ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1011008A5

NUMERO DE DEPOT : 09600750

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 02 Mars 1999

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 06 Septembre 1996 à 10H20 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.
1-1, Koraibashi 4-chome, Chuo-Ku, Osaka-shi, OSAKA-FU(JAPON)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B 1310 LA HULPE.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION DE SEL ETHOXYSULFATE D'ALCOOL SECONDAIRE SUPERIEUR EN CONCENTRATION ELEVEE ET PROCEDE DE PREPARATION DU SEL ETHOXYSULFATE D'ALCOOL SECONDAIRE SUPERIEUR.

INVENTEUR(S) : Morikawa Masateru, 1-22-20, Shishigaya, Tsurumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken 230 (JP); Miyagawa Minoru, 656-6, Shimomiyata, Hasse-machi, Miura-shi, Kanagawa-ken 241-1 (JP); Rakutani Kenji, 4-22-18-404, Baba, Tsurumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken 230, (JP); Iwami Yashima, 2131-16, Izumi-cho, Izumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken 230, (JP); Kimata Kunihiko, 1-32-50-150, Shishigaya, Tsurumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken 230, (JP).

PRIORITE(S) 08.09.95 JP JPA 7231663 01.08.96 JP JPA 8203898

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 02 Mars 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Composition de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur en concentration élevée et procédé de préparation du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur.

Arrière-plan de l'invention.

Domaine de l'invention.

La présente invention concerne une composition de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide de concentration élevée et plus particulièrement, d'une composition du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur qui, à une concentration élevée située dans l'intervalle de 35 à 60% en poids, se trouve à l'état liquide à température ambiante sans utiliser d'agent de solubilisation ou d'agent pour ajuster la viscosité. La présente invention concerne, en outre, un procédé de préparation d'un sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur et plus particulièrement, un procédé de préparation d'un sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur, caractérisé par l'oxydation de n-paraffine pour ainsi former un adduit oxyde d'éthylène d'un alcool secondaire supérieur, et l'hydrogénation de l'adduit oxyde d'éthylène et ensuite, la sulfatation du produit d'hydrogénation.

Description de la technique antérieure.

Les sels éthoxysulfate d'alcool supérieur en tant que tensioactifs anioniques excellent dans les propriétés de détergence, de puissance moussante et de dissolution, de résistance à l'eau dure, de stabilité à faibles températures, au niveau de la propriété de rupture de mousse et de biodégradabilité et manifestent une propriété extrêmement faible de stimulation de peau et par conséquent, trouvent application dans les compositions détergentes industrielle et ménagère, les cosmétiques, les compositions de shampoing et semblables. En particulier, les sels éthoxysulfate d'alcool primaire supérieur trouvent une

utilité extensive. Il est établi que les solutions aqueuses de sels éthoxysulfate d'alcool primaire supérieur peuvent conserver un état liquide à température ambiante lorsque leurs concentrations s'élèvent jusqu'à environ 30% en poids. Ces solutions aqueuses, lorsqu'on les prépare à des concentrations supérieures à cette limite supérieure, ont comme désavantage qu'elles se présentent sous forme de gel ou masse fortement visqueuse et il en résulte que leur manipulation est particulièrement difficile.

Dans le but de permettre de préparer ces solutions aqueuses à des concentrations élevées et que celles-ci soient fluides, on adopte généralement un procédé qui conduit à la coexistence, dans les solutions aqueuses, d'un solvant comme l'alcool éthylique, le polyalcoylène-glycol ou le polyalcoylèneglycolmonoalcoyléther en tant qu'agent de solubilisation ou agent pour ajuster la viscosité.

Etant donné que ce procédé oblige nécessairement les solutions aqueuses à contenir l'agent de solubilisation ou l'agent pour ajuster la viscosité en tant que substance externe, il présente le désavantage que l'agent de solubilisation ou l'agent pour ajuster la viscosité, dépendant du type de matériaux utilisé dans ce but, va affecter les qualités des détergents, cosmétiques, shampoing, etc., peut-être même dans la mesure où cela limite leur application à ces produits.

La présente invention, réalisée en tenant compte des désavantages de la technique antérieure mentionnés précédemment, vise à fournir une composition de sel éthoxysulfate d'alcool supérieur liquide de concentration élevée, qui se trouve, même à une concentration élevée, à l'état liquide à température ambiante sans nécessiter l'utilisation d'un agent de solubilisation ou d'un agent pour ajuster la viscosité, qui ne conduit pas à une altération des différentes qualités requises pour les compositions détergentes, cosmétiques, etc., et qui permet

une manipulation facile.

Des moyens de sulfatation d'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur sont connus dans la spécialité, comme par exemple un procédé qui réalise la sulfatation discontinue par une réaction en phase liquide au moyen d'acide chlorosulfonique (document JP-B-01-36 823, etc.), et un procédé qui réalise la sulfatation de manière continue par une réaction de contact gaz-liquide du procédé à pellicule fine en flux parallèles au moyen d'anhydride sulfurique (document JP-B-61-17 538).

Lorsqu'un éthoxylate d'alcool secondaire supérieur, qui a été préparé par oxydation de n-paraffine et formation d'un alcool secondaire supérieur et ensuite, addition d'oxyde d'éthylène à l'alcool secondaire supérieur, est sulfaté par l'un quelconque des procédés classiques mentionnés ci-dessus, le produit de sulfatation subit une dégradation de qualité sous forme d'une coloration ou d'une émission d'odeur nauséabonde et, dépendant du type d'utilisation réservée au produit, nécessite des étapes supplémentaires comme le blanchiment et la désodorisation et en outre, trahit une déficience au niveau de la perfection de la sulfatation elle-même.

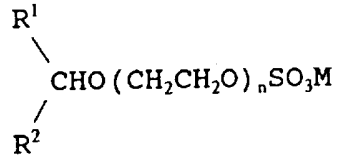
La présente invention, par conséquent, vise également à fournir un procédé de préparation d'un sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur, qui conduit à un rendement élevé et qui excelle au niveau de qualités telles que la couleur et l'absence d'odeur nauséabonde.

