the 2 000 684

50376
199
400

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SPECTROCHIMIE

par

Stephane BOUCHOT
Ingénieur ESCOM

UNIVERSITÉ DES SC. ET TECHN. BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE

SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES TENSIO-ACTIVES DES ESTERS ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES A CARACTERE NON IONIQUE PARTIEL

Thèse confidentielle, soutenue le 8 décembre 1994, devant la COMMISSION D'EXAMEN :

Président	: D.COUTURIER
Rapporteurs	: C. PETIT : R. HOUSSIN
Examinateurs	: B. HASIAK

J'exprime à Monsieur le Professeur Daniel COUTURIER, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, toute ma reconnaissance pour avoir bien voulu superviser l'ensemble de mes travaux et accepter la présidence du jury. Ses encouragements et la bienveillance qu'il a manifesté à mon égard ont été pour beaucoup dans la rédaction de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur Christophe PETIT, chargé de recherche au CEA et détaché du Laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Interfaciaux de l'Université de PARIS VI, et Monsieur Raymond HOUSSIN Maître de Conférences à l'Institut de Chimie Pharmaceutique, de bien vouloir juger de mon travail en tant que rapporteurs, surtout compte tenu du faible délai dont ils ont disposé pour lire ce mémoire.

Je remercie également Monsieur Bruno HASIAK d'avoir accepté d'être examinateur pour mon travail : il a toujours été disponible lorsque le besoin s'en faisait sentir à propos de problème de synthèse ou autre.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Messsieurs Didier BARBRY, Bernard MOUCHEL et Guy RICART, pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter pour les analyses de Résonance Magnétique Nucléaire ou de Spectrométrie de Masse.

Je remercie aussi toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce manuscrit, et en particulier les amis qui ont bien voulu m'héberger dans la phase finale de la rédaction, Mr Xavier HOCCART ainsi que Mr Frédéric POTENCIER et sa famille.

Ce travail n'aurait pas pu exister non plus sans Messieurs Bernard FROMIGUE et Patrick MONDI, qui furent les Responsables Scientifiques successifs du Laboratoire de Recherche de la division CHIMIE PETROLE de la société GERLAND au moment où ce sujet a été initié en partenariat avec cette société : qu'ils en soient ici remerciés.

Je profite de l'occasion pour remercier aussi d'autres personnes alors rencontrées chez GERLAND, et qui m'ont aidé dans mon apprentissage des notions particulières aux tensio-actifs : Messieurs Bruno ROCHETTI, Hervé WYART, Gérard BATORI et Hervé BROSSAS, Mesdames Marie-Pierre STRUBB et Maryse DECLOQUEMENT.

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION 5

INTRODUCTION AUX ESTERS ALPHA SULFO CARBOXYLIQUES 7

1° GENERALITES 7

a) Structure moléculaire 7

b) Synthèse des esters alpha sulfocarboxyliques 7

2° ESTERS ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES A DOUBLE FONCTIONNALISATION ANIONIQUE ET NON IONIQUE 9

a) Introduction et schéma des synthèses 9

b) Nomenclature officielle et pratique 10

c) Antériorités concernant l'utilisation d'alcools à motifs oxyde d'alkylène pour l'estérification des acides alpha sulfo carboxyliques ... 12

II. DISCUSSION 14

A. DISCUSSION RELATIVE A LA SULFONATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES 14

1° AVANT-PROPOS 14

2° DISCUSSION DES RESULTATS DE NOS SULFONATIONS 15

a) Premières expériences personnelles : sulfonation de l'acide dodécanoique 15

b) Extension de la méthode de sulfonation aux autres acides carboxyliques 20

c) Comparaison avec d'autres procédés de sulfonation en phase solvant 22

3° DISCUSSION SUR LES MECANISMES REACTIONNELS 26

4° METHODES D'ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES 30

a) Avant-propos 30

b) Analyses en chromatographie sur couche mince 30

c) Analyse par Chromatographie Liquide Haute Pression 31

B. DISCUSSION RELATIVE A L'ESTERIFICATION DES ACIDES ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES 35

1° AVANT-PROPOS 35

2° REVUE DES METHODES D'ESTERIFICATION D'ACIDES ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES 36

3° ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFO DODECANOIQUE PAR LE 2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL.....44

a) Estérifications exploratoires de l'acide 2-sulfo dodécanoique par le 2-(2-Méthoxy éthoxy)éthanol 44

b) Estérification de l'acide 2-Sulfododécanoique par le 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol : méthode définitive.....47

3° AUTRES ESTERIFICATIONS AVEC ENLEVEMENT AZEOTROPIQUE DE L'EAU 53

a) Estérification des acides alpha sulfocarboxyliques par le 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol.....53

b) Estérification des acides alpha sulfocarboxyliques par l'éther monométhylique du propylène glycol 54

c) Estérification des acides alpha sulfocarboxyliques par le 2-(2-Butoxy éthoxy) éthanol 55

d) Estérification de l'acide 2-sulfo dodécanoique par un 2-Ethyl hexanol éthoxylé.....55

e) Estérification des acides 2-Sulfo décanoique et 2-Sulfo dodécanoique par le 2-Ethyl hexanol 56

4° ESTERIFICATIONS DES ACIDES ALPHA SULFO CARBOXYLIQUES PAR DES ALCOOLS VOLATILS.....57

C. DISCUSSION RELATIVE AUX PROPRIETES TENSIO-ACTIVES DES ACIDES ET ESTERS ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES.....58

1° SOLUBILITE DANS L'EAU ET TOLERANCE AU CALCIUM 59

2. RESISTANCE A L'HYDROLYSE BASIQUE 60

3° BIODEGRADABILITE DES ESTERS ALPHA SULFO CARBOXYLIQUES 64

4° TENSIONS SUPERFICIELLES ET INTERFACIALES.....65

5° POUVOIR MOUILLANT DES ESTERS ALPHA SULFO CARBOXYLIQUES 71

6° POUVOIR MOUSSANT DES ESTERS ALPHA SULFO CARBOXYLIQUES 72

7° POUVOIR DISPERSANT DES SAVONS CALCAIRES 73

8° POUVOIR DETERGENT.....73

9° TABLEAUX DE PROPRIETES 74

III. MODES OPERATOIRES AVEC ANALYSES CLHP 84

A. SULFONATIONS.....84

B. ESTERIFICATIONS.....103

IV. PARTIE SPECTRALE.....144

A. SPECTROMETRIE INFRAROUGE.....145

B. SPECTROMETRIE DE MASSE.....151

C. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....155

1° RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON.....155

2. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU C13.....160

V. OPTIMISATION DE SULFONATION PAR METHODE SIMPLEX.....162

SIMPLEX : OPTIMISATION DU RENDEMENT DE LA SULFONATION DE L'ACIDE DODECANOIQUE.....163

1° METHODE D'OPTIMISATION SIMPLEX ET DERIVES.....163

2° APPLICATION A LA SULFONATION DE L'ACIDE DODECANOIQUE.....168

VI. CONCLUSION.....185

ANNEXE 1 : TENSIO-ACTIFS MODE D'EMPLOI.....186

A. INTRODUCTION AUX TENSIO-ACTIFS.....187

1° PHYSICO-CHIMIE DES INTERFACES.....187

2° METHODES D'ESSAIS.....204

B. LES DIFFERENTES CLASSES DE TENSIO-ACTIFS.....213

1° CLASSES DE TENSIO-ACTIFS.....213

2° BIODEGRADABILITE DES TENSIO-ACTIFS.....217

ANNEXE 2 : APPLICATIONS.....224

APPLICATIONS RENCONTREES (HORS DETERGENCE).....225

1° ENERGIE ET INDUSTRIES EXTRACTIVES.....225

2° METALLURGIE.....228

3° POLYMERES.....230

4° DIVERSES INDUSTRIES.....235

5° ALIMENTATION ENVIRONNEMENT ET SANTE.....237

I. INTRODUCTION

AVANT-PROPOS

Le sujet de cette thèse concerne la synthèse et l'étude des propriétés d'esters alpha sulfo carboxyliques, qui sont utiles en tant que substances tensio-actives. Notre démarche a été d'étudier du mieux possible les propriétés tensio-actives de ces produits en relation avec leur structure moléculaire, pour ensuite sélectionner des formules méritant d'être développées plus avant au niveau synthèse.

L'organisation de ce mémoire reflète assez bien cette démarche : dans un premier temps, nous avons dû résoudre les graves problèmes de synthèse et de pureté qui se présentaient au niveau de la formule initialement pressentie par les parties intervenant dans le projet*, puis dans un deuxième temps, nous avons fait évoluer les structures moléculaires des produits par touches légères ou bien au contraire de manière plus ou moins radicale, en notant à chaque fois les modifications intervenant dans les propriétés tensio-actives et en restant à l'affût il va de soi, des problèmes de synthèse et de pureté qui pouvaient se présenter. Nous avons ensuite réalisé une étude dite "simplex", d'optimisation du rendement, pour un intermédiaire à notre avis crucial dans la synthèse de plusieurs formules particulièrement intéressantes.

Pour les lecteurs qui ne seraient pas bien familiarisés avec les notions, les méthodes et les instruments de mesure propres au domaine des tensio-actifs et des détergents, nous avons eu soin de constituer en annexe, un dossier assez solide en principe, pour leur éviter de rechercher constamment des éléments de réponse dans des documents externes au mémoire, bien que cela reste évidemment possible : le dossier en question est relativement riche en références diverses.

Inversement, le spécialiste n'aura sans doute nul besoin de ce dossier pour rentrer dans le vif du sujet. On verra de toute façon, que la nouveauté des composés synthétisés, ne se situe pas tellement au niveau de la nature des groupes chimiques proposés qui restent classiques, mais plutôt dans leur association en situation de proximité : les produits proposés sont pour la plupart à caractère mixte, à la fois anioniques et non ioniques.

Une autre annexe a été constituée avec certaines des applications de nos produits que nous avons relevées dans la littérature, pour ceux qui croiraient, que les tensio-actfs sont seulement synonymes de lessives ou de produits d'hygienne corporelle.

* Ce travail a été soutenu par une convention CIFRE, et réalisé en partenariat avec l'industrie : grâce à la mise à disposition de matériel adapté, nous avons pu réaliser l'étude des propriétés tensio-actives des produits chez GERLAND CHIMIE PETROLE (ancienne division de GERLAND maintenant absorbée par CECA SA). Les analyses chromatographiques et spectroscopiques et toutes les synthèses, y compris les expériences "simplex" d'optimisation, ont par contre été effectuées sous la direction du Professeur COUTURIER dans le Laboratoire de Chimie Organique et Environnement de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

INTRODUCTION AUX ESTERS ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES

1° GENERALITES

a) Structure moléculaire

Jusqu'à il y a une vingtaine d'années, les esters alpha sulfocarboxyliques constituaient une famille pour le moins mineure parmi les tensio-actifs anioniques, presque une curiosité. Aujourd'hui par contre, tout porte à croire qu'à la faveur d'exigences toujours plus élevées en terme de biodégradabilité, ces molécules pourraient effectuer un retour en force sur le devant de la scène[1,2,3,4,5,6].

Il est probable qu'avec ces molécules, on a voulu à l'origine résoudre le vieux problème de la faible tolérance des savons pour les eaux calcaires. Si on compare en effet, la structure d'un sel alcalin d'acide gras classique avec celle d'un ester alpha sulfocarboxylique, on constate que les différences portent essentiellement sur la partie hydrosoluble :

Sel alcalin d'acide carboxylique

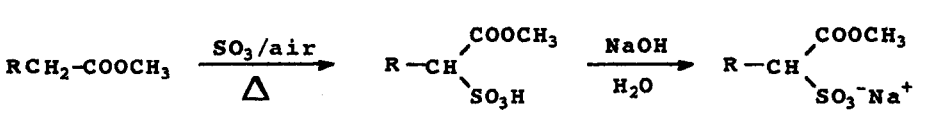
sel alcalin d'ester alpha sulfocarboxylique

Il est visible que la fonction carboxylate a été bloquée pour éviter qu'elle réagisse en présence d'ions alcalino-terreux. En même temps, afin de reconstituer une partie hydrophile, on a greffé une fonction sulfonate, logiquement moins susceptible de poser des problèmes avec électrolytes. Enfin, on a respecté la partie hydrophobe de la molécule (hormis le fait qu'elle ait subi une diminution de sa longueur d'une unité), ce qui donne au produit de très bonnes chances de conserver la même biodégradabilité que celle dont bénéficie le savon initial.

b) Synthèse des esters alpha sulfocarboxyliques

On voit immédiatement qu'il y a deux voies de synthèses privilégiées : sulfonation des acides carboxyliques saturés suivie d'estérification, ou bien sulfonation d'esters préexistants.

L'industrie a pour l'instant choisi la deuxième voie : les esters méthyliques à l'état fondu, offrent une fluidité telle qu'ils peuvent s'accommoder à peu près de manière satisfaisante des sulfonateurs à feux continus, développés dans le cadre de l'industrie des tensio-actifs anioniques de types sulfates ou sulfonates. On utilise de l'anhydride sulfurique dilué par de l'air ou un gaz inerte et on fait l'économie d'un solvant[7,8,9,10,11,12] :



Le procédé est assez délicat à maîtriser : il faut d'abord considérablement durcir les conditions de la sulfonation par rapport à ce que l'on connaît d'autres réactions seulement similaires en apparence (additions électrophiles sur une oléfine ou un aromatique et autres sulfatations d'alcool) : il s'agit, rien moins ici, que de s'attaquer à une position saturée, favorisée il est vrai mais très faiblement, par la proximité immédiate du groupe carboxylique.

Résultat : la couleur du produit est parfois très fonçée au sortir du sulfonateur (mais de moins en moins souvent), ce qui rend alors nécessaire un traitement de blanchiment chimique (eau oxygénée ou autres oxydes de chlore), avant de passer à la neutralisation[13,14,15,16] . Il semble aussi qu'il y a hydrolyse en partie de la fonction ester, pendant la sulfonation d'une part, dans les traitements ultérieurs d'autre part.

La sulfonation des esters autres que méthyliques s'est par ailleurs révélée être un vrai casse-tête, pas seulement à cause de problèmes de fragilité de la fonction ester mais surtout à cause de problèmes de viscosité des réactifs. Seuls les esters éthyliques semblent pouvoir être utilisés avec quelques succès dans l'avenir[17], ce qui limite quelque peu la variété des produits pouvant être mis sur le marché (on sait que la pérénité d'une formule est bien mieux assurée lorsqu'il est possible de la faire évoluer facilement, ne serait-ce que pour contrer la concurrence).

