1 et 8, bornes incluses, de préférence entre 1 et 6, bornes incluses, de préférence encore entre 1 et 4, bornes incluses, plus préférentiellement entre 2 et 8, bornes incluses, mieux encore
15 entre 2 et 6, et tout particulièrement entre 2 et 4, bornes incluses ;

pour maintenir la viscosité du soufre liquide à une valeur inférieure à 60000 mPa.s, de préférence inférieure à 30000 mPa.s, de préférence encore inférieure à 10000 mPa.s, avantageusement inférieure à 5000 mPa.s.

20 **2.** Utilisation selon la revendication 1, pour maintenir la viscosité du soufre liquide à des valeurs inférieures à 5000 mPa.s, de préférence inférieures à 3000 mPa.s, de préférence encore inférieures à 2000 mPa.s, ou encore inférieures à 1000 mPa.s, voire inférieures à 500 mPa.s.

25 **3.** Utilisation selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle les composés de formule (1) sont choisis parmi ceux pour lesquels R et R' représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un radical hydrocarboné saturé (radical alkyle) contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 4 atomes de
30 carbone.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les radicaux hydrocarbonés R et R' des composés de formule (1) sont identiques.

5 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les composés de formule (1) sont choisis parmi ceux pour lesquels R et R', de préférence identiques, représentent chacun indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et n représente un entier
10 compris entre 2 et 6, bornes incluses.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le composé de formule (1) est choisi parmi le sulfure de diméthyle, le sulfure de diéthyle, le sulfure de dipropyle, le sulfure de dibutyle, le disulfure de
15 diméthyle, le disulfure de diéthyle, le disulfure de dipropyle, le disulfure de dibutyle, leurs homologues trisulfures, leurs homologues tétrasulfures, leurs homologues pentasulfures, leurs homologues hexasulfures, seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

20 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé de formule (1) est choisi parmi le DMDS, le DEDS, le DPDS, le DBDS, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

25 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité d'au moins un composé de formule (1) est comprise entre 0,0001 mole et 1 mole pour 100 moles de soufre, de préférence entre 0,001 mole et 1 mole pour 100 moles de soufre, de préférence encore entre 0,001 mole et 0,5 mole pour 100 moles de soufre.

30

9. Procédé de préparation de soufre liquide, comprenant au moins une étape d'introduction, dans le soufre à l'état solide ou à l'état fondu, d'une quantité d'au moins un composé de formule (1) tel que défini dans l'une

quelconque des revendications 1 à 7, comprise entre 0,0001 mole et 1 mole pour 100 moles de soufre, de préférence entre 0,001 mole et 1 mole pour 100 moles de soufre, de préférence encore entre 0,001 mole et 0,5 mole pour 100 moles de soufre.

5

10. Composition de soufre liquide, à une température comprise entre 115°C et 440°C, et comprenant au moins un composé de formule (1) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, en une quantité comprise entre 0,0001 mole et 1 mole pour 100 moles de soufre, de préférence entre 0,001 mole et 1 mole pour 100 moles de soufre, de préférence encore entre 0,001 mole et 0,5 mole pour 100 moles de soufre

10

11. Utilisation de la composition de soufre liquide selon la revendication 10, en tant que réactif de synthèse pour la préparation de composés chimiques, mais aussi en tant que tel (soufre) pour la vulcanisation des pneus, pour la préparation de soufre formulé en agriculture, de soufre pour les ciments et bétons, ainsi que soufre en tant que fluide de transfert ou de stockage de chaleur, pour centrales électriques ou pour panneaux solaires.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B17/02 C09K5/12
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B C09K
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/131610 A1 (SIEMENS AG [DE]; UEHLER MATTHIAS [DE]; BIRNBAUM JUERGEN [DE]; GROEPEL) 27 October 2011 (2011-10-27) the whole document -----	1-11
A	DE 27 25 670 A1 (STATNI VYZKUMNY USTAV PRO STAV) 22 December 1977 (1977-12-22) -----	1-11
A	US 2011/259552 A1 (STERZEL CHRISTOPH-HENRIK [DE]) 27 October 2011 (2011-10-27) cited in the application -----	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 September 2013	Date of mailing of the international search report 01/10/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gumann, Sina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011131610	A1	27-10-2011	
		AU 2011244423 A1	13-12-2012
		CN 102834482 A	19-12-2012
		DE 102010015632 A1	20-10-2011
		EP 2536807 A1	26-12-2012
		US 2013037741 A1	14-02-2013
		WO 2011131610 A1	27-10-2011

DE 2725670	A1	22-12-1977	
		BE 855494 A1	03-10-1977
		CS 185442 B1	15-09-1978
		DE 2725670 A1	22-12-1977
		FR 2354529 A1	06-01-1978

US 2011259552	A1	27-10-2011	
		CN 102177216 A	07-09-2011
		EP 2350224 A1	03-08-2011
		MA 32761 B1	01-11-2011
		US 2011259552 A1	27-10-2011
		WO 2010025692 A1	11-03-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051180

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B17/02 C09K5/12 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B C09K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2011/131610 A1 (SIEMENS AG [DE]; UEHLER MATTHIAS [DE]; BIRNBAUM JUERGEN [DE]; GROEPPEL) 27 octobre 2011 (2011-10-27) le document en entier -----	1-11
A	DE 27 25 670 A1 (STATNI VYZKUMNY USTAV PRO STAV) 22 décembre 1977 (1977-12-22) -----	1-11
A	US 2011/259552 A1 (STERZEL CHRISTOPH-HENRIK [DE]) 27 octobre 2011 (2011-10-27) cité dans la demande -----	1-11
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 25 septembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 01/10/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gumann, Sina

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051180

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011131610 A1	27-10-2011	AU 2011244423 A1	13-12-2012
		CN 102834482 A	19-12-2012
		DE 102010015632 A1	20-10-2011
		EP 2536807 A1	26-12-2012
		US 2013037741 A1	14-02-2013
		WO 2011131610 A1	27-10-2011

DE 2725670 A1	22-12-1977	BE 855494 A1	03-10-1977
		CS 185442 B1	15-09-1978
		DE 2725670 A1	22-12-1977
		FR 2354529 A1	06-01-1978

US 2011259552 A1	27-10-2011	CN 102177216 A	07-09-2011
		EP 2350224 A1	03-08-2011
		MA 32761 B1	01-11-2011
		US 2011259552 A1	27-10-2011
		WO 2010025692 A1	11-03-2010