Aperçu de l'invention.

La Demanderesse a poursuivi une étude diligente en vue de conduire avec un rendement élevé, au produit de sulfatation bénéficiant de qualité favorable à partir de l'adduit oxyde d'éthylène d'un alcool secondaire supérieur résultant de l'oxydation de n-paraffine. Il en résulte la présente invention.

Spécifiquement, la présente invention concerne

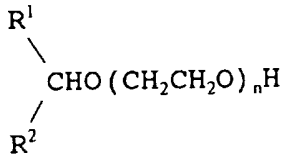
une composition de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide en concentration élevée, comprenant 35 à 60% en poids d'un sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur, représenté par la formule générale (I) :



(I)

(dans laquelle R^1 et R^2 représentent indépendamment un radical alcoyle linéaire de 1 à 18 atomes de carbone, pourvu que le nombre total d'atomes de carbone de R^1 et R^2 se situe dans l'intervalle de 7 à 19, n représente un nombre naturel dans l'intervalle de 1 à 20, et M représente un atome de métal alcalin) et 65 à 40% en poids d'eau.

La présente invention concerne également, la composition de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide de concentration élevée mentionné ci-dessus, dans laquelle le sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide en concentration élevée mentionné ci-dessus est obtenu par la sulfatation d'un éthoxylate d'alcool secondaire supérieur représenté par la formule générale (II) :



(II)

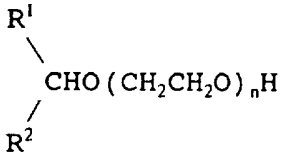
(dans laquelle R^1, R^2 et n ont les mêmes significations que définies ci-dessus) par la réaction de celui-ci avec de l'acide chlorosulfonique ou de l'anhydride sulfurique et ensuite, neutralisation du sulfate résultant avec un composé métallique alcalin.

La présente invention concerne, en outre, la composition de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide de concentration élevée mentionnée ci-

dessus, dans laquelle le composé du métal alcalin mentionné ci-dessus est un hydroxyde de métal alcalin.

La présente invention concerne, en outre, la composition de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide de concentration élevée mentionnée ci-dessus, dans laquelle l'hydroxyde de métal alcalin mentionné ci-dessus est l'hydroxyde de sodium.

La présente invention concerne, en outre, un procédé de préparation d'un sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur, caractérisé en ce que l'on soumet un éthoxylate d'alcool secondaire supérieur représenté par la formule générale (II) :



(II)

(dans laquelle R^1, R^2 et n ont les mêmes significations que définies ci-dessus) à un traitement d'hydrogénation et ensuite, de sulfatation du produit d'hydrogénation au moyen d'acide chlorosulfonique ou d'anhydride sulfurique.

La présente invention concerne, en outre, le procédé de préparation du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur mentionné ci-dessus, dans lequel le traitement d'hydrogénation mentionné ci-dessus utilise un catalyseur à base d'un métal du groupe VIII.

La présente invention concerne, en outre, le procédé de préparation du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur mentionné ci-dessus, dans lequel le traitement d'hydrogénation mentionné ci-dessus utilise de l'hydrure de bore-sodium ou de l'hydrure de lithium-aluminium.

La présente invention concerne, en outre, le procédé de préparation du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur mentionné ci-dessus, dans lequel la sulfatation mentionnée ci-dessus utilise un solvant.

La présente invention concerne, en outre, le procédé de préparation du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur mentionné ci-dessus, dans lequel le solvant mentionné ci-dessus est un solvant de type chloré, un solvant de type hydrocarbure ou un solvant de type éther.

Brève description du dessin.

La Fig. 1 est un graphique représentant la relation entre la viscosité et la température, obtenu à partir d'un exemple de la composition de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide de concentration élevée d'après la présente invention.

Description de la forme de réalisation préférée.

La composition du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide de concentration élevée d'après la présente invention comprend 35 à 60% en poids d'un sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur représenté par la formule générale (I) mentionnée ci-dessus, et 65 à 40% en poids d'eau, de préférence 40 à 60% en poids du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur et 60 à 40% en poids d'eau.

Dans la formule générale (I), R^1 et R^2 représentent indépendamment un radical alcoyle linéaire de 1 à 18, de préférence de 1 à 15, avec avantage 1 à 12, atomes de carbone, pourvu que le nombre total des atomes de carbone de R^1 et R^2 se situe dans l'intervalle de 7 à 19, de préférence de 9 à 16, avec avantage de 11 à 13, n représente un nombre naturel situé dans l'intervalle de 1 à 20, de préférence 1 à 15, avec avantage 3 à 9, et M représente un atome de métal alcalin, de préférence un atome de sodium.

Le sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur à utiliser dans la présente invention est préparé par addition d'oxyde d'éthylène par un procédé connu sur un alcool secondaire statistique obtenu par oxydation en phase liquide de n-paraffine, pour former ainsi un éthoxylate

d'alcool secondaire supérieur, sulfatation de l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur avec de l'acide chlorosulfonique ou de l'anhydride sulfurique, et ensuite neutralisation du produit de sulfatation avec un composé de métal alcalin comme, par exemple, un hydroxyde de métal alcalin, de préférence l'hydroxyde de sodium.

La composition de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide de concentration élevée suivant la présente invention ne doit pas nécessairement contenir un agent de solubilisation connu ou un agent pour ajuster la viscosité connu. Elle peut contenir, si nécessaire, un agent de solubilisation ou un agent pour ajuster la viscosité en une quantité incapable d'altérer la qualité de la composition, par exemple en une quantité non supérieure à 5% en poids, de préférence non supérieure à 3% en poids, sur base de la quantité totale du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire et de l'eau.