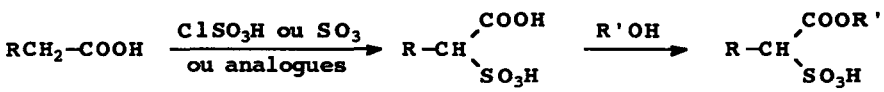
Quoiqu'il en soit, les esters méthyliques alpha sulfocarboxyliques produits pour le moment, semblent répondre à une demande pour un tensio-actif bon marché, biodégradable et pouvant rentrer dans la formulation de détergents à teneur réduite en phosphate (voir en particulier la notion de pouvoir dispersant des savons calcaires dans le dossier tensio-actif : mode d'emploi).

Il est par contre très dommageable pour l'image d'autres esters alpha sulfocarboxyliques à venir, que les industriels ne puissent garantir un taux d'estérification d'au moins 80% pour leurs produits (on verra que ce taux est le plus souvent proche de 60%).

2° ESTERS ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES A DOUBLE FONCTIONNALISATION ANIONIQUE ET NON IONIQUE

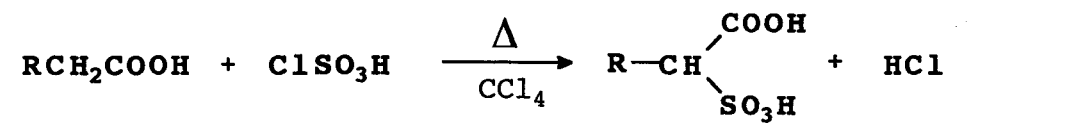
a) Introduction et schéma des synthèses

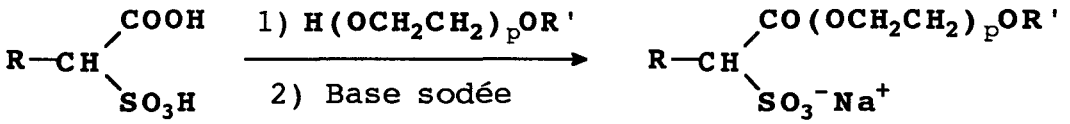
Le Laboratoire de Chimie Organique et Environnement de l' Université des Sciences et Techniques de Lille et nous-même, associés pour l'occasion avec la Société GERLAND CHIMIE sur la base d'une convention CIFRE-thèse de Doctorat, avons choisi une voie de synthèse qui passe par la sulfonation préalable des acides carboxyliques saturés, ce qui laisse ensuite toute latitude pour effectuer une estérification avec à peu près n'importe quel type d'alcool :



Pour la première étape de la synthèse, l'acide chlorosulfonique devait être choisi d'un commun accord, par la division Chimie de la société GERLAND d'une part (probablement en raison de son expérience de la manipulation du réactif), par le Laboratoire du Professeur COUTURIER d'autre part, qui semblait ne faire aucune confiance à l'anhydride sulfurique en ce qui concerne la régio-sélectivité de l'attaque sur les acides carboxyliques.

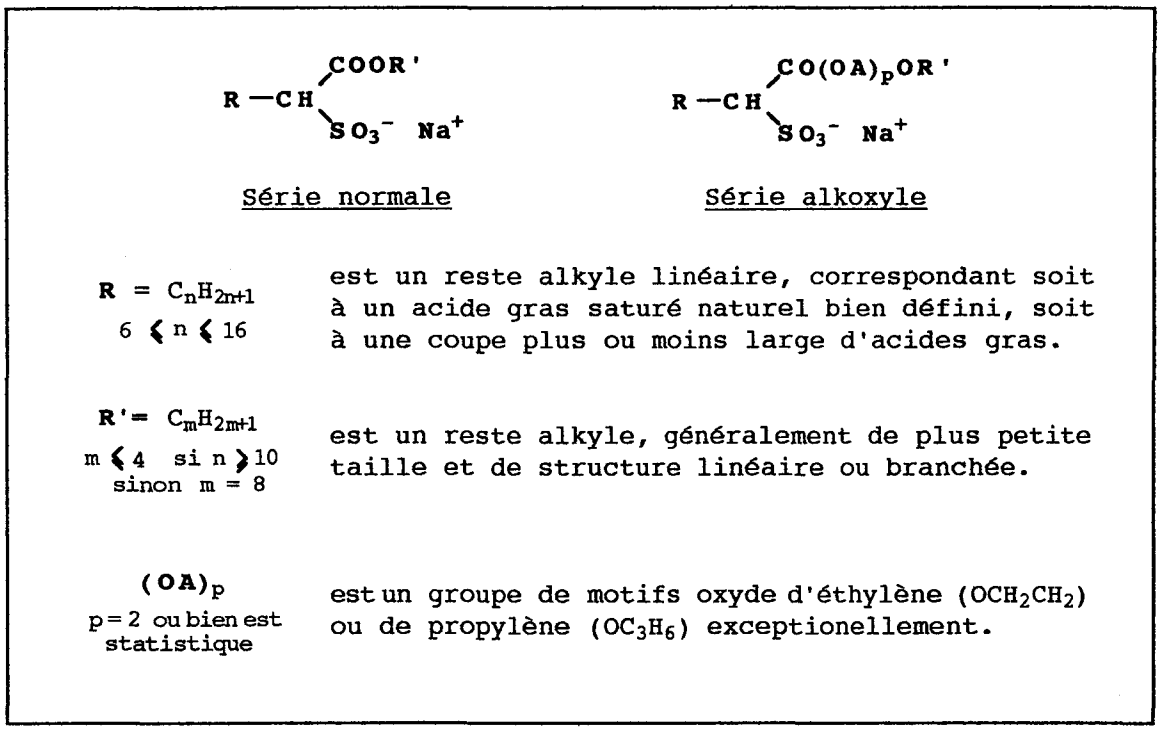
Pour ce qui est de l'estérification, il était entendu qu'il fallait se démarquer de ce qui existait déjà, en concentrant les efforts sur l'estérification d'alcools faiblement à moyennement éthoxylés, tout en espérant de nouvelles propriétés de la conjonction en situation de proximité de groupes hydrophiles non ioniques et anioniques :





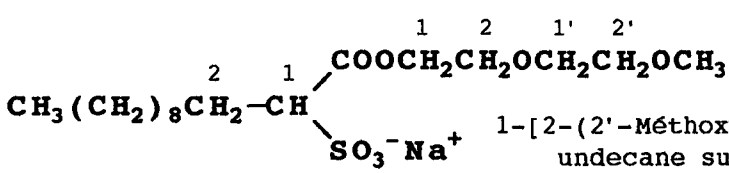
Finalement, après un certain nombre d'expériences, nous avons pu mettre au point la synthèse et étudier les propriétés tensio-actives, de toute une famille de tensio-actifs présentant des structures désirées, avec en plus des tensio-actifs à double caractère amphotère et non ionique (fig. 1) :

Fig. 1 - Esters alpha sulfocarboxyliques synthétisés dans le cadre de nos travaux.

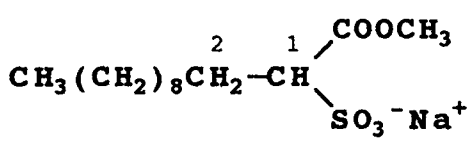


b) Nomenclature officielle et pratique

La nomenclature officielle voudrait qu'on considère qu'on a affaire à des sels alcalins d'acides sulfoniques plutôt qu'à des dérivés d'acides carboxyliques, ce qui donne pour les tensio-actifs suivants de la série alkoxylique et de la série normale :

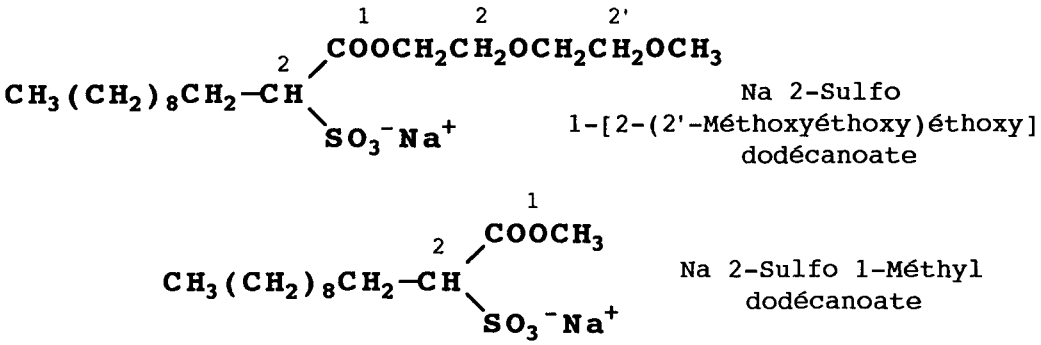


1-[2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy]carbonyl undecane sulfonate de sodium



1-Carbométhoxy undecane sulfonate de sodium

On notera qu'on trouve assez souvent une nomenclature différente dans la littérature, laquelle respecte l'acide carboxylique dont dérive l'ester (c'est le cas dans les "Chemical Abstracts"), ce qui donne alors pour les mêmes molécules :



Le problème se pose en d'autres termes lorsqu'il existe un problème d'isomèrie de la partie alcool (esters dérivant de l'oxyde de propylène) ou si a affaire à un nombre statistique de motifs oxyde d'éthylène : comme on n'a pas alors affaire à des corps purs mais à des mélanges, on se contentera de termes communs tels que : ester alpha sulfocarboxylique du 2-Ethylhexanol éthoxylé, ester alpha sulfocarboxylique d'éther monométhylique du dipropylène glycol, etc...

Signalons encore, que dans le souci de ne pas surcharger certaines figures et tableaux relatifs aux propriétés de tous ces tensio-actifs, nous avons cru bon d'utiliser un code simple permettant de savoir à quelle molécule on a affaire dans tous les cas.

Le mieux pour se rendre compte de la façon dont le code fonctionne est peut-être de donner des exemples concrets (fig. 2, 3, 4) :

Fig. 2 - Code pratique pour la dénomination des esters alpha sulfocarboxyliques.

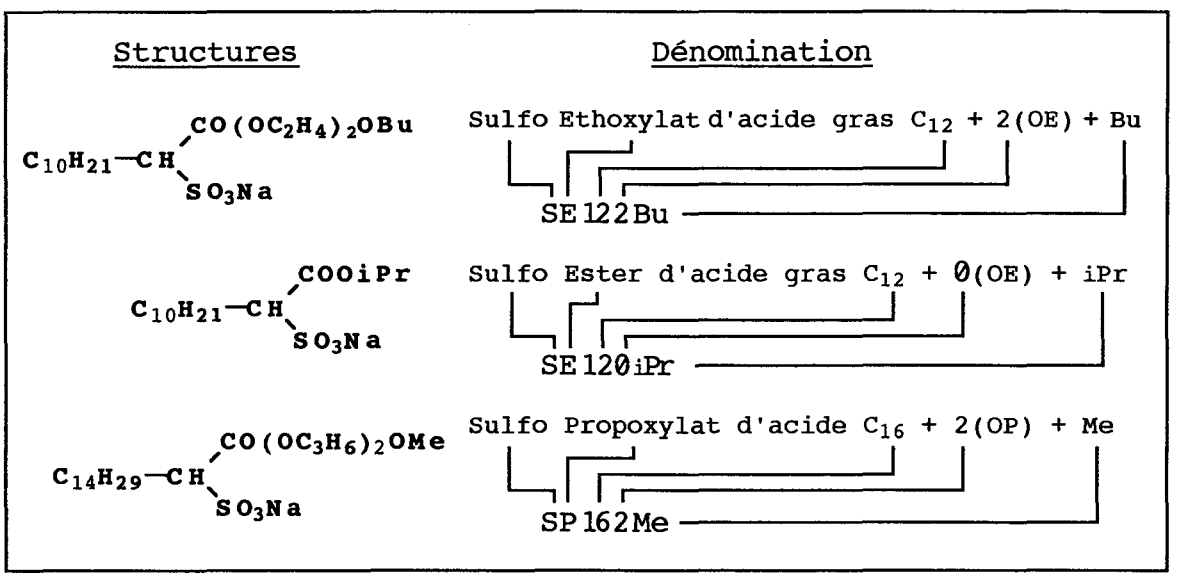


Fig. 3 - Code pratique pour les esters spéciaux (nombre de motifs statistique).

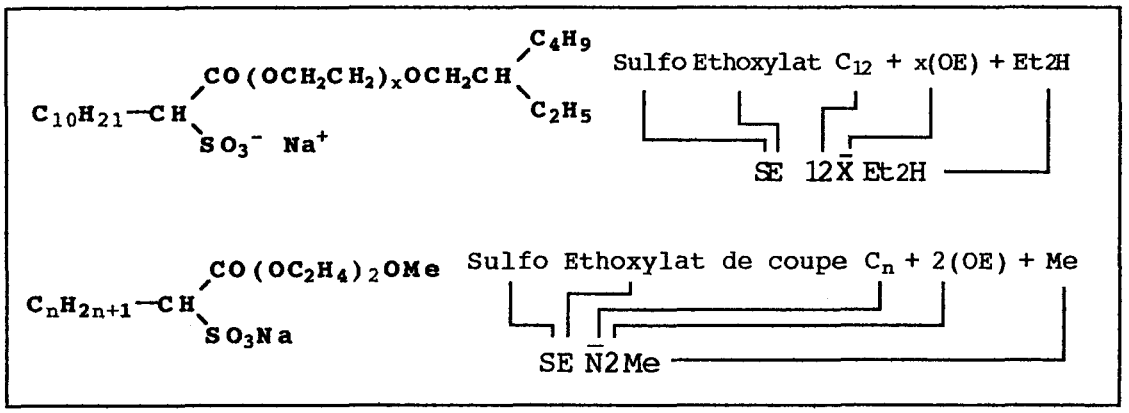
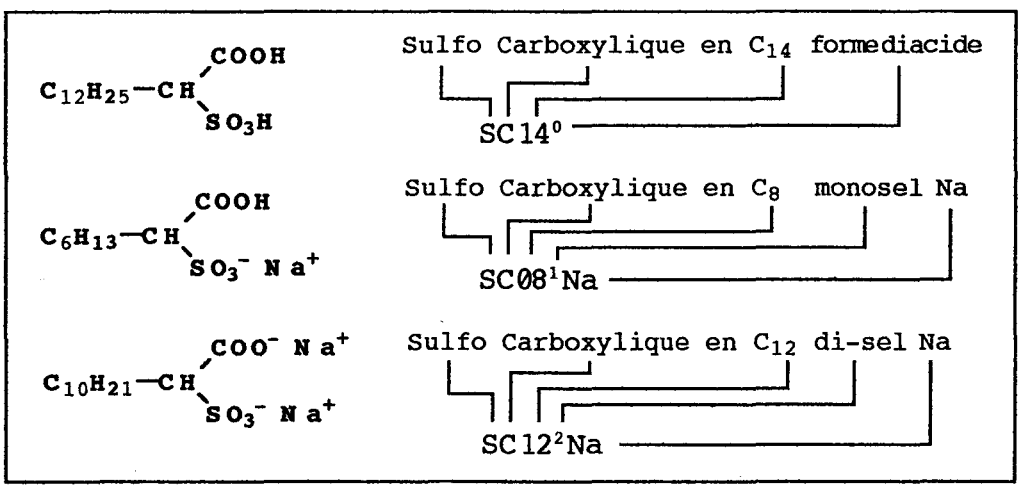


Fig. 4 - Code pratique pour les acides ou sels d'acides alpha sulfocarboxyliques.



c) Antériorités concernant l'utilisation d'alcools à motifs oxyde d'alkylène pour l'estérification des acides alpha sulfocarboxyliques

Il semble que l'idée d'utiliser des alcools non aliphatiques pour les faire réagir sur un acide alpha sulfocarboxylique, soit apparue la première fois, dans un brevet déposé aux Etats-Unis en 1936, par GUENTHER F., CONRAD J. et SAFTIEN K. de l'I.G. FARBEN[18]. A coté d'une des plus anciennes synthèses d'acide alpha sulfocarboxylique (un produit de qualité assez pauvre il est vrai à ce stade), on trouve une liste particulièrement exhaustive d'alcools sensés pouvoir être combinés avec le produit de sulfonation d'acide carboxylique. La liste comprenait entre autres les termes de glycols et de monoéthers de glycols.