Comme exemples concrets d'agent de solubilisation ou d'agent pour ajuster la viscosité, on peut citer les alcools inférieurs, les glycols, les polyalcoylèneglycols et les alcoylèneglycolmonoalcoyléthers. Plus spécifiquement, sont disponibles l'éthanol, l'i-propanol, l'éthylèneglycol, le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol et l'éthylèneglycolmonoéthyléther.

A présent, le procédé de préparation du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur suivant la présente invention sera décrit ci-après. Dans la présente invention, la préparation est commencée en soumettant l'adduit oxyde d'éthylène d'un alcool secondaire supérieur résultant de l'oxydation de n-paraffine à un traitement d'hydrogénation.

L'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur qui est le produit brut de la présente invention, est obtenu par addition d'oxyde d'éthylène par un procédé connu sur un alcool secondaire statistique résultant de l'oxydation en phase liquide de n-paraffine. La présente invention a pour

caractéristique qu'elle évite les réactions secondaires au cours de l'étape de sulfatation, prévenant ainsi une dégradation de qualité du produit par la production de produits secondaires sous forme d'impuretés comme des composés insaturés, sinon en quantités minimes, pendant le processus d'oxydation de la n-paraffine et le processus d'addition d'oxyde d'éthylène modifié par le traitement d'hydrogénation avant la sulfatation.

Pour réaliser le traitement d'hydrogénation dans la présente invention, on peut citer un procédé qui réalise l'hydrogénation au moyen d'un catalyseur à base d'un métal du groupe VIII sous une pression élevée ou un procédé qui réalise l'hydrogénation au moyen d'hydrure de bore-sodium ou d'hydrure de lithium-aluminium sous pression normale.

Le procédé qui utilise le catalyseur à base d'un métal du groupe VIII va être décrit. Comme exemples concrets de catalyseur à base de métal du groupe VIII, on peut citer le nickel réduit, le cuivre-chrome, le palladium, le platine et le nickel de Raney. Le catalyseur à nickel réduit présente une teneur en nickel située dans l'intervalle de 20 à 65% en poids et contient, comme promoteur, un métal variable ou l'oxyde de celui-ci. Un catalyseur au nickel stabilisé et un catalyseur au nickel résistant au soufre peuvent être cités comme exemples concrets. Comme exemple concret du catalyseur cuivre-chrome, on peut citer le catalyseur de type $2CuO.Cr_2O_3$ ayant une teneur en CuO située dans l'intervalle de 44 à 46% en poids et une teneur en Cr_2O_3 située dans l'intervalle de 43 à 44% en poids. Celui-ci peut contenir un promoteur comme les métaux Ba et Mn.

Comme exemple concret de catalyseur au palladium, le catalyseur ayant une teneur en Pd située dans l'intervalle de 2 à 10% en poids et ayant le Pd déposé sur un support de carbone activé peut être cité. Comme exemple concret du catalyseur au platine, le catalyseur ayant une teneur en Pt située dans l'intervalle de 2 à 10% en poids et ayant le Pt déposé sur un support de carbone ou d'alumine

peut être cité. Comme exemple concret du catalyseur nickel de Raney, le catalyseur ayant une teneur en Ni ou Co située dans l'intervalle de 90 à 98% en poids et une teneur en Al située dans l'intervalle de 10 à 2% en poids peut être cité.

Le procédé pour réaliser le traitement d'hydrogénation au moyen d'un catalyseur à base du métal du groupe VIII mentionné ci-dessus est connu sous deux types, à savoir, un procédé qui réalise le traitement de manière discontinue et un procédé qui réalise le traitement de manière continue. Le traitement discontinu est mis en oeuvre en plaçant l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur et le catalyseur dans un récipient de réaction et en agitant ceux-ci jusqu'à ce que la réaction visée soit réalisée. La quantité de catalyseur métallique à utiliser, se situe de manière appropriée dans l'intervalle de 5 à 10% en poids, sur base de la quantité de matière brute. Si la quantité de catalyseur est inférieure à 5% en poids, l'effet du traitement d'hydrogénation sera insuffisant. Si cette quantité dépasse 10% en poids, l'excès ne va conduire à aucun apport proportionnel à l'effet et sera perdu. La pression d'hydrogène ajouté se situe de manière appropriée, dans l'intervalle de 10 à 100 kg/cm^2. Si cette pression est inférieure à 10 kg/cm^2, l'effet du traitement d'hydrogénation sera insuffisant. Inversement, si la pression dépasse 100 kg/cm^2, le désavantage consiste en ce que l'équipement va nécessiter une augmentation inutile du volume et la mise en oeuvre va gagner en difficulté. La température de la réaction est, de manière appropriée, située dans l'intervalle de 150 à 180°C. Si la température de réaction est inférieure à 150°C, l'effet du traitement ne sera pas complètement suffisant. Si la température dépasse 180°C, l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur va subir une dégradation de qualité. La durée de réaction est, de manière appropriée, située dans l'intervalle de 1 à 8 heures. Si la durée de réaction est inférieure à 1 heure, l'effet ne sera pas complètement suffisant.

Inversement, si la durée de réaction dépasse 8 heures, l'excès ne va pas conduire à un apport proportionnel à l'effet et va plutôt altérer l'efficacité du traitement. Le traitement continu d'hydrogénation est atteint par un apport continu de matière brute à un tube de réaction rempli du catalyseur. De manière appropriée, la pression d'hydrogène se situe dans l'intervalle de 10 à 100 kg/cm^2, la température de la réaction dans l'intervalle de 150 à 180°C et le temps de séjour de la solution de réaction dans l'intervalle de 0,2 à 8 heures. Si le temps de séjour est inférieur à 0,1 heure, l'effet du traitement sera insuffisant. Si le temps de séjour dépasse 8 heures, l'excès ne va conduire à aucun apport proportionnel à l'effet visé.