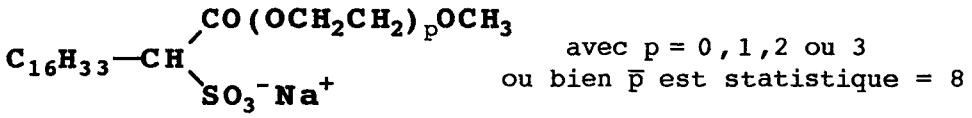
Les glycols et les polyéthylène glycols sont encore cités, exactement dans le même contexte, dans des brevets déposés en 1949 et 1952 aux Etats-Unis et en France par BERT L. de la Société d'Innovations Chimiques[19], dite " SINNOVA ou SADIC ": les brevets concernaient une fois encore, beaucoup plus la sulfonation elle-même, que les estérifications.

Il semble donc que dans les deux cas qui précèdent, les alcools qui nous intéressent se sont retrouvés dans ces listes presque par hasard, ou plutôt du fait du désir des auteurs d'obtenir une protection aussi large que possible par rapport à leur invention centrale. Il ne semble pas qu'un grand nombre de ces estérifications furent réellement tentées, autrement les chercheurs se seraient sans aucun doute aperçus de la spécificité de certaines formules et auraient complété la protection déjà acquise par des brevets d'application.

Les premiers chercheurs à s'être intéressés vraiment de près à l'estérification d'acides alpha sulfocarboxyliques par des alcools quelque peu exotiques, semblent être SHEN K.T. et QUINLAN P.M. de la PETROLITE Corp.[20,21] , qui ont breveté entre 1966 et 1967, toute une série d'esters alpha sulfocarboxyliques, tous basés sur des motifs oxyde d'alkylène (éthylène, propylène, butylène, styrène etc...) et même parfois sur des équivalents soufrés (thiols). Cette fois, il semble bien qu'un grand nombre de ces esters aient été réellement préparés et testés par les chercheurs, peut-être trouvèrent t'ils quelque chose intéressant l'industrie extractive pétrolière.

C'est cependant l'équipe de l'Eastern Regional Research Center (US department of Agriculture) qui est à l'origine de la plus riche base de données connue concernant les esters alpha sulfocarboxyliques, tous types confondus. On peut même dire que pour une grande partie des chercheurs passés et futurs, les travaux effectués de 1950 à nos jours par ces chercheurs, constituent une véritable bible. On trouve ainsi en 1972, une publication de MICICH T, SUCHARSKI M., WEIL J.K. et STIRTON A.J.[22], concernant la réaction du 2-Méthoxy éthanol avec les acides alpha sulfohexadécanoique et alpha sulfooctadécanoique.

Plus récemment enfin, on retrouve des composés de structure quasi identique aux nôtres, à l'occasion de congrès spécialisés[23,24] et surtout dans la thèse PAZ F.[25] à l'Université de PARIS VI (1983), puis de nouveau dans une communication de PERRON R., PAZ F., DUPEYRAT M. et PETIT J.[26] à l'occasion du Premier Congrès Mondial des Agents de surface à Munich en 1984 :



La synthèse n'était qu'esquissée malheureusement : les travaux exposés concernaient surtout l'influence des électrolytes et autres additifs sur les propriétés tensio-actives des produits, en relation avec l'importance de la chaîne non ionique :

Les études montraient notamment que le caractère anionique dominait très nettement chez les deux premiers termes de la série, qu'avec les deux suivants le caractère était sans doute mixte et que pour les composés à nombre d'oxyde d'éthylène statistique élevé (environ 8 motifs oxydes d'éthylène), le comportement devenait quasiment celui d'un tensio-actif non ionique.

II. DISCUSSION

A. DISCUSSION RELATIVE A LA SULFONATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES

1°AVANT-PROPOS

a) A propos d'un sujet déjà bien avancé

A notre arrivée dans le Laboratoire du Pr COUTURIER, nous nous sommes rapidement rendu compte que ce laboratoire avait déjà accumulé une grande expérience dans la sulfonation des acides mono carboxyliques saturés.

Il semble qu'à l'origine, ce soit le Pr. COUTURIER lui-même qui ait pris de son temps précieux pour lancer ce sujet original : sans doute essaya t'il alors un certain nombre de réactifs et de modes opératoires avant de sélectionner finalement le tétrachlorure de carbone comme solvant et l'acide chlorosulfonique comme meilleur agent de sulfonation.

C'est grâce encore à la personne de DOUCHAIN C., qui avait récemment travaillé le sujet pour son DEA de Chimie Macromoléculaire, que nous avons pu nous familiariser rapidement avec le mode opératoire le plus récent concernant la sulfonation des acides monocarboxyliques saturés.

b) Organisation des recherches

Synthèse d'acides alpha sulfocarboxyliques

On verra que grâce à l'avancement considérable des travaux préexistants (on donnait un rendement de 80-85% comme assez courant pour la sulfonation de l'acide octadécanoique), nous n'avons pas éprouvé trop de peine à synthétiser à peu près tous les acides alpha sulfocarboxyliques dont nous avions besoin pour notre étude.

Recherche bibliographique sur la sulfonation et ses mécanismes

Il nous a parus toutefois indispensable d'enrichir le stock d'articles disponibles (beaucoup trop réduit selon nous), pour pouvoir confronter efficacement, l'expérience du Laboratoire avec celle d'autres équipes.

Recherche de méthodes d'analyse adaptées

Dans ce domaine beaucoup restait à faire, mais on doit dire ici pour la défense des précédents opérateurs, qu'on avait sans doute payé de malchance en choisissant sans le savoir, un acide carboxylique (l'acide octadécanoique) donnant des dérivés trop peu solubles dans la plupart des milieux pour être étudiés convenablement (sans doute à cause de sa chaîne aliphatique un peu longue).

Les techniques de titrage acido-basique (indice d'acide) s'étaient d'abord révélées peu praticables en raison de la précipitation très importante de sels insolubles pendant les neutralisations (même en passant dans les milieux recommandés : milieu alcoolique).

Le résultat des analyses élémentaires directes (C, H, N) était souvent rendu assez aléatoire, sans doute à cause de mauvaises caractéristiques de combustion (erreur systématique sur le %C) mais plus probablement à cause d'une hygroscopie variable d'un dérivé à l'autre.

L'analyse par résonance magnétique nucléaire était rendue également très difficile pour des problèmes de précipitation d'insolubles dans la plupart des solvants usités et enfin la spectrométrie de masse classique (impact électronique ou ionisation chimique) se révélait elle-même inadaptée.

2°DISCUSSION DES RESULTATS DE NOS SULFONATIONS

Le plus urgent selon nous, était de synthétiser un acide alpha sulfocarboxylique dont la taille de la partie hydrophobe soit plus faible que celle déjà expérimentée, de façon à tirer le meilleur parti des diverses techniques d'analyse qui s'offraient à nous et vérifier ainsi que l'on pouvait s'engager vers l'estérification sur des bases aussi saines que possible.

C'est pourquoi nous avons décidé de reprendre les études à partir de la sulfonation de l'acide dodécanoique en lieu et place de celle de l'acide octadécanoique.

a) Premières expériences personnelles : sulfonation de l'acide dodécanoique

Pour cette première expérience de la sulfonation, nous avons pu bénéficier de l'aide de DOUCHAIN C., ce qui a permis d'éclaircir certains points :

Généralités

Etant donné que tous les acides carboxyliques à partir de l'acide décanoique ne sont pas des liquides à la température ordinaire et restent assez visqueux à l'état fondu même à des températures assez élevées, on comprendra qu'il est nécessaire d'utiliser un solvant afin d'éviter la carbonisation totale de ces acides sous l'action d'un agent de sulfonation quelconque.

Nous avons cependant été averti, que même avec un solvant aussi inerte chimiquement que le tétrachlorure de carbone et les meilleures précautions opératoires imaginables (dilution importante, pureté des réactifs, agitation vigoureuse et addition lente d'agent de sulfonation, couverture d'azote, etc...), on avait rarement vu auparavant dans ce laboratoire des milieux réactionnels noircir à une vitesse et à un point comparable avec ce qu'il a été observé avec la sulfonation des acides carboxyliques.

C'est d'ailleurs pour cela que le solvant se révèle à ce point indispensable d'après les différents opérateurs ayant approché le sujet : il se trouve ainsi que le tétrachlorure de carbone solubilise très bien les réactifs ainsi que les sous-produits noirs de la réaction, mais relativement mal le produit lui-même : il suffit alors en principe de filtrer le milieu réactionnel refroidi, pour obtenir un bloc d'acide alpha sulfocarboxylique plus ou moins cristallin, qui doit en tout cas être encore lavé abondamment sur filtre avec du tétrachlorure de carbone propre et frais, de façon à ce qu'on obtienne enfin (après un essorage prolongé) un produit parfaitement blanc.

Réalisation

Dès nos premières expérimentations de sulfonation de l'acide dodécanoique, il nous est vite apparu que tout fonctionnait à peu près comme indiqué, mais nous avons vite découvert un certain nombre de difficultés quand même assez lourdes de conséquences :

Avec l'acide 2-sulfododécanoique, nous avions affaire à un corps incomparablement plus hygroscopique que ce que nos prédécesseurs avaient pu rencontrer : nous pouvions certes filtrer et laver le produit sur filtre sans trop de difficultés, mais nous devions mettre un terme vraiment précoce à l'opération d'essorage pour placer le produit au dessicateur au-dessus de chlorure de calcium (sous peine de retrouver une flaque d'eau acide en quelques minutes à l'air libre !).

Suite à ce défaut d'essorage, il devenait naturellement difficile de connaître le rendement précis en acide sulfocarboxylique sans appliquer le vide de la trompe à eau sur le dessicateur, et cela pendant de longues heures et même parfois pendant des jours.

Nous avons également enregistré une baisse très sensible du rendement global des opérations par rapport à la sulfonation de l'acide octadécanoique. Dans un premier temps, nous avons du nous résoudre à programmer chaque opération de sulfonation de façon à laisser le produit cristalliser pendant la nuit entière au lieu d'une à deux heures, puis comme cela ne suffisait pas, nous avons du, dans un deuxième temps, modifier un certain nombre de paramètres de la réaction.

Nous avons d'abord pensé qu'il suffirait peut-être d'augmenter la concentration de travail pour compenser une solubilité peut-être non négligeable du produit dans le milieu réactionnel, mais nous avons vite trouvé qu'il faudrait sans doute aussi augmenter les temps de réactions : dans plusieurs cas, il a suffi de reprendre des filtrats issus d'une première cristallisation et de les porter à nouveau sous azote pendant quelques temps aux-environs de 70°C (ou même simplement à l'évaporateur rotatif vers 50°C), pour obtenir (après une nouvelle phase de refroidissement s'entend) une deuxième cristallisation. Nous avons enfin pensé qu'il pouvait être important de laisser barboter de l'azote pendant toute la durée de la réaction et non pas seulement au début (tab. 1) :

Tab. 1 - Sulfonations de l'acide dodécanoique en réacteur thermostatique d'un litre.

SULFONATION	I (témoin)	II	III	IV	V
Masse d'acide dodécanoique(g)	60	180,27	55,08	150,22	150,22
Conc dans CCl_4 (M/l)	0,6	3,6	1,0	1,0	1,0
Rapport molaire $ClSO_3H$/acide gras	1,036	1,100	1,029	1,041	1,041
Introduction Azote	en couverture	en couverture	en couverture	en barbotage	en barbotage
Addition (T°C*, durée)	20°C* 0H05	40°C* 0H16	12°C* 0H05	20°C* 0H13	71°C* 6H00
1ère finition (T°C*, durée)	Reflux ** 1H30	77°C* 2H00	65°C* 4H00	71°C* 3H30	71°C* 1H30
Rdt 1ère cristal.	63,04%	39,54%	0%	53,32%	87,67%
2ème finition (T°C, durée)	50°C "Rotovapor"	50°C "Rotovapor"	-	71°C* 1H00	50°C "Rotovapor"
Rdt total cristal.	75,36%	53,78%	0%	82,54%	89,12%

* N.B. : Température du fluide caloporteur. ** Contrôle visuel de l'intensité du reflux.

On remarquera qu'en ce qui concerne les rendements cumulés de cristallisation, les deux dernières sulfonations (IV, V) prennent très nettement l'avantage sur la sulfonation témoin (I). Un autre point qui n'apparaît malheureusement pas dans ce tableau, c'est la différence de couleur non négligeable entre les deux bruts de sulfonation (IV et V) d'une part et cette même sulfonation témoin d'autre part.

Nous classerons rapidement le cas de l'expérimentation II en quelques mots : trop chaud, trop concentré d'où probablement trop de carbonisation et finalement trop d'impuretés dans le milieu réactionnel pour obtenir une bonne cristallisation (à éviter).

Le cas de la sulfonation III a constitué une riche source d'enseignements : voilà le cas d'une réaction qui n'a donné absolument aucune cristallisation. Nous avons d'abord pensé que la réaction n'était tout simplement pas suffisamment activée à 65°C. En cherchant ce qui avait bien pu se passer, nous sommes vite aperçus qu'il y avait certainement eu un problème avec l'acide chlorhydrique normalement dégagé par la réaction : dès que nous avons ouvert le réacteur, il nous a tout de suite sauté aux yeux (c'est le cas de le dire !) que l'acide chlorhydrique s'était bien formé mais était resté piégé dans la solution (l'odeur de l'acide chlorosulfonique est très différente pour quelqu'un qui a pris l'habitude de manipuler de tels réactifs). De là à penser que l'acide chlorhydrique dissous pouvait gêner la cristallisation, il n'y avait qu'un pas ... que nous avons résolu de franchir grâce à une petite expérience :

Afin de prouver que l'acide 2-sulfo carboxylique s'était effectivement formé mais qu'il lui avait été interdit de cristalliser, nous avons décidé que le mieux était encore de voir s'il n'était pas possible d'isoler un sel de sodium de l'acide en question : pour cela, il devenait bien plus logique de travailler dans un système aqueux.