Lorsque l'on utilise de l'hydrure de bore-sodium pour le traitement d'hydrogénation, on peut réaliser ce traitement à température ambiante sous pression normale. Lorsque l'on utilise de l'hydrure de bore-sodium seul, la quantité de ce composé à utiliser se situe, de manière appropriée, dans l'intervalle de 0,2 à 2,0% en poids, sur base de la quantité de matière brute. Ce traitement peut, par conséquent, utiliser du BF_3 comme catalyseur. La quantité de ce catalyseur à utiliser dans ce cas est, de manière appropriée, située dans l'intervalle de 0,5 à 5,0% en poids, sur base de la quantité de matière brute. Un catalyseur de la famille du platine tel que $RuCl_3$, $RhCl_3$, $PdCl_2$, OsO_4, IrO_4, H_2PtCl_6 ou PtO_3 peut d'autre part être utilisé. La quantité de catalyseur à utiliser dans ce cas est, de manière appropriée, située dans l'intervalle de 0,02 à 0,3% en poids, sur base de la quantité de matière brute. Si la quantité de catalyseur utilisée est inférieure à la limite inférieure de l'intervalle mentionné ci-dessus, l'effet du traitement d'hydrogénation sera insuffisant. Si la quantité dépasse la limite supérieure, l'excès ne conduira à aucun apport proportionnel à l'effet visé et va plutôt conduire à altérer l'économie du traitement. La durée de réaction appropriée se situe dans l'intervalle de

15 minutes à 1 heure. Si la durée de réaction est inférieure à 15 minutes, le traitement ne va pas conduire à un effet complètement suffisant. Si la durée de réaction dépasse 2 heures, l'excès ne va conduire à aucun apport proportionnel à l'effet visé et va plutôt altérer l'efficacité du traitement.

Lorsque l'on utilise de l'hydrure de lithium-aluminium comme catalyseur pour l'hydrogénation, l'hydrogénation peut être réalisée, de manière similaire, sous pression normale. De manière appropriée, la quantité de ce catalyseur à utiliser, se situe dans l'intervalle de 0,02 à 1,0% en poids, sur base de la quantité de matière brute. Si cette quantité est inférieure à la limite inférieure de l'intervalle mentionné ci-dessus, l'effet du traitement sera insuffisant. Si la quantité dépasse la limite supérieure, l'excès ne va conduire à aucun apport proportionnel à l'effet visé et va plutôt altérer l'économie du traitement. La température de réaction se situe, de manière avantageuse, dans l'intervalle de 0°C à la température ambiante. Si cette température de réaction est inférieure à 0°C, l'effet sera insuffisant. Si elle dépasse la température ambiante, l'excès va dégrader la qualité de la matière brute et va se montrer défavorable en termes d'équipement et de mise en oeuvre. La durée de réaction se situe, de manière appropriée, dans l'intervalle de 15 minutes à 18 heures. Si la durée de réaction est inférieure à 15 minutes, l'effet sera insuffisant. Si elle dépasse 18 heures, l'excès ne va conduire à aucun apport proportionnel à l'effet visé et va plutôt se montrer défavorable en termes d'efficacité du traitement.

Ainsi, l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur qui a subi le traitement d'hydrogénation est sulfaté avec de l'acide chlorosulfonique ou de l'anhydride sulfurique.

Lorsque l'on utilise de l'acide chlorosulfonique, la sulfatation est réalisée de manière discontinue en réalisant l'addition d'acide chlorosulfonique sur

l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur par le procédé connu, par exemple en versant l'acide goutte à goutte, directement ou en présence d'air ou un gaz inerte dans l'éthoxylate, ou en mélangeant l'éthoxylate avec l'acide d'après le procédé décrit dans le document JP-B-01-36 823 au moyen d'un appareil de sulfatation muni d'un tube de circulation externe incorporant un mélangeur en ligne. De manière avantageuse, la durée de l'addition goutte à goutte de l'acide chlorosulfonique se situe dans l'intervalle de 1 à 2 heures et la température de réaction dans l'intervalle de -20 à 30°C, de préférence de 0 à 20°C.

Lorsque l'on utilise de l'anhydride sulfurique, on réalise la sulfatation de manière continue d'après un procédé connu comme par exemple, le procédé décrit dans le document JP-B-51-17 538, en permettant l'écoulement de l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur sous forme d'une fine pellicule et en permettant l'écoulement de manière parallèle, du gaz anhydride sulfurique dilué au moyen d'un gaz inerte et en mettant les deux courants en contact gaz-liquide au moyen d'un réacteur à films fins et à écoulement parallèle. De manière appropriée, la vitesse d'écoulement du gaz inerte se situe dans l'intervalle de 20 à 70 m par seconde, la concentration de l'anhydride sulfurique dans le gaz dans l'intervalle de 1 à 10% en volume, et le rapport molaire de l'anhydride sulfurique à l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur dans l'intervalle de 0,95 à 1,2. La température de réaction est, de manière appropriée, dans l'intervalle de -20 à 60°C, de préférence de 0 à 30°C.

Dans la présente invention, la sulfatation de l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur utilise de l'acide chlorosulfonique ou de l'anhydride sulfurique. Dans la présente invention lorsque le procédé de sulfatation utilise un solvant approprié, le sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur peut être produit avec une qualité élevée et un rendement augmenté. L'utilisation du solvant dans la sulfatation permet l'obtention du sel éthoxysulfate

d'alcool secondaire supérieur avec une qualité élevée et en un rendement élevé, en diluant la solution de réaction et en diminuant la viscosité de celle-ci, ce qui augmente l'efficacité du contact entre la matière brute et l'agent de sulfatation et, en même temps, cela prévient la génération de points chauds dans le système de réaction. Dans le système de réaction en mode discontinu au moyen d'acide chlorosulfonique, l'utilisation d'un solvant ayant un point d'ébullition proche de la température de réaction permet à la réaction d'être réalisée au reflux et permet une élimination efficace de la chaleur.

Comme exemples typiques de solvant que l'on peut utiliser de manière efficace dans ce but, on peut citer les solvants de type chloré comme le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le chlorure d'éthyle, le chlorure d'éthylène, le chlorure d'éthylidène, le 1,1,1-trichloroéthane, le 1,1,1,2-tétrachloroéthane, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, le pentachloroéthane, l'hexachloroéthane, le 1,2,3-trichloropropane, le chlorure d'isopropyle, le 1,2-dichloropropane, le chlorure de butyle, le chlorure d'amyle et le chlorure d'hexyle, les solvants de type hydrocarbure comme le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane, le n-octane, l'i-octane, le n-décane, l'éther de pétrole, le benzine de pétrole, le cyclohexane, le méthylcyclohexane et la décaline et les solvants de type éther comme le diéthyléther, le dichloroéthyléther, l'i-propyléther et l'éther de butyle. La concentration du solvant dans la solution de réaction est, de manière avantageuse, dans l'intervalle de 10 à 90% en poids. Si la concentration du solvant est inférieure à 10% en poids, l'effet d'utilisation du solvant ne sera pas atteint. Si la concentration du solvant dépasse 90% en poids, le désavantage est que l'efficacité de la réaction va être dégradée et que le rendement sera diminué.

Après la sulfatation, la solution résultante de la réaction est neutralisée au moyen d'une substance basique

pour chasser le solvant, si l'on en utilise un dans la sulfatation, et pour conduire au sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide de concentration élevée visé.

A présent, la présente invention sera décrite de manière plus spécifique ci-dessous, en référence aux exemples de travail.

EXEMPLE 1.-

On fait réagir la quantité de 250 g d'un éthoxylate 3 moles-alcool secondaire supérieur (produit par Nippon Shokubai Co., Ltd et commercialisé sous la dénomination de marque commerciale "Softanol-30") obtenu par addition d'une moyenne de 3 moles d'oxyde d'éthylène à un mélange d'alcools secondaires résultant de l'oxydation en phase liquide de n-paraffine ayant un nombre d'atomes de carbone essentiellement situé dans l'intervalle de 12 à 14 (à savoir, le mélange des alcools secondaires qui contiennent, en position arbitraire de ceux-ci, un atome de carbone secondaire ayant une liaison vers un radical hydroxyle et qui ont un nombre total d'atomes de carbone essentiellement situé dans l'intervalle de 12 à 14), avec 63 g d'anhydride sulfurique (produit par Nippon Soda Co., Ltd et commercialisé sous la dénomination de marque commerciale "Nisso Sulfan"). On neutralise le sulfate résultant avec 270 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 12,7% en poids, de manière à obtenir une solution aqueuse visqueuse du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur. Cette solution aqueuse du sel de sodium d'éthoxy sulfate d'alcool secondaire supérieur (composition) a une concentration de 56,2% en poids et se trouve à l'état liquide à température ambiante. La relation entre la viscosité et la température de cette solution aqueuse est représentée à la Fig. 1.

EXEMPLE 2.-

On dilue au moyen d'eau, le sel de sodium d'éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur obtenu en

suivant la procédure de l'exemple 1, pour préparer des compositions contenant le sel de sodium à des concentrations de 35, 40, 45, 50 et 55% en poids. Ces compositions présentent invariablement un état liquide à une température de 25°C.

La relation entre la concentration et la viscosité obtenue pour les compositions de sel de sodium d'éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur des différentes concentrations mentionnées ci-dessus à la température fixée de 25°C est représentée au tableau I.

TABLEAU I

Sel éthoxysulfate d'alcool supérieur	Viscosité (cp)	Etat d'agrégation
Composition à 35% en poids	810	liquide
Composition à 40% en poids	860	liquide
Composition à 45% en poids	1050	liquide
Composition à 50% en poids	1230	liquide
Composition à 55% en poids	1594	liquide

TEMOIN 1.-

On prépare une composition de sel de sodium d'éthoxysulfate d'alcool primaire supérieur en suivant la procédure de l'exemple 1, mais en utilisant comme éthoxylate d'alcool supérieur, 250 g d'un éthoxylate 3 moles-alcool primaire supérieur résultant de l'addition par le procédé connu, d'en moyenne 3 moles d'oxyde d'éthylène à un alcool primaire ayant le nombre d'atomes de carbone essentiellement entre 12 et 14 (produit par Cocochem). La composition de sel de sodium d'éthoxysulfate d'alcool primaire supérieur ainsi obtenue présente l'état d'un gel à température ambiante. Lorsque l'on dilue cette composition au moyen d'eau pour

produire une solution aqueuse, la concentration de la solution aqueuse produite doit être maintenue en dessous de 30% en poids pour que la solution aqueuse soit à l'état liquide à température ambiante.

EXEMPLE 3.-

Dans un autoclave avec agitateur électromagnétique ayant un volume interne de 500 ml, on place 200 g d'un éthoxylate d'alcool secondaire supérieur (poids moléculaire moyen de 333), obtenu par addition d'une moyenne de 3 moles d'oxyde d'éthylène à un mélange d'alcools secondaires résultant de l'oxydation en phase liquide de n-paraffine, ayant un nombre d'atomes de carbone essentiellement dans l'intervalle de 12 à 14 (à savoir, le mélange d'alcools secondaires qui contiennent, en position arbitraire de ceux-ci, un atome de carbone secondaire lié à un radical hydroxyle et qui ont un nombre total d'atomes de carbone essentiellement dans l'intervalle de 12 à 14) et 10 g de catalyseur nickel réduit. Après avoir remplacé le gaz du système de réaction par de l'azote puis par de l'hydrogène, on fournit de l'hydrogène dans l'autoclave jusqu'à ce que la pression manométrique atteigne 20 kg/cm^2 G. On chauffe les réactifs dans l'autoclave jusqu'à 150°C et on agite pendant 8 heures pour induire la réaction visée. Après la réaction, on refroidit la solution de réaction jusqu'à température ambiante et on filtre pour éliminer le catalyseur.