En vérité, cela nous pris un temps considérable pour concentrer la solution organique à l'évaporateur rotatif sous le vide sans l'aide d'une source de chaleur, mais nous ne voulions surtout pas fausser les cartes en risquant de relancer les réactions de sulfonation. Il a été plus facile ensuite de dissoudre de nouveau le résidu dans de l'eau distillée et de neutraliser à l'aide de carbonate de sodium en poudre. C'est alors au moment où nous approchions d'un pH de 4, que nous avons observé une précipitation de plus en plus importante.

Après filtration, nous avons obtenu une sorte de gâteau jaune qui lavé sur filtre par de l'eau distillée, puis de l'éthanol et enfin un peu d'éther diéthylique (pour faciliter le séchage), a finalement donné un solide fort pulvérulent et très blanc, qui comme différentes analyses l'ont confirmé (infrarouge, analyse élémentaire puis plus tard chromatographie liquide à haute pression) n'était autre que le monosel (particulièrement pur de surcroît) de sodium de l'acide 2-sulfo dodécanoique : Rdt : 76% / acide dodécanoique.

Nous nous sommes enfin aperçus, en analysant les filtrats aqueux du précipité de monosel de sodium de l'acide 2-sulfododécanoique (voir les techniques de chromatographie liquide haute pression et la spectrométrie de masse FAB), qu'une partie certainement importante de l'acide alpha sulfododécanoique formé dans la sulfonation III, avait du subir une deuxième sulfonation. Cela n'a pas été pour nous surprendre : au-dessous d'une certaine température en effet, la durée de vie de l'acide chlorosulfonique dans le milieu tend à se prolonger, favorisant alors ce genre de phénomènes.

Conclusion

De cette série d'expériences, nous avons d'abord retenu comme principe de base pour les sulfonations à venir, de toujours veiller à ce que l'acide chlorhydrique soit bien évacué du milieu réactionnel avant de laisser la cristallisation de l'acide alpha sulfocarboxylique opérer.

Nous avons aussi compris que sans un barbotage d'azote véritablement salvateur, les expérimentations IV et V conduites aux environ de 71°C n'auraient sans doute donné lieu à aucun reflux, ce qui aurait été désastreux pour l'élimination du gaz chlorhydrique produit par la réaction.

Nous avons aussi compris, que nous avions probablement trouvé là, le moyen de limiter la carbonisation des réactifs sans sacrifier aucunement au rendement de sulfonation, ce que nos prédécesseurs avaient été incapables de faire. Selon nous, les expérimentateurs se retrouvaient automatiquement confinés dans un optimum local correspondant à la température du reflux avec quelques degrés de battement seulement.

Nous avons choisi de respecter à l'avenir, un mode opératoire plus proche de celui de la sulfonation V que de celui de la sulfonation IV. Si on compare en effet les rendements de la première cristallisation, on verra qu'il vaut certainement mieux additionner l'agent de sulfonation lentement et à une température où il est rapidement consommé, que de tout ajouter en une seule fois à la température ambiante, pour élever la température progressivement. De cette manière, les risques d'emballement sont éliminés radicalement mais surtout, on réduit les risques de sulfonation multiples et de carbonisation puisqu'à aucun moment de la sulfonation on aura de fortes concentrations en agent de sulfonation.

Autres sulfonations de l'acide dodécanoique

Nous n'avons pas cherché à obtenir le rendement maximum à chaque fois qu'il s'agissait de simplement refaire notre stock en acide 2-sulfododécanoique. On ne pourra cependant qu'être frappé de voir la façon dont les rendements se reproduisent à quelques pourçents près malgré certaines variations tentées sur les durées respectives d'addition et de finition (tab. 2) :

Tab. 2 - Autres sulfonations de l'acide dodécanoique.

SULFONATION	VI	VII	VIII
Masse d'acide dodécanoique (g)	200,30	180,00	180,00
Conc. dans CCl_4 (M/l)	1,1	1,1	1,1
Rapport molaire $ClSO_3H$/acide gras	1,041	1,040	1,051
Barbotage N_2	3 lit./h	3 lit./h	3 lit./h
Addition (T°C, durée)	71°C 4H15	71°C 1H00	71°C 5H00
Finition (T°C, durée)	71°C 1H15	71°C 3H00	71°C 1H00
Rdt 1ère cristal.	75,95	73,57	76,30
Rdt 2ème cristal.	non effectué	non effectué	non effectué
Rdt réactionnel réel (méthode d'éstimation)	non effectué	88,1% (passage au sel de Na*)	non effectué

* Après transfert des résidus de filtration dans un système aqueux.

Avec ce recul que donne le temps qui passe, nous émettrons l'hypothèse que ce résultat pourrait bien être l'effet d'un nivellement par le barbotage d'azote justement, puisque celui-ci était appliqué de manière identique sur les deux phases d'addition et de finition.

b) Extension de la méthode de sulfonation aux autres acides carboxyliques

Sulfonation des acides carboxyliques supérieurs à l'acide dodécanoique

Nous n'avons pas rencontré ici de problèmes particuliers sauf que l'efficacité de lavage sur filtre de l'acide 2-sulfo octadécanoique anhydre, a paru relativement moins bonne qu'avec tous les autres produits de la sélection. Il nous a semblés qu'à partir d'un certain allongement de leur chaîne aliphatique, les acides alpha sulfocarboxylique se comportaient de plus en plus comme des solides savonneux et non plus cristallins (le phénomène est même déjà sensible au niveau de l'acide 2-sulfo hexadécanoique).

Nous avons observé que l'hygroscopie des acides alpha sulfocarboxyliques diminuait rapidement de l'acide 2-sulfo dodécanoique à l'acide 2-sulfo octadécanoique, au point que ce dernier peut même être conservé à l'air libre si l'hygrométrie est inférieure à 30% (été sec par exemple).

On verra (tab. 3, 4 et 5), que nous avons choisi d'adapter la concentration de travail à la masse moléculaire des acides gras quand nous sommes passés de la sulfonation de l'acide dodécanoique (1,1-1,0 M/l) à celle de l'acide tétradécanoique (0,9-1,0 M/l), puis à celle de l'acide hexadécanoique (0,72-0,75 M/l) et enfin celle de l'acide octadécanoique (0,6 M/l) :

Tab. 3 - Sulfonations de l'acide tétradécanoique en réacteur thermostatique d'un litre.

SULFONATION	I	II	III
Masse d'acide tétradécanoique (g)	205,20	228,00	205,20
Conc. dans CCl_4 (M/l)	0,9	1,0	0,9
Rapport molaire $ClSO_3H$/acide gras	1,040	1,040	1,018
Barbotage N_2	3 lit./h	3 lit./h	3 lit./h
Addition (T°C, durée)	71 6H00	70 5H00	70 2H15
Finition (T°C, durée)	71 0H30	71 1H00	71 2H30
Rdt cristallisation*	80,84%	70,07%	72,54%

* Une seule cristallisation effectuée.

Tab. 4 - Sulfonations de l'acide hexadécanoique en réacteur thermostatique d'un litre.

SULFONATION	I	II	III	IV	V
Masse d'acide hexadécanoique (g)	192,00	184,32	170,00	184,32	184,32
Conc. dans CCl_4 (M/l)	0,75	0,72	0,72	0,72	0,72
Rapport molaire $ClSO_3H$/acide gras	1,041	1,041	1,018	1,018	1,018
Barbotage N_2	3 lit./h	3 lit./h	3 lit./h	3 lit./h	3 lit./h
Addition (T°C, durée)	70 4H00	70 4H45	71 5H00	71,5 3H15	70 4H45
Finition (T°C, durée)	70 0H30	70 0H45	71 0H30	71,5 1H15	70 0H25
Rdt 1ère cristal.	71,95%	82,95%	86,45%	71,52%	79,72%

Tab. 5 - Sulfonations de l'acide octadécanoique en réacteur thermostatique d'un litre.

SULFONATION	I	II	III	IV
Masse d'acide octadécanoique (g)	127,80	170,40	170,40	170,40
Conc. dans CCl4 (M/l)	0,60	0,60	0,60	0,60
Rapport molaire $ClSO_3H$/acide gras	1,051	1,041	1,041	1,026
Barbotage N_2	3 lit./h	3 lit./h	3 lit./h	3 lit./h
Addition (T°C, durée)	70 2H00	71 5H30	71 5H30	71 5H00
Finition (T°C, durée)	70 1H00*	71 0H30	71 0H30	71 0H15
Rdt cristallisation**	53,30% *	81,43%	80,81%	76,41%

* Rupture de la tige d'agitation et noircissement subséquent à l'entrée d'oxygène.
** Une seule cristallisation effectuée.

Cas de la sulfonation des acides carboxyliques inférieurs à l'acide dodécanoique et autres cas limites pour le procédé

Nous avons trouvé que la limite inférieure de notre procédé d'obtention d'acide alpha sulfocarboxylique anhydre était atteinte avec l'acide octanoique à partir duquel nous n'avons plus observé de cristallisation du produit de sulfonation. Nous n'avons pas eu de problème par contre avec la sulfonation d'une coupe d'acides gras carboxyliques donnée pour être composée approximativement autant d'acide hexadécanoique que d'acide octadécanoique :

Tab. 6 - Autres sulfonations des acides carboxyliques obtenues en réacteur thermostatique d'un litre.

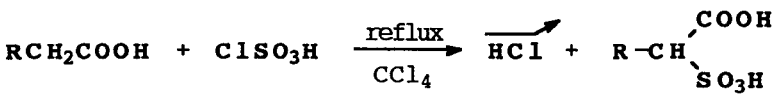
SULFONATION	Octanoique	Décanoique	Coupe C_{16}/C_{18} *
Masse d'acide carboxylique (g)	216,00	206,40	180,40
Conc. dans CCl_4 (M/l)	1,5	1,2	~0,7
Rapport molaire $ClSO_3H$/acide gras	1,040	1,020	~1
Barbotage N_2	3 lit./h	3 lit./h	3 lit./h
Addition (T°C, durée)	71°C 1H00	70°C 4H45	71,5°C 4H00
Finition (T°C, durée)	71°C 4H00	70°C 2H00	71,5°C 1H30
Rdt cristallisation	0 %	76,69% **	~85% **
Estimation du rendement réel de sulfonation	Passage au sel de Na Rdt : 79,35%	non effectué	non effectué

* Coupe theorique : C_{12-14} : 3%/ C_{16} : 48%/ C_{18} : 49% (trouvé CLHP : 4/44/52).
** Une seule cristallisation effectuée.

c) Comparaison avec d'autres procédés de sulfonation en phase solvant

Procédés étant restés au stade du laboratoire

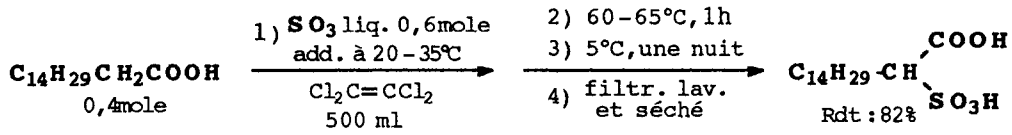
Après la seconde guerre mondiale, BERT L.[19] et ses collaborateurs de la SINOVA ou SADIC (Soc. d'Innov. Chim.) utilisèrent souvent l'acide chlorosulfonique comme agent de sulfonation et le tétrachlorure de carbone comme solvant :



Le produit était récupéré par évaporation complète du solvant et neutralisé ensuite par voie humide, de sorte que ces études ne nous ont pas été d'un grand secours, mais il était intéressant de voir pourquoi la préférence de ces chercheurs allait à l'acide chlorosulfonique : d'après ces chercheurs, l'acide chlorosulfonique présentait l'avantage de fonctionner avec un bien plus faible excès d'agent de sulfonation : environ 10%, au lieu de 60 voire 100% pour l'anhydride sulfurique. L'autre raison, c'est qu'à l'époque, l'anhydride sulfurique n'existait pas en tant que liquide transportable, les utilisateurs devaient soit produire le réactif sur place à partir du soufre (méthode lourde), soit se contenter de distiller des oléums plus ou moins concentrés, avec tous les problèmes liés à la valorisation de l'acide sulfurique résiduel.

Les choses évoluèrent puisqu'au début des années cinquante, une société américaine trouvera enfin le moyen de stabiliser l'anhydride sulfurique sous sa forme liquide. Le réactif, qui sera commercialisé sous le nom de "SULFAN", était en plus conçu pour pouvoir aussi bien être utilisé sous sa forme liquide que sous une forme vapeur[27,28,29].

Les premiers chercheurs à avoir utilisé le "SULFAN" pour les sulfonations qui nous intéressent, semblent être WEIL J.K., BISTLINE Jr R.G. et STIRTON J.K. de l'Eastern Regional Research Center (US dept. of Agriculture)[30] .Ces chercheurs sont à notre connaissance, les premiers à obtenir des acides alpha sulfocarboxyliques sous une forme pratiquement pure, (environ 96-97%) et avec de bons rendements : on peut même dire que tous les procédés utilisant le principe de la cristallisation des acides alpha sulfocarboxyliques anhydres dans un milieu réactionnel de type solvant chloré, dérivent de la méthode originale trouvée par ces chercheurs :

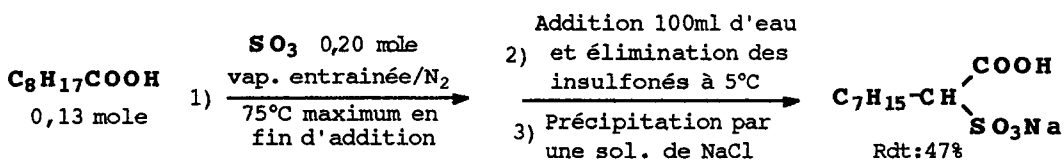


En 1960 et 1962, WEIL J.K. et STIRTON A.J.[31,32] font le point sur les différents agents de sulfonation qu'ils ont pu utiliser dans le cadre de leurs recherches et donnent en même temps quelques détails sur les limites de leur procédé d'obtention des acides alpha sulfocarboxyliques anhydres :

la préférence donnée à l'anhydride sulfurique en tant qu'agent de sulfonation trouve sa justification selon eux, dans le fait qu'avec l'acide chlorosulfonique, la réaction de sulfonation ne semble guère activée qu'au-delà de 50°C, alors que le "SULFAN" donne déjà 30% d'avancement à la température ordinaire. De la même façon, le "SULFAN" se satisfait selon eux d'une température finale de 60-65°C pour achever la sulfonation, alors que l'acide chlorosulfonique exige une bonne dizaine de degrés supplémentaires pour le même résultat (il semble donc que ces chercheurs fonctionnaient avec l'acide chlorosulfonique à peu près de la même manière que nos prédécesseurs du Laboratoire du Pr COUTURIER, c'est-à-dire en se bloquant sur la température de reflux).