EXEMPLE 4.-

Hydrogénation d'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur au moyen d'hydrure de bore-sodium.

Dans un Erlenmeyer, on place 200 g du même éthoxylate d'alcool secondaire supérieur que celui utilisé à l'exemple 1, et on ajoute 0,06 g de chlorure platinique et 0,06 g de carbone activé. Ensuite, on agite vigoureusement, ensemble, le mélange résultant et une solution préparée séparément de 0,13 g d'hydrure de bore-sodium dans 6 ml d'éthanol, additionnée goutte à goutte au

mélange, à température ambiante. On poursuit l'agitation pendant un moment après avoir ajouté 3 ml d'acide chlorhydrique concentré au mélange agité, dans le but de promouvoir la réaction. Ensuite, on filtre la solution de réaction pour éliminer le catalyseur et on chauffe encore pour chasser l'éthanol.

EXEMPLE 5.-

Sulfatation d'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur au moyen d'acide chlorosulfonique.

Dans un ballon ayant un volume interne de 500 ml, on place 0,5 mole de l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur qui a subi le traitement d'hydrogénation de l'exemple 3 et on refroidit jusqu'à 10°C. A l'éthoxylate refroidi, on ajoute goutte à goutte, sur une période d'environ 1 heure, 0,55 mole d'acide chlorosulfonique. On maintient la température du liquide dans un intervalle de 10 à 15°C au cours de l'addition goutte à goutte. Lorsque l'addition goutte à goutte de l'acide chlorosulfonique est achevée, on fait passer de l'azote gazeux dans la solution de réaction pour éliminer le gaz chlorure d'hydrogène produit. Ensuite, on ajoute la solution de réaction maintenue à une température inférieure à 20°C, goutte à goutte, à une solution d'hydroxyde de sodium de manière à réaliser la neutralisation. On obtient ainsi une solution aqueuse d'environ 25% de sel sulfate de soude.

EXEMPLE 6.-

Sulfatation d'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur au moyen d'acide chlorosulfonique (en présence d'un solvant).

On répète le procédé de l'exemple 5, à l'exception que la quantité d'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur est modifiée à 0,1 mole, que l'on utilise du chlorure de méthylène comme solvant en une quantité double de celle de l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur et que la quantité d'acide chlorosulfonique à ajouter goutte à goutte est modifiée à 0,22 mole. Après neutralisation, on chauffe la solution de réaction pour éliminer le chlorure

de méthylène. On obtient ainsi une solution aqueuse à environ 25% de sel sulfate de sodium.

TEMOIN 2.-

Sulfatation d'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur au moyen d'acide chlorosulfonique (sans réaliser l'hydrogénation).

On répète la procédure de l'exemple 5, à l'exception que l'on utilise un éthoxylate d'alcool secondaire supérieur qui n'a pas subi d'hydrogénation à la place de l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur qui a subi le traitement d'hydrogénation de l'exemple 3.

EXEMPLE 7.-

Sulfatation d'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur au moyen d'anhydride sulfurique.

Dans un tube de réaction formant une zone de réaction cylindrique, ayant 5 mm de diamètre intérieur et 100 cm de longueur, on fait s'écouler l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur qui a subi le traitement d'hydrogénation de l'exemple 3, sous la forme d'une fine pellicule à une vitesse de 16,2 g par minute, via un réservoir liquide supérieur, au moyen d'un déversoir placé dans la partie supérieure du tube de réaction et ceci, le long de la paroi interne du tube de réaction. En même temps, l'anhydride sulfurique dilué au moyen d'un gaz inerte s'écoule au travers d'une buse placée dans la partie supérieure du tube de réaction. Le gaz inerte s'écoule par une entrée placée entre la buse et le tube de réaction. Le débit dans le tube de réaction du gaz inerte entrant total est placé à 30 m par seconde et la concentration de l'anhydride sulfurique dans le gaz mixte entrant total est établie à 4% en volume. Le rapport molaire de l'anhydride sulfurique qui s'écoule, à l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur qui s'écoule est maintenu à 1:1. La température de la solution est maintenue à 15°C en éliminant la chaleur générée par la réaction de l'éthoxylate avec l'anhydride sulfurique au moyen d'un agent de refroidissement s'écoulant

à l'extérieur du tube de réaction. Le fluide sortant du tube de réaction est séparé par un cyclone en le gaz inerte et le produit de la réaction. On neutralise immédiatement le produit de la réaction au moyen d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. On obtient ainsi une solution aqueuse d'environ 25% de sel sulfate de soude.

EXEMPLE 8.-

Sulfatation d'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur au moyen d'anhydride sulfurique (en présence d'un solvant).

On répète la procédure de l'exemple 7, sauf que l'on dilue l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur avec environ 2 fois son poids de chlorure d'éthylène et l'éthoxylate dilué s'écoule sous la forme d'une fine pellicule à un débit volumique de 48,6 g par minute. Le fluide sortant du tube de réaction est séparé par un cyclone en le gaz inerte et le produit de réaction. A ce moment, on élimine partiellement le chlorure d'éthylène utilisé comme solvant car il est entraîné par le gaz inerte. Le produit de réaction contenant le chlorure d'éthylène résiduel est immédiatement neutralisé au moyen d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Après la neutralisation, on chauffe le produit de réaction pour chasser le chlorure d'éthylène résiduel. On obtient ainsi une solution aqueuse d'environ 25% de sel sulfate de soude.

TEMOIN 3.-

Sulfatation d'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur au moyen d'anhydride sulfurique (sans hydrogénation).

On répète le procédé de l'exemple 7, à l'exception que l'on utilise un éthoxylate d'alcool secondaire supérieur qui n'a pas subi de traitement d'hydrogénation, à la place de l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur qui a subi le traitement d'hydrogénation de l'exemple 3.