Le seul mérite que ces chercheurs semblent reconnaître à l'acide chlorosulfonique, est de ne pas être du tout exigent en terme d'excès d'agent de sulfonation, à savoir que 5 à 10% d'excès d'agent de sulfonation est sans doute parfait pour l'acide chlorosulfonique, tandis que pour l'anhydride sulfurique, l'optimum se situerait plutôt aux-environs de 40 à 70%.

D'une manière plus générale cette fois, les chercheurs ont observé comme nous-mêmes, que la cristallisation des acides alpha sulfocarboxyliques dans les solvants chlorés est de plus en plus délicate au fur et à mesure que la taille du reste hydrophobe décroît. A partir de l'acide octanoique qui est en fait un composé liquide à la température ordinaire, il est conseillé de se passer ni plus ni moins de solvant [32] :



On notera pour finir que de 1971 à 1974, VOLKOV Yu.M.[33,34] et ses collaborateurs de l'Institut de Recherche et de Développement des Agents de Surface Synthétiques d'U.R.S.S., reproduisent à peu de chose près, les expériences de STIRTON A.J. : les sulfonations d'acides gras supérieurs sont conduites de préférence dans les solvants chlorés et avec 1,5 équivalents d'anhydride sulfurique. Les acides alpha sulfocarboxyliques en C_{10} jusqu'à C_{17} sont obtenus à l'état de pureté satisfaisant (95-98%) par cristallisation vers +5°C et lavage sur filtre. La sulfonation des acides C_{18} et C_{20} est moins complète, les produits plus foncés[33].

La sulfonation des acide gras en phase solvant ne devait plus être guère étudiée par la suite, parce que la sulfonation des esters méthyliques avait pris le relais et absorbait la majeure partie des crédits de recherche de nombreux laboratoires.

Procédés d'obtention d'acides alpha carboxyliques ayant atteint le stade industriel

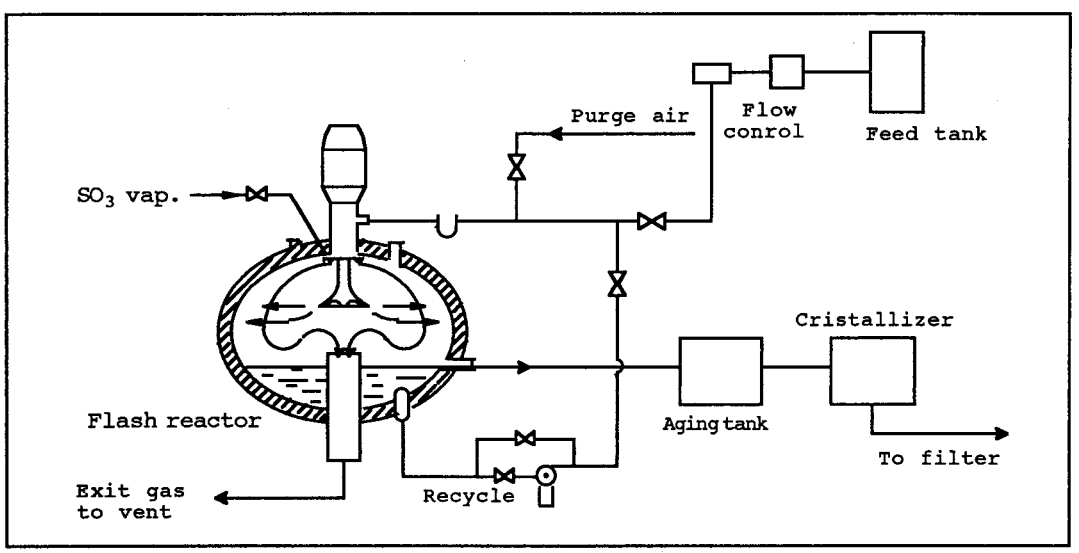
Nous finirons notre revue des procédés d'obtention d'acides alpha sulfocarboxyliques anhydres par le seul procédé connu qui ait dépassé le stade du laboratoire pour être exploité sur une base commerciale.

C'est entre 1959 et 1963, que l'ARMOUR INDUSTRIAL Co.[35,36], dépose une série de brevets concernant une technique permettant s'affranchir de l'investissement considérable en matériel de réfrigération qu'aurait exigé la simple transposition de la méthode de STIRTON A.J. sur le plan industriel. En fait il y aura deux procédés distincts, l'un étant mieux adapté à la production car fonctionnant selon un mode semi-continu[36].

Pour l'essentiel, les procédés ARMOUR se distinguent de celui de STIRTON A.J., en ce qu'on ajoute au milieu réactionnel, en fin de sulfonation et en tout cas avant cristallisation, un second solvant inerte, de type éther de pétrole, qui en réduisant la solubilité des espèces, évite le recours à une installation de réfrigération complexe. En plus, on ne laisse pas absorber plus d'agent de sulfonation que ce que la stœchiométrie prévoie, de façon à ne pas participer à une quelconque élévation de la polarité du milieu, laquelle serait préjudiciable à la bonne cristallisation du produit.

Si dans le procédé discontinu[35], le matériel utilisé ressemble à n'importe quel réacteur thermostatique de laboratoire, il n'en est pas de même avec le procédé semi-continu[36] :

Fig. 5 - Procédé semi-continu ARMOUR and Co. de sulfonation d'acide gras [36].



La solution d'acide gras dans un solvant chloré (tétrachloroéthylène ou tétrachlorure de carbone) est d'abord préchauffée vers 54-65°C puis atomisée dans un réacteur ovoïde alimenté par ailleurs en anhydride sulfurique gazeux.

L'état divisé de l'acide gras au moment du mélange et le transit jusqu'à la double paroi, qui dure seulement une fraction de seconde, limite la carbonisation dans une large mesure. Une forte proportion du mélange qui se rassemble au fond du réacteur est réintroduite à l'entrée dans le circuit d'atomisation, mais le procédé n'exclut pas l'utilisation de plusieurs réacteurs raccordés en série, chacun équipé d'un rotor d'atomisation, afin d'éliminer ou de limiter le recyclage. Dans tous les cas, dès que le régime est stabilisé, une partie du produit est dirigée vers un réservoir de digestion, où le temps de séjour est d'environ une heure.

L'éther de pétrole (ou assimilé) n'est introduit qu'au stade suivant, dans un ou plusieurs cristalliseurs à fonctionnement probablement discontinu. Dans un dernier stade, le produit cristallisé est filtré et séché (non représenté). Les rendements vont de 75 à 80%.

Comparaison des principaux procédés de sulfonation d'acides carboxyliques en phase solvant

Afin de comparer toutes les méthodes sur un pied d'égalité, nous avons pris soin de n'utiliser que des données concernant des réacteurs de capacité comparable (tab. 7) :

Tab. 7 - Comparatif de notre procédé avec ceux de STIRTON A.J. [30,31] et ARMOUR[35].

PROCEDE	STIRTON	STIRTON	BARBOTAGE AZOTE	BARBOTAGE AZOTE	ARMOUR**
Acide carboxylique	C_{18} : 100g	C_{16} : 102,4g	C_{16} : 170 g	C_{12} : 150,2g	C_{18} : 140g
Concentration solvant chloré	0,78 M/l $Cl_2C{=}CCl_2$	0,80 M/l $Cl_2C{=}CCl_2$	0,72 M/l CCl_4	1,0 M/l CCl_4	1,60 M/l $Cl_2C{=}CCl_2$
Agent de sulfonation (en équiv.) Etat physique Durée d'addition T°C (début-fin)	SO_3 (1,562) liquide 60 min. 22-39°C	SO_3 (1,500) liquide 60 min. 20-35°C	$ClSO_3H$ (1,018) liquide 5H00 71°C	$ClSO_3H$ (1,041) liquide 6H00 71°C	SO_3 (1,116) 5%/azote 45 min. 43-43°C
Contact suppl. durée et T°C	60 min. 60-63°C	60 min. 60-65°C	30 min. 71°C	1H30 71°C	60 min. 58-61°C
Ether de pétrole T°C introduction T°C cristallisation	- - 0°C	- - 5°C	- - 20°C	- - 20°C	200g 44°C 16°C
Solvant (pour la filtration)	$CHCl_3$	$Cl_2C{=}CCl_2$	CCl_4	CCl_4	Ether de pétrole
Rdt% (prod. sec)	85,0%	82,0%	86,45%*	87,67%*	92,8%**

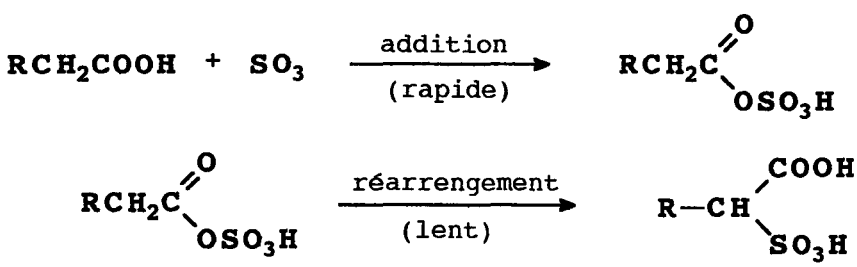
* 1ère cristallisation uniquement ** ARMOUR annonce un rendement de seulement 75% pour le C_{12}.

On voit que comme le procédé ARMOUR, notre procédé permet une cristallisation à température ambiante, mais présente le gros avantage de ne pas avoir à manipuler un solvant hautement inflammable. Nos rendements sont surtout intéressants en ce qui concerne les acides carboxyliques plus courts comme l'acide dodécanoique. Par contre, on voit que l'acide chlorosulfonique est un agent de sulfonation bien moins énergique que l'anhydride sulfurique, nos expérimentations exigent des durées de contact assez importantes.

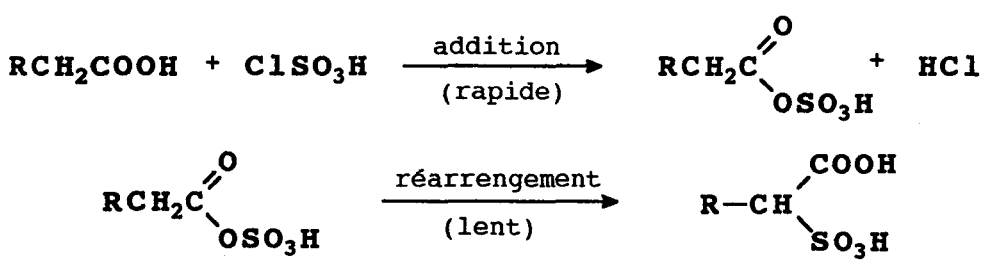
3° DISCUSSION SUR LES MECANISMES REACTIONNELS

Il n'y a malheureusement pas de mécanisme proposé dans la littérature pour expliquer de quelle façon, l'acide chlorosulfonique agit exactement : c'est à peine même si l'on voit de temps en temps écrite la réaction bilan indiquant qu'il doit y avoir un départ de gaz chlorhydrique dans la réaction.

On peut bien sûr être tenté de proposer un mécanisme s'inspirant de celui admis par STIRTON A.J. pour la réaction de sulfonation par l'anhydride sulfurique[32] :



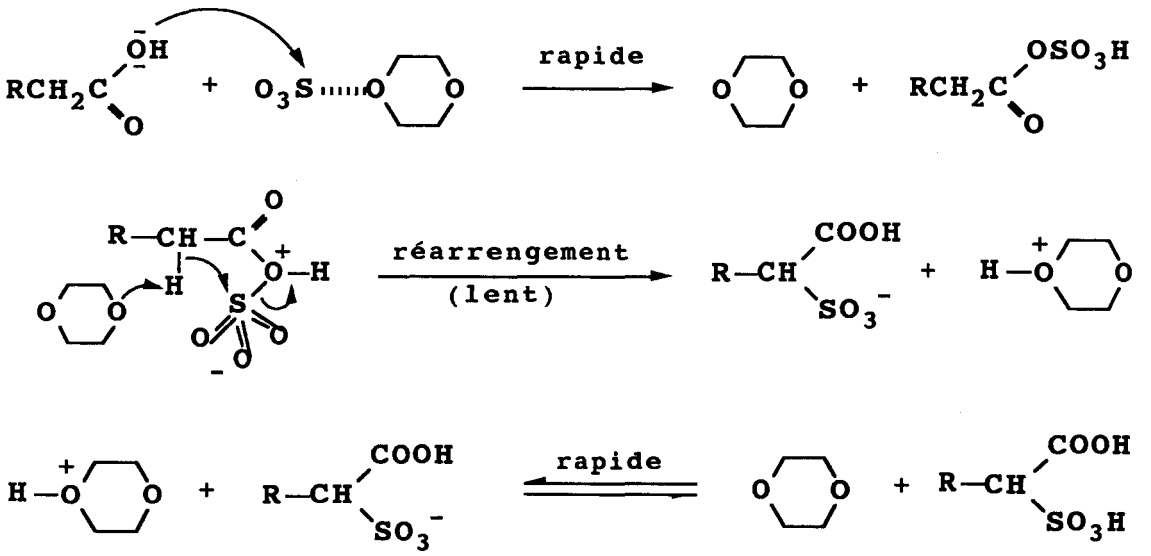
Ce qui donnerait pour l'action de l'acide chlorosulfonique :



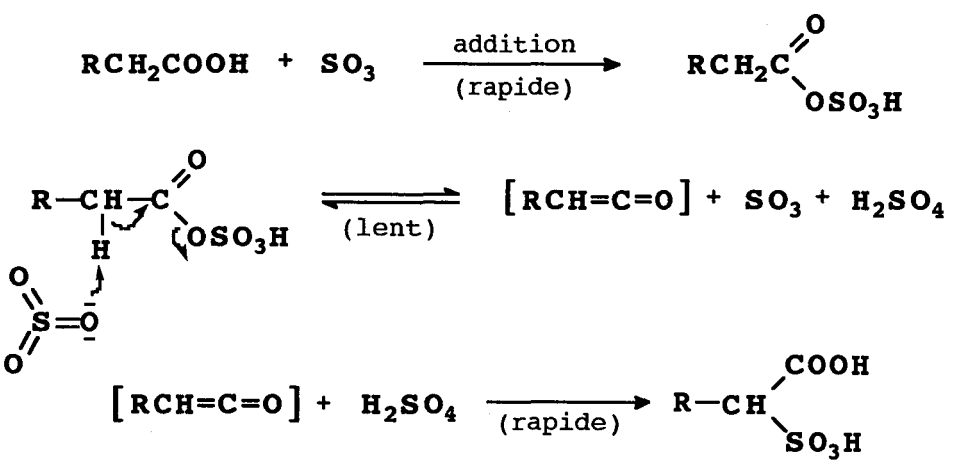
Le problème est que, si vraiment les mécanismes réactionnels sont si semblables, alors on s'explique assez mal pourquoi STIRTON A.J. a trouvé que l'un des deux agents de sulfonation exigeait d'aussi gros excès molaires pour fonctionner et l'autre non.

Selon des études de cinétique effectuées par VOLKOV Yu.M.[37], la sulfonation des acides carboxyliques par l'anhydride sulfurique, ferait de toute façon intervenir deux moles de trioxyde de soufre et non une seule, ce qui ajoute à la confusion.

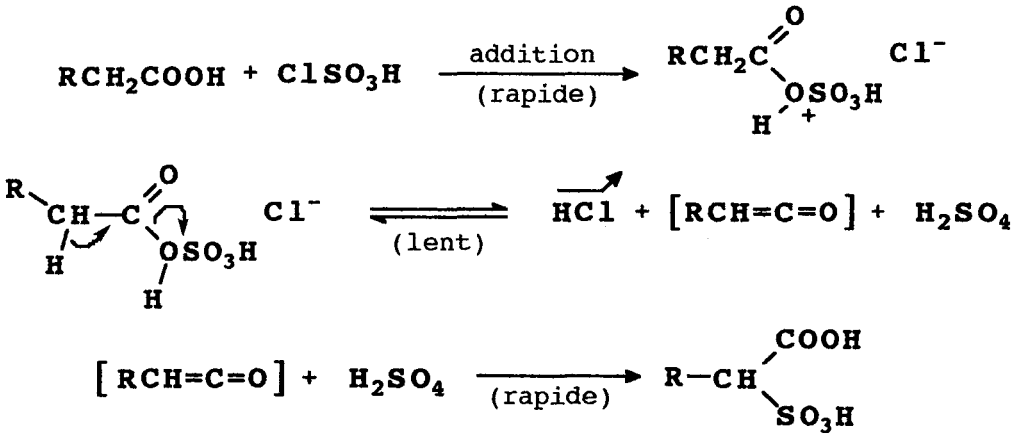
Dans une étude réalisée beaucoup plus tard à l'Université Chuo de TOKYO, concernant l'action du complexe dioxanne-anhydride sulfurique sur les acides carboxyliques, OGUSHI T. propose un mécanisme dans lequel le dioxanne serait responsable, en tant que base de Lewis, de la capture d'un hydrogène en alpha[38] :



Selon nous, ce mécanisme pourrait bien apporter, un éclaircissement sur les disparités que l'on relève habituellement entre la sulfonation des acides carboxyliques par l'anhydride sulfurique seul d'une part et par l'acide chlorosulfonique d'autre part, à savoir que, pour l'anhydride sulfurique utilisé seul, le rôle de capture du proton en alpha serait dévolu à une deuxième molécule de trioxyde de soufre :



Alors que dans la sulfonation par l'acide chlorosulfonique, ce départ du proton en alpha serait associé au déplacement naturel du gaz chlorhydrique du milieu :

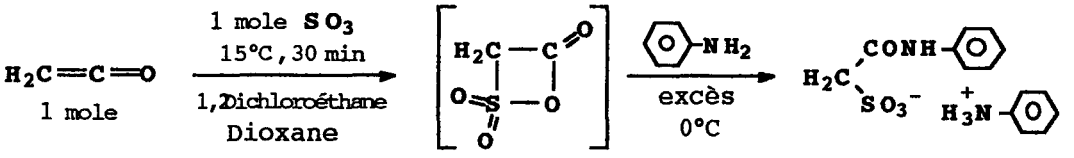


Bien sur, nous n'avons pas eu l'occasion de rechercher un début de preuve de l'existence d'un cétène dans la sulfonation des acides carboxyliques puisque notre travail prioritaire était de synthétiser et d'étudier les esters alpha sulfocarboxyliques, mais nous pensons que cette possibilité n'est pas négligeable pour plusieurs raisons.

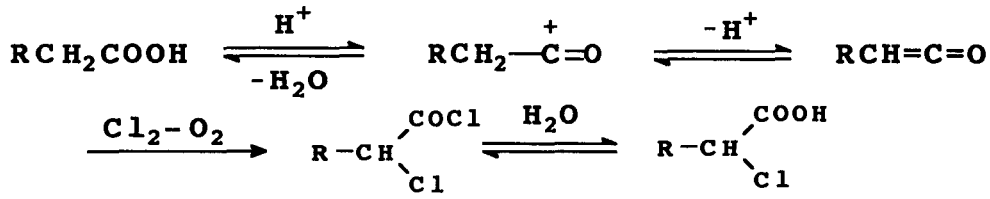
Premièrement, le mécanisme proposé pour la sulfonation par l'acide chlorosulfonique a le mérite d'expliquer pourquoi notre technique du barbotage d'azote est si efficace.

Deuxièmement, il ne faut pas oublier qu'avec l'anhydride sulfurique ou l'acide sulfurique, on a affaire à des substances au pouvoir déshydratant très puissant. Dans cette optique, la formation d'un cétène même fugace, à partir d'un acide carboxylique ou de l'anhydride mixte, ne parait plus si improbable, car elle correspond bien à l'enlèvement d'une molécule d'eau.

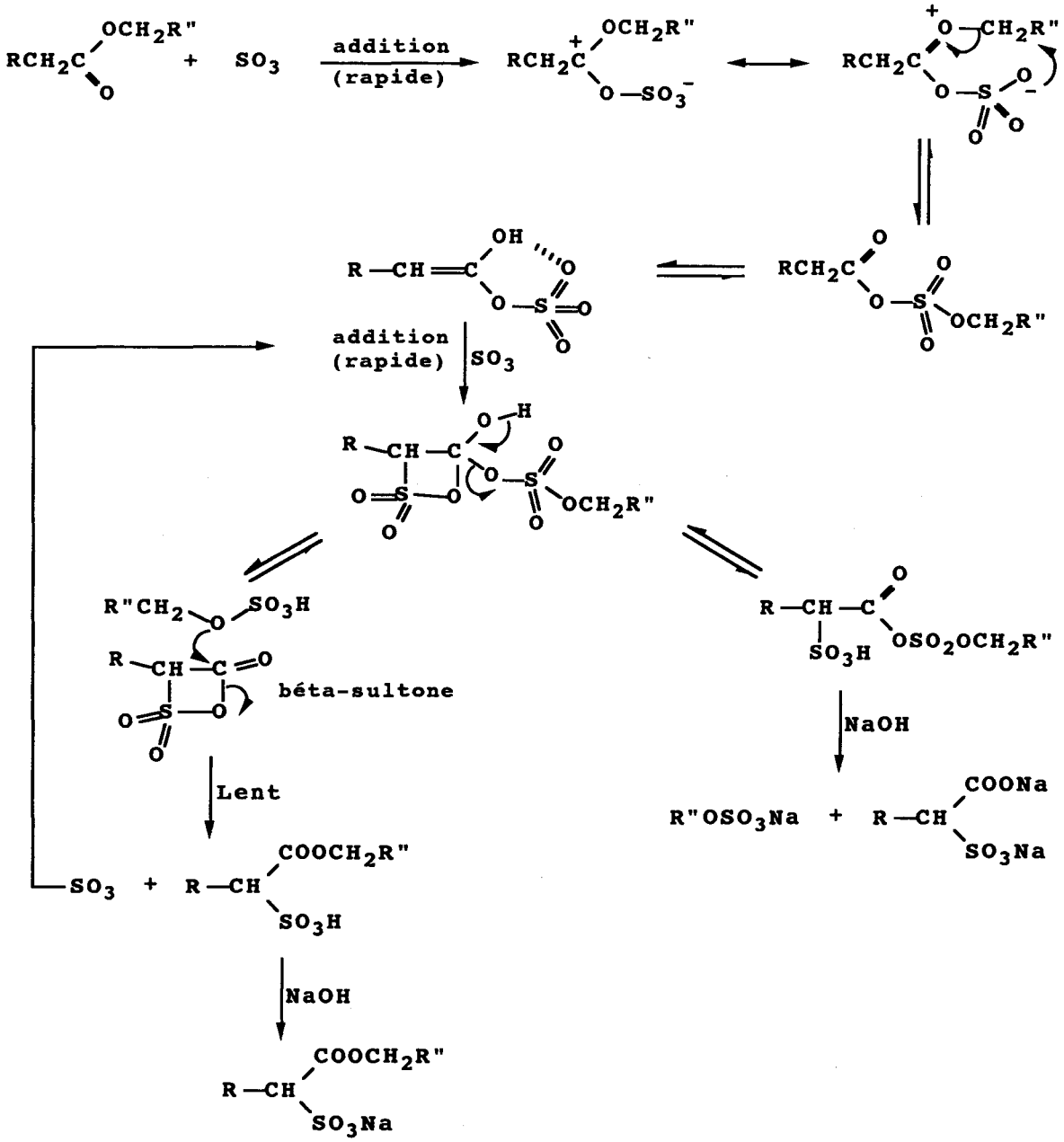
Troisièmement, nous sommes tombés par hasard sur un brevet d'un certain SMITH C.W.[39] qui signale en 1951, que les cétènes se laissent aisément sulfoner, pour donner des béta sultones, lesquelles donnent "in situ" des dérivés alpha sulfocarboxyliques par ouverture avec les nucléophiles (29) :



Quatrièmement, OGATA Y. SUGIMOTO T. et INAISHI M.[40] de l'Université de Nagoya, ont postulé en 1974, la formation d'un cétène pour la chloruration catalysée par l'acide chlorosulfonique, des acides carboxyliques supérieurs :



Enfin, ROBERTS D.W. et ses collaborateurs d'UNILEVER, ont présenté au Deuxième Congrès Mondial des Agents de Surface de PARIS, un suivi par R.M.N. ^1H , du degré d'avancement de la sulfonation des esters méthyliques et éthyliques par le trioxyde de soufre[41]. Les auteurs observent deux étapes de vitesses différentes, dont les constantes sont déterminées et les énergies d'activation calculées entre 40°C et 120°C, l'ensemble des résultats conduit à proposer un mécanisme qui ressemble mais en plus complexe au notre, en ce sens qu'il est fait appel à des béta sultones :



4° METHODES D'ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

a) Avant-propos

Les analyses élémentaires, la spectroscopie infrarouge la rénonance magnétique nucléaire et la spectroscopie de masse FAB, se trouvent réunies en annexe de la thèse et la plupart des chromatogrammes CLHP se trouvent dans le mode opératoire. Certains chromatogrammes seront néanmoins présentés dans cette discussion pour illustrer la puissance ou les limites des techniques.

b) Analyses en chromatographie sur couche mince (CCM)

Chromatographie sur couche mince à phase normale

L'analyse d'acides carboxyliques sur silice non greffée n'est pas recommandée du fait d'une trop forte adsorption de ces composés : les taches obtenues sont toujours très allongées, ce qui rend illusoire un essai de séparation de deux acides de structures voisines[42]. Notre choix s'est donc porté sur la chromatographie sur couche mince à polarité de phase inversée, une technique dont les résultats présentent l'avantage d'être assez vite transposables à la Chromatographie Liquide à Haute Pression (CLHP).

Chromatographie sur couche mince à polarité de phase inversée

Sur silices greffées avec des groupes alkyles, les solutés sont élués par ordre de polarité décroissante. Un tel système se prête d'autant mieux à l'analyse de mélanges de composés très polaires comme les acides, que l'on peut ajuster très simplement la rétention en modifiant la teneur en eau de la phase mobile et/ou en effectuant un recul d'ionisation (nous rappellerons ici que le recul d'ionisation est une technique qui consiste à choisir le pH de la phase mobile de façon à être sur que les substances, soient chromatographiées sous leur forme moléculaire, non ionisée, à défaut de quoi ces substances se retrouveraient dans le front de l'éluant et présenteraient de très faibles chances d'être séparées convenablement).

Séparation d'un mélange d'acide 2-sulfododécanoique et d'acide dodécanoique

Il a été possible d'obtenir des séparations très satisfaisantes en utilisant des plaques de silice modifiée (phase inverse C_{18}), des mélanges eau/méthanol et en nous plaçant à un pH inférieur au PKa de l'acide dodécanoique (tab. 8).

Les obstacles que nous avons rencontrés ont plutôt eu trait à la détection des substances sur le support après migration : on ne peut pas utiliser de révélateur total (tel que le mélange

iode/ acide sulfurique par exemple), du fait que les greffons alkyles de la silice réagissent aussi à ce genre de traitement. Il se trouve en plus que les composés qui nous intéressaient, n'absorbent pas suffisamment dans le proche ultraviolet pour que la détection se fasse à l'oeil nu.

En essayant tout ce que nous avons pu trouver comme réactifs divers, nous avons trouvé que l'acide 2-sulfo dodécanoique était à même de réduire un oxydant tel que le permanganate de potassium dès la température ambiante et sans que la silice soit trop affectée. Nous avons aussi utilisé avec succès de simples indicateurs colorés de pH pour caractériser l'acide 2-sulfo dodécanoique :

Tab. 8 - Chromatographie sur couche mince en phase inverse (sulfonation de l'acide dodécanoique).

ELUANT	R F : MIGRATIONS *		CARACTERISATIONS *	
	Acide Dodécanoique	Acide 2-Sulfo Dodécanoique	a) Acide carboxylique b) Acide alpha sulfocarboxylique	
Méthanol 100%	0,457-0,613	0,739-0,857	a) Acétate de cuivre **	bleu sur bleu clair
			a) Nitrate de cuivre	blanc sur bleu
			b) Bromocrésol rouge ***	rose sur jaune
Mélange 90/10 méthanol/eau+ 0,04M H_3PO_4	0,347-0,394	0,706-0,771	b) Bleu de bromothymol	violet
			b) Rouge de phénol	rose
			b) Bleu de bromophénol	jaune
			b) Permanganate dilué	blanc sur marron

* Plaques Merck RP 18 F254s (5 µm et greffons C_{18}), développement vertical 5cm.
** Solution aqueuse saturée, diluée 10 fois., *** Solution méthanolique : 1g/lit.