On compare, au niveau du rendement et de la qualité, les sels éthoxysulfate d'alcool supérieur obtenus dans les exemples 5 à 8 et les témoins 2 et 3. Les résultats

sont donnés au tableau II. Les procédés suivants sont utilisés pour l'évaluation.

Rapport de sulfatation.

On détermine cette amplitude par le procédé de calcul des différences finies, au moyen des concentrations efficaces en composants (procédé de Epton) et des concentrations des produits solubles dans l'éther de pétrole.

Teinte.

On détermine la teinte par comparaison de la couleur de la solution aqueuse à 25% d'un produit donné de sulfatation (sel de sodium) avec celle de la solution standard de Hasen.

Odeur.

On détermine l'odeur en chauffant la solution aqueuse à 1% en poids d'un produit donné de sulfatation (sel de sodium) à 50°C.

TABLEAU II

	(1) Ethoxylate d'alcool comme matière brute	(2) Agent de sulfatation	Solvant	Rapport molaire (2)/(1)	Résultats		
					Rapport de sulfatation	Teinte	Odeur
Exemple 5	hydrogénation	acide chlorosulfonique	aucun	1:1	958	150	o
Exemple 6	hydrogénation	acide chlorosulfonique	chlorure de méthylène	1:1	978	50	o
Exemple 7	hydrogénation	anhydride sulfurique	aucun	1:2	908	200	o
Exemple 8	hydrogénation	anhydride sulfurique	chlorure de méthylène	1:2	948	100	o
Témoin 2	pas d'hydrogénation	acide chlorosulfonique	aucun	1:1	938	250	Δ~X
Témoin 3	pas d'hydrogénation	anhydride sulfurique	aucun	1:2	888	300	X

0360750

La composition de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur suivant la présente invention a une concentration extrêmement élevée et se présente sous forme d'un état liquide par rapport aux compositions classiques décrites ici. Ainsi, elle permet l'obtention de produits finaux sous une forme compacte et s'adapte de manière très appropriée aux formulations pour détergents de cuisine, détergents pour fibres laineuses, détergents pour machinerie lourde, nettoyants ménagés, détergents pour le nettoyage et détergents pour les automobiles.

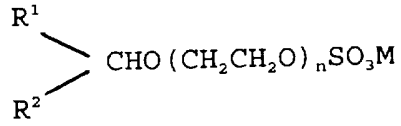
Le procédé de la présente invention pour la préparation du sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur permet d'éviter une réaction secondaire au cours de l'étape de sulfatation et prévient ainsi la dégradation de la qualité du produit par la formation de produits secondaires sous forme d'impuretés, comme des composés insaturés, même en quantité minime, dans l'adduit oxyde d'éthylène d'un alcool secondaire supérieur résultant de l'oxydation de n-paraffine, modifié par un traitement d'hydrogénation. En outre, au moyen d'un solvant approprié dans l'étape de sulfatation, on peut obtenir le produit de sulfatation de l'éthoxylate d'alcool secondaire supérieur avec une qualité élevée et un rendement élevé en augmentant l'efficacité du contact entre la matière brute et l'agent de sulfatation et en prévenant la formation de points chauds dans le système de réaction. En particulier dans le système de réaction en mode discontinu au moyen d'acide chlorosulfonique, l'utilisation d'un solvant ayant un point d'ébullition proche de la température de réaction permet de réaliser la réaction au reflux et permet l'élimination efficace de chaleur.

Le sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur obtenu par la présente invention bénéficie d'une pureté élevée et excelle au niveau de qualités telles que teinte et absence d'odeur nuisible et ne nécessite pas de travaux supplémentaires de blanchiment et de désodorisation

et peut être utilisé de manière extensive comme base pour la détergence dans de nombreuses applications.

REVENDICATIONS

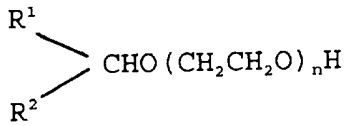
1.- Composition de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur liquide de concentration élevée, comprenant 35 à 60% en poids d'un sel éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur représenté par la formule générale (I):



(I)

(dans laquelle R^1 et R^2 représentent indépendamment un radical alcoyle linéaire de 1 à 18 atomes de carbone, pourvu que le nombre total d'atomes de carbone de R^1 et R^2 se situe dans l'intervalle de 7 à 19, n représente un nombre naturel situé dans l'intervalle de 1 à 20, et M représente un atome de métal alcalin), et 65 à 40% en poids d'eau.

2.- Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le sel éthoxysulfate est obtenu en réalisant la sulfatation d'un éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur représenté par la formule générale (II):



(II)

(dans laquelle R^1, R^2 et n ont les mêmes significations que dans la revendication 1) par la réaction de celui-ci avec de l'acide chlorosulfonique ou de l'anhydride sulfurique et ensuite, neutralisation du sulfate résultant avec un composé métallique alcalin.

3.- Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le composé de métal alcalin est un hydroxyde de métal alcalin.

096007 50

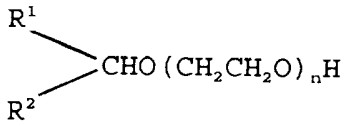
4.- Composition suivant la revendication 3, caractérisée en ce que l'hydroxyde de métal alcalin est de l'hydroxyde de sodium.

5.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comporte un agent de solubilisation ou un agent pour ajuster la viscosité en un quantité non supérieure à 5% en poids par rapport à la quantité totale d'eau et de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire.

6.- Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comporte un agent de solubilisation ou un agent pour ajuster la viscosité en un quantité non supérieure à 3% en poids par rapport à la quantité totale d'eau et de sel éthoxysulfate d'alcool secondaire.

7.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle ne contient pas d'agent de solubilisation ni d'agent pour ajuster la viscosité.