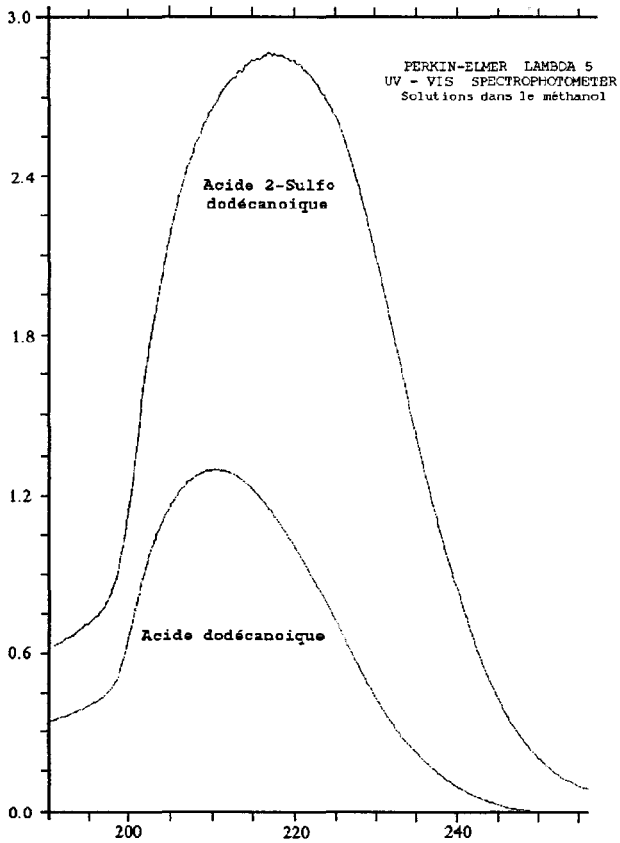
Le problème de la détection a été plus difficile à résoudre pour l'acide non sulfoné : certains indicateurs de pH dont le domaine de virage aurait pu convenir se sont révélés inutilisables, du fait que nous avions acidifié notre éluant. Nous avons trouvé finalement que les sels cuivriques se fixaient de manière assez différente dans la couche de silice greffée et sur l'acide dodécanoique, la sensibilité restant quand même assez médiocre.

c) Analyse par Chromatographie Liquide Haute Pression (CLHP)

Grâce aux expériences sur couche mince, nous pouvions écarter le risque d'un colmatage des colonnes CLHP à base de silice greffée C_{18}. Nous disposions également de quelques articles prouvant que ce genre de colonnes était bien adaptée à la situation. Par[43][44]contre, nous étions inquiets quant au problème de la détection. Aussi, sommes-nous passé très rapidement à l'étude du spectre ultra-violet des substances concernées.

Les courbes d'absorptions des acides dodécanoique et 2-sulfo dodécanoique, réalisées dans le méthanol à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, confirment que les coefficients d'extinction molaires restent faibles à toutes les longueurs d'onde avec cependant un léger effet bathochrome (déplacement vers le visible) mais surtout hyperchrome (augmentation du coefficient d'extinction molaire) lorsque le groupe carboxylique (seul chromophore présent en fait) est accompagné du groupe sulfonique :

Fig. 6 - Comparaison des spectres en ultraviolet de solutions méthanoliques de l'acide dodécanoique et de l'acide 2-sulfododécanoique (aux mêmes concentrations).



Acide 2-Sulfo dodécanoique 2,818 10^{-2} M/l (ε = 101,7 à λ_{max} = 216,9 nm

Acide dodécanoique 2,821 10^{-2} M/l (ε = 46,3 à λ_{max} = 210,1 nm)

Après quelques essais de détection de l'acide dodécanoique vers 210 nanomètres sur un matériel CLHP véritable, nous avons assez vite renoncé à travailler avec une détection dans l'ultraviolet aussi basse à cause du bruit généré par le solvant.

Plutôt que de changer pour l'acétonitrile mieux transparent aux basses longueurs d'onde il est vrai, mais qui aurait été un peu juste pour l'élution des acides les plus lourds comme les acides hexadécanoique et octadécanoique, nous avons préféré garder notre système d'éluant basé sur le méthanol, quitte à devoir travailler à la valeur 215 nanomètres, longueur d'onde qui nous a paru être un bon compromis.

Il était ensuite relativement facile de construire une courbe d'étalonnage à partir de mélanges d'acide dodécanoique de d'acide 2-sulfo dodécanoique artificiellement reconstitués (cet étalonnage ne devait vraiment finalement nous servir que lorsque nous avons entrepris l'optimisation de la sulfonation de l'acide dodécanoique : voir l'optimisation de la sulfonation

de l'acide dodécanoique par une méthode SIMPLEX).

Fig. 7 - Chromatogrammes d'étalonnage pour des mélanges d'acide dodécanoique et d'acide 2-Sulfo dodécanoique purifié (CLHP phase inverse C18, détection 215 nm)

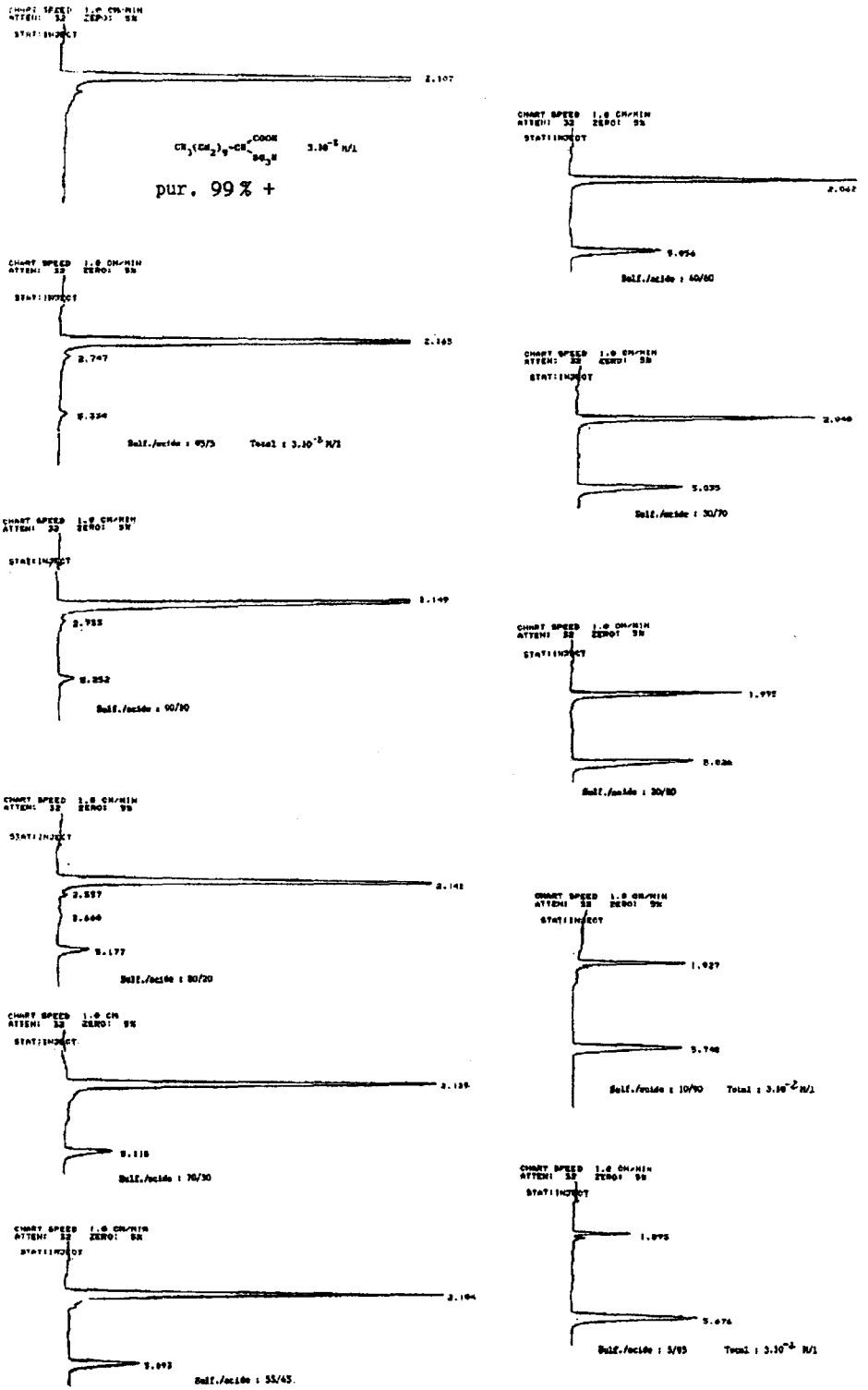
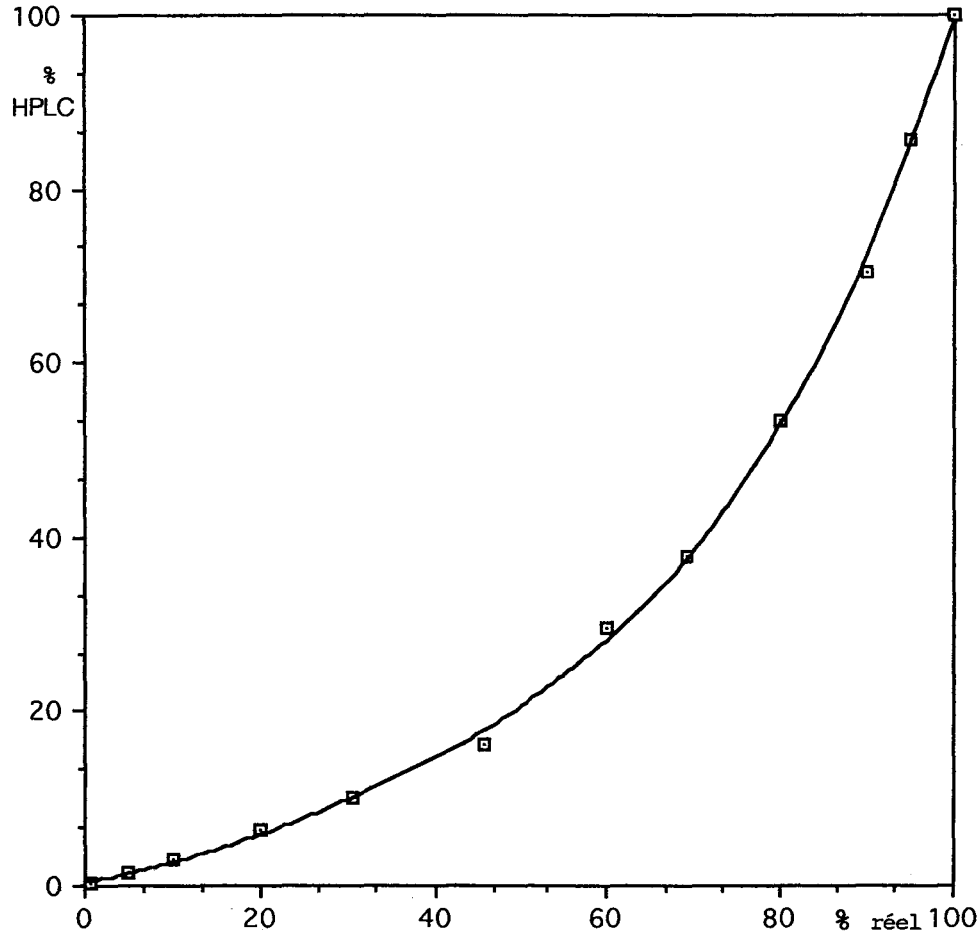


Fig. 8 - Courbe d'étalonnage (215 nm) : % CLHP acide dodécanoique en fonction du %réel dans le mélange acide dodécanoique + acide 2-sulfododécanoique).

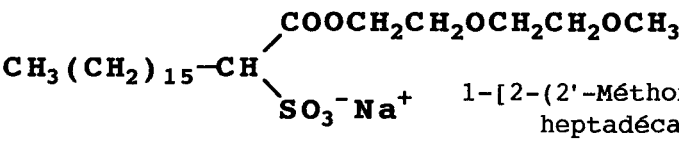


B. DISCUSSION RELATIVE A L'ESTERIFICATION DES ACIDES ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES

1° AVANT-PROPOS

a) A propos des produits d'estérification déjà obtenus au Laboratoire du Pr COUTURIER

L'objet de l'étude qui nous avait précédé au Laboratoire du Pr COUTURIER, concernait une molécule bien précise :



1-[2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy]carbonyl heptadécane sulfonate de sodium

Le poste des analyses chimiques concernant cette molécule semblait relativement important du fait de sa mauvaise solubilité dans la plupart des solvants. Les techniques fines comme la Résonance Magnétique Nucléaire ou la Spectrométrie de Masse, étaient rendues difficiles d'interprétation quant à la pureté du produit obtenu. Des analyses élémentaires confiées au CNRS, indiquaient un taux probable d'estérification d'environ 30%.

Le schéma de synthèse avait été le suivant :

- Estérification de l'acide 2-sulfo octadécanoique anhydre par le 2-(2-méthoxy éthoxy) éthanol en phase solvant avec séparation azéotropique de l'eau d'estérification. Plusieurs solvants d'estérification avaient été essayés : xylène, tétrachlorure de carbone, nonane.

-Neutralisation de la fonction sulfonique de l'ester brut : plusieurs méthodes avaient également été testées : évaporation du solvant d'estérification et neutralisation par la soude en milieu alcoolique, neutralisation par le méthanolate de sodium dans le méthanol et enfin neutralisation par le méthanolate de sodium dans le nonane. Dans chaque cas, le produit de neutralisation avait été isolé par cristallisation et filtration à basse température.

b) Réexamen de produits d'estérification par Infrarouge

La première méthode d'analyse qui aurait du être utilisée dans un tel cas de produit insoluble dans à peu près tous les solvants usuels, aurait du être selon nous l'Infrarouge, ce qui ne semble pas avoir été systématiquement appliqué.

Il est vrai, qu'on oublie parfois, à force de disposer d'outils de plus en plus sophistiqués, que nos prédécesseurs étaient déjà bien contents à une certaine époque, de disposer de simples appareils de Spectroscopie Infrarouge. Cette technique rustique que l'on croie parfois un peu dépassée, tirera dans l'avenir, encore plus d'un chercheur de l'embarras, car à notre avis, elle est d'une souplesse sans pareille lorsqu'il s'agit de faire un dégrossissage rapide de ce qui se produit dans d' une réaction.

Nous avons donc commencé nos opérations relatives à l'estérification des acides alpha sulfocarboxyliques, par récupérer tous les produits qui avaient déjà été préparés, pour les passer à la moulinette de l'Infrarouge. Pendant que nous y étions, nous nous sommes aussi procurés (grâce à GERLAND CHIMIE PETROLE) pour les tester, des échantillons d'esters méthyliques alpha sulfocarboxyliques commerciaux.

Nous avons alors obtenu des spectres infrarouges dont l'aspect le mieux partagé, était de posséder en plus de la bande normale ($\nu C{=}O$) d'ester, une très puissante bande d'absorption caractéristique du groupe carboxylate ionisé à 1555 cm^{-1} ($\nu_{asym.COO^-}$).

Dans les esters préparés au Laboratoire du Pr COUTURIER, le rapport d'intensité de ces deux bandes était en général d'un carbonyle d'ester pour deux carboxylates ionisés, ce qui confirmait bien les résultats du CNRS sur ces produits, à savoir que le taux d'ester ne pouvait guère dépasser 33%.