8.- Procédé de préparation d'un sel, éthoxysulfate d'alcool secondaire supérieur, caractérisé en ce que l'on soumet un éthoxylate d'alcool secondaire supérieur représenté par la formule générale (II):



(II)

(dans laquelle R^1 et R^2 représentent indépendamment un radical alcoyle linéaire de 1 à 18 atomes de carbone, pourvu que le nombre total d'atomes de carbone de R^1 et R^2 se situe dans l'intervalle de 7 à 19, n représente un nombre naturel situé dans l'intervalle de 1 à 20, et M représente un atome de métal alcalin) à un traitement d'hydrogénation et ensuite, en ce que l'on sulfate le produit d'hydrogénation au moyen d'acide chlorosulfonique ou d'anhydride sulfurique.

09600750

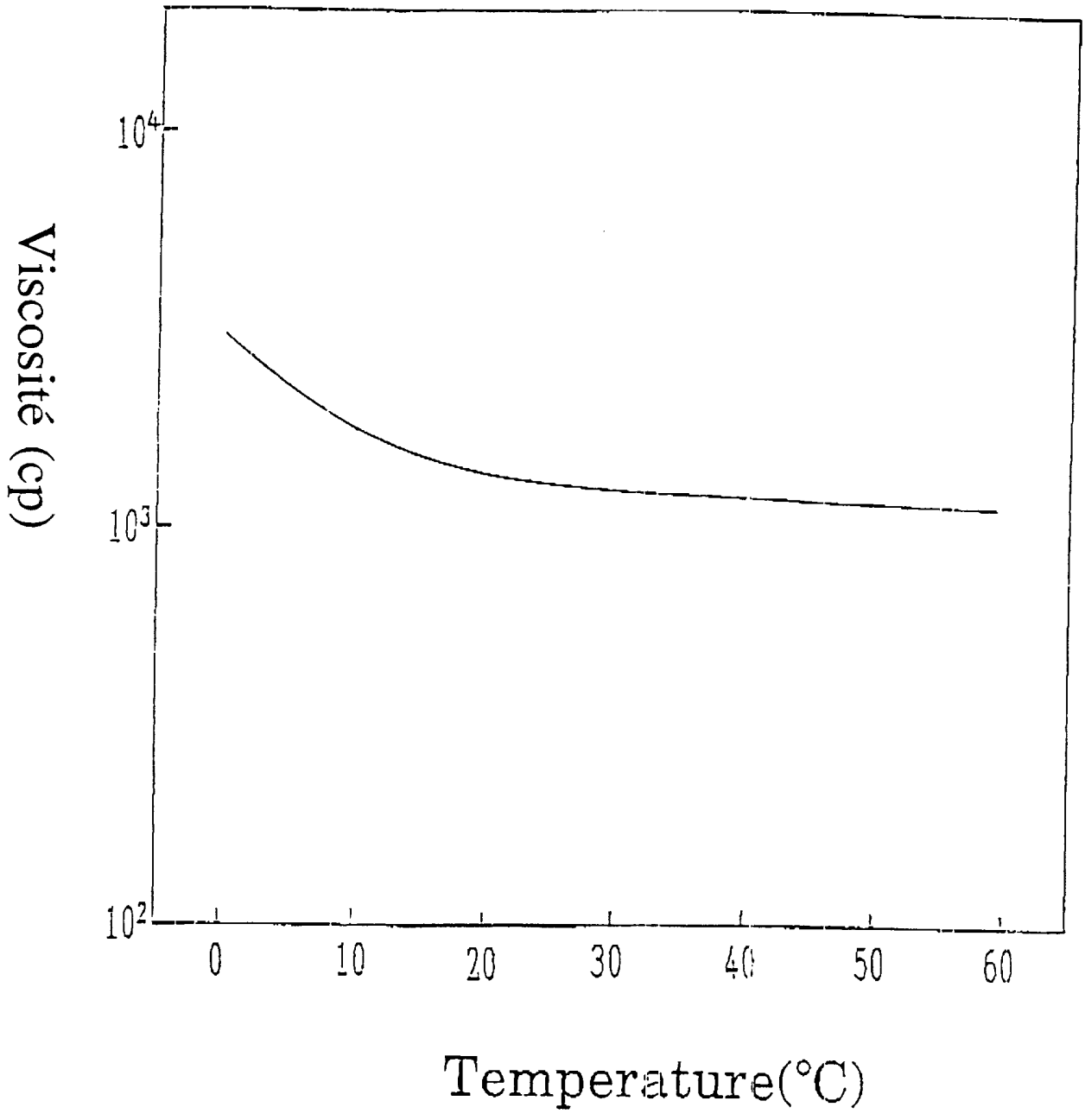
9.- Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le traitement d'hydrogénation utilise un catalyseur à base d'un métal du groupe VIII.

10.- Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le traitement d'hydrogénation utilise de l'hydrure de bore-sodium ou de l'hydrure de lithium-aluminium.

11.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la sulfatation utilise un solvant.

12.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que le solvant est un solvant de type chloré, un solvant de type hydrocarbure ou un solvant de type éther.

FIG. 1



Numero de la demande nationale

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

BO 6220
BE 9600750

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	GB 2 146 643 A (COLGATE-PALMOLIVE) 24 avril 1985 * revendications 1,5 * ---	1	C07C305/10 C07C303/24
D,A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7627 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 76-51296X XP002063060 & JP 51 017 538 B (NITTO CHEMICAL INDUSTRY) * abrégé * -----	1	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

C07C

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
22 avril 1998	English, R

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BO 6220
BE 9600750

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-04-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2146643 A	24-04-1985	US 4544493 A	01-10-1985
		AU 563561 B	16-07-1987
		AU 3293484 A	28-03-1985
		BE 900659 A	25-03-1985
		BR 8404724 A	13-08-1985
		CA 1224798 A	28-07-1987
		CH 666489 A	29-07-1988
		DE 3434136 A	11-04-1985
		DK 444184 A	23-03-1985
		FR 2552428 A	29-03-1985
		MX 166213 B	23-12-1992