La surprise a été de voir que les esters méthyliques alpha sulfocarboxyliques commerciaux n'étaient pas très bons non plus, puisqu'avec un rapport d'intensité des bandes constaté d'environ trois carbonyles pour deux carboxylates ionisés, nous arrivions à un taux d'estérification probable de 60%.

Il a été en outre possible de confirmer notre analyse par comparaison avec les deux seuls articles actuellement connus concernant la spectroscopie des esters ou sels d'acides alpha sulfocarboxyliques :

Le document le plus pertinent est un article de VOLKOV Yu. M.[45] de l'Institut de Recherche et de Développement des Agents de Surface Synthétiques d'U.R.S.S., qui donne les spectres détaillés des acides alpha sulfocarboxyliques et de leurs sels. On trouve dans l'autre article, un unique spectre infrarouge d'ester méthylique alpha sulfocarboxylique commercial[46] (ainsi qu'un spectre de résonance magnétique nucléaire du même ester à faible résolution malheureusement : 60 mégahertz).

2° REVUE DES METHODES D'ESTERIFICATION D'ACIDES ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES

a) Avant-propos

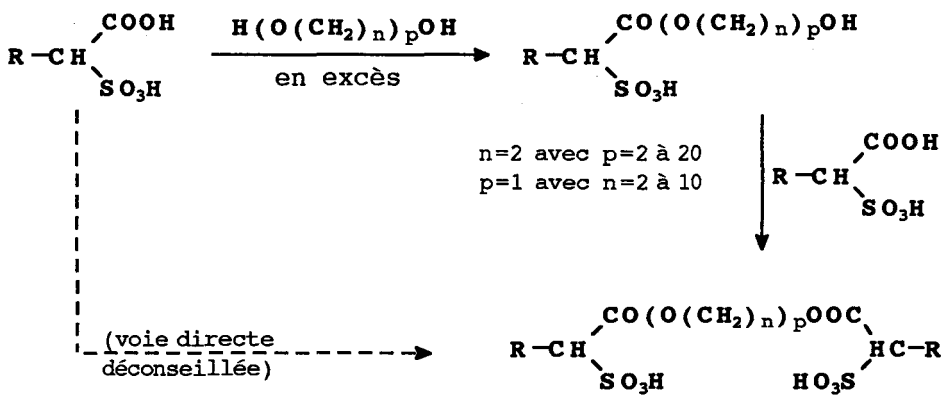
Historiquement, c'est presque avec chaque dépôt de brevet concernant la sulfonation d'acides gras, qu'on trouve, soit un additif, soit un ou plusieurs brevets parallèles, concernant des listes plus ou moins importantes d'alcools susceptibles d'être utilisés en estérification : on ne s'étonnera donc pas de trouver assez souvent des noms de chercheurs ou d'équipe de chercheurs déjà mentionnés dans la discussion concernant justement la sulfonation.

b) Précurseurs

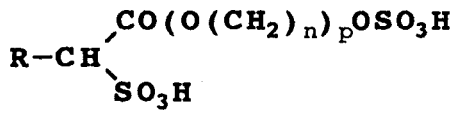
On rappellera d'abord qu'entre 1933 et 1936, GUENTHER F.et ses collaborateurs[18], inauguraient une première génération d'esters d'acides alpha sulfocarboxyliques. La pureté devait tout de même être assez limitée et la couleur surtout détestable, du fait que les esters étaient préparés en chauffant vers 50-100°C, de simples bruts de sulfonation (on ne savait pas purifier cet intermédiaire à l'époque) avec de forts excès d'alcool (il ne semble même pas qu'on ait utilisé de solvant d'entraînement azéotropique de l'eau d'estérification). Il aurait aussi été obtenu des esters, en chauffant des (mono?)sels de sodium d'acides alpha sulfocarboxyliques vers 150-180°C en autoclave avec les alcools à bas point d'ébullition (méthanol par exemple). Dans les revendications, il était donné une liste d'alcool couvrant les types aliphatiques acycliques, du méthanol au dodécanol, mais aussi l'alcool benzylique, le cyclohexanol et ses homologues. Les termes génériques de glycols et monoéthers de glycol étaient également cités.

C'est à peu près le même scénario qui se reproduit une dizaine d'années plus tard avec BERT L.et ses collaborateurs[19] : les chercheurs ne disposent guère d'une technique plus évoluée question sulfonation, mais ont par contre des idées assez précises de ce que peu donner l'estérification de polyols, la distinction est ainsi faite entre monoesters et diesters de glycols.

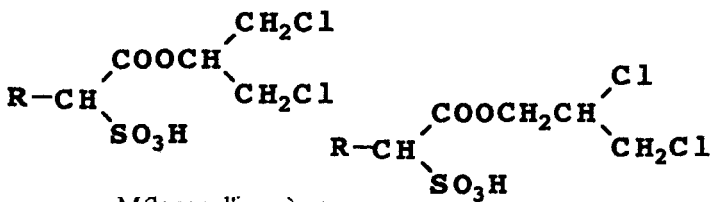
Il est indiqué que les diesters symétriques (éventuellement dissymétriques) de glycols (ou de polyéthylène glycols), sont mieux préparés à partir des monoesters de glycols, eux-mêmes obtenus par estérification de bruts de sulfonation avec un grand excès du glycol en question :



Un autre composé dont il est revendiqué l'invention est un ester dit "polysulfoné", obtenu par action d'un agent de sulfonation (ici, on devrait plutôt parler d'agent de sulfatation) sur les mêmes monoesters :



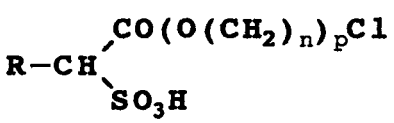
Une autre de leurs idées, probablement la plus originale de toutes, est celle qui voudrait qu'on se serve du glycérol (un composé récupéré à bas prix lors de la saponification des matières premières dont sont justement issus les acides carboxyliques supérieurs) pour, dans un premier temps, fixer le gaz chlorhydrique sec qui se dégage des appareils à sulfonation (dans le cas où on utilise l'acide chlorosulfonique), puis dans un deuxième temps, avec la dichlorhydrine de glycérol obtenue, préparer des esters chlorés :



Mélange d'isomères

Les auteurs devaient rester assez évasifs en ce qui concerne la technique d'estérification à utiliser. Il est fort probable selon nous qu'ils aient rencontrés des problèmes à la neutralisation, les positions chlorées pouvant très bien être mises à mal, dans le cas où ils auraient eu l'imprudence d'utiliser une base forte comme l'hydroxyde de sodium.

Il est quand même possible que les chercheurs aient fini par surmonter le problème, car il est enfin revendiqué des esters, manifestement obtenus à partir des chlorhydrines de glycols ou de chlorhydrines de polyéthylène glycols :



c) Travaux des chercheurs de l'Eastern Regional Research Center

C'est aux travaux de l'équipe de WEIL J.K., STIRTON A.J. sur l'obtention des acides alpha sulfocarboxyliques cristallisés, que l'on doit les esters de troisième génération, d'une pureté et d'une couleur enfin satisfaisante. Dans la masse d'articles concernant ces esters, on ne trouve malheureusement qu'un minimum de données sur la Spectroscopie en général (aucun type de spectre ne sera d'ailleurs fourni) : l'essentiel du travail de ces chercheurs réside en fait dans les méthodes de synthèses [22,31,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59].

Réactions d'estérification

La méthode d'estérification la plus utilisée est celle qui consiste à faire réagir ensembles un alcool et un acide alpha sulfocarboxylique anhydre cristallisé[47,48,49,50,55] : grâce à la présence d'une fonction sulfonique libre sur l'acide, il n'y a aucun besoin de catalyseur supplémentaire.

Les techniques d'enlèvement azéotropique de l'eau d'estérification, qui permettent de ne pas travailler en présence d'un trop gros excès d'alcool, sont recommandées dès qu'on a affaire à des alcools peu volatils : les alcools concernés sont tous les alcools aliphatiques du butanol à l'octadécanol[47,48,55], avec en plus, le cyclohexanol[56], le phénol[56], l'alcool benzylique[56], mais aussi à peu près tout ce qu'on peut imaginer comme molécule portant des groupes hydroxyles. Ainsi, STIRTON A.J. et ses collaborateurs utilisèrent t'ils le 2-Méthoxyéthanol[22], des polyols tels que l'éthylène glycol[22], le glycérol[22] le pentaérythritol[22] ou l'hexitol[57,58] mais aussi des hydroxyalcanes sulfonates[49,50,51]. Les solvants préférés sont le benzène et le toluène, beaucoup plus rarement le xylène ou le dichlorométhane, ce dernier étant réservé à l'estérification d'alcools thermiquement fragiles (alcool benzylique par exemple[56]).

Lorsqu'on a affaire à des alcools suffisemment volatils, les esters sont mieux préparés par un reflux prolongé de l'acide alpha sulfocarboxylique cristallisé dans un grand excès d'alcool : sont concernés le méthanol et l'éthanol, le propanol, le 2-propanol et le 2-butanol[47,48].

Pour certaines estérifications (cas des acides acides alpha sulfocarboxyliques inférieurs non cristallisables), il est malgré tout assez souvent fait appel aux monosels de sodium[31,47,48,52,53,54] (voire de baryum[52,53,55]) des acides : la présence d'acide sulfurique en quantités stœchiométriques est alors nécessaire de même que la présence d'un solvant d'entraînement azéotropique de l'eau d'estérification tels que ceux déjà cités (benzène, toluène ou xylène) : sont concernées les sels de sodium des acides 2-sulfohexanoique à 2-sulfo décanoique[31,47,48,52,53,55] , les sels de baryum d'acides 2-sulfopropanoique et 2-sulfo butanoique[52,53,55]. L'acide sulfurique et les solvants d'enlèvement azéotropique de l'eau d'estérification sont encore utiles pour faire réagir les aminoalcools sur les acides alpha sulfocarboxyliques libres[59] (sans acide sulfurique, on forme seulement un sel d'ammonium stable).

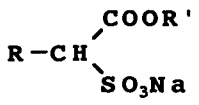
Neutralisation et isolation des esters salifiés

Tous les esters sans exception et quelque soit leur mode de synthèse, sont d'abord neutralisés dans le milieu ayant vu leur formation : l'agent de neutralisation est le plus souvent la soude alcoolique ou le carbonate de sodium anhydre, beaucoup plus rarement de l'acétate de sodium. Après filtration à la température ordinaire pour retirer un éventuel excédant d'agent de neutralisation ou tout autre autre insoluble, on procède à l'évacuation de l'éventuel solvant d'entraînement azéotropique (benzène, toluène, xylène ou dichlorométhane) pour reprendre le produit par l'éthanol. On filtre de nouveau à la température ordinaire si besoin est, et on laisse enfin cristalliser vers -25°C pour récupérer l'ester salifié final.

Il est parfois nécessaire de débarrasser l'ester salifié cristallisé d'une petite quantité de l'alcool d'origine qui le contamine (alcools insuffisemment soluble dans l'éthanol). Il suffit en général de pratiquer une extraction du solide par le toluène. Sont surtout concernés les esters du phénol[56] de même que ceux du cyclohexanol[56] et de certains polyols [22,57,58].

Inversement, la procédure est considérablement simplifiée lorsque c'est un alcool volatil qui a servi en même temps de réactif et de solvant[47,48] : le rendement est bien meilleur et la pureté déjà excellente lorsqu'on se contente de récupérer l'ester salifié brut par simple concentration et séchage (à savoir que la cristallisation des esters salifiés dans l'éthanol à basse température peut devenir assez aléatoire lorsque que la taille des restes hydrophobes décroît).

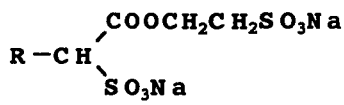
Quelques esters remarquables de l'Eastern Regional Research Center :



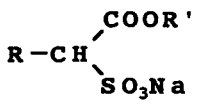
(47,48)

R = 16-18 Carb.
R'= 1-4 Carb.

Détergents



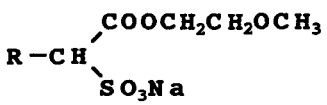
(49,50,51)



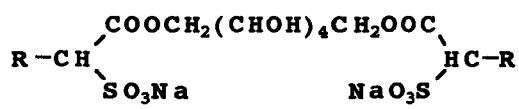
R+R'= 12-17 Carb. et R≠R'

Agents mouillants (52,53,54,55)

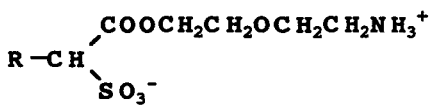
Esters de glycols et polyols



(22)



(57,58)



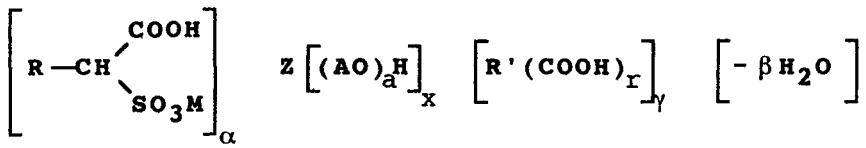
Amino esters amphotères (59)

d) Autres travaux récents

En raison de la libre diffusion de tous ces résultats, l'élargissement de la famille des esters d'acides alpha sulfocarboxylique n'aura pas été uniquement le fait des seuls chercheurs de l'Eastern Regional Research Center :

En 1962, SHEN K.T. et QUINLAN P.M.[20,21] de la PETROLITE CORPORATION, utiliseront à leur tour les acides alpha sulfocarboxyliques anhydres et le benzène comme solvant d'entraînement azéotropique, pour développer une famille d'esters complètement différente : d'après leurs brevets que nous avons étudiés, les chercheurs étaient surtout intéressés par l'extraction pétrolière et auraient travaillé sur l'estérification de diverses substances alkoxylées, dont des alcools ou acides carboxyliques, mais aussi des résines formophénoliques alkoxylés :

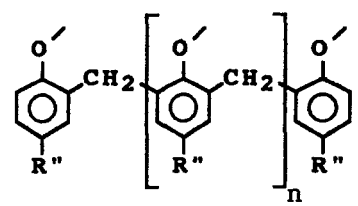
Schématiquement :



R, R', R'', R_i désignent généralement des restes **Alkyles**.

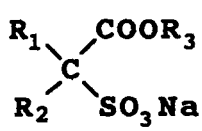
$(AO)_a$ désigne un ensemble séquencé de motifs dérivés d'oxétanes : $-(H_2C-C(R_1)(R_2)-O)-$
ou d'oxydes d'alkylènes : $-(H_2C-CH(R_3)-O)-$

Z désigne soit **HO** et alors x=1.
soit une résine formophénolique :
avec généralement n= 3,5.



Il n'y avait pas d'information sur la façon dont les esters étaient isolés (si vraiment les produits étaient désignés pour être utilisés en relation avec du pétrole, on aurait aussi bien pu à notre sens, se contenter d'utiliser directement la solution benzènique des produits).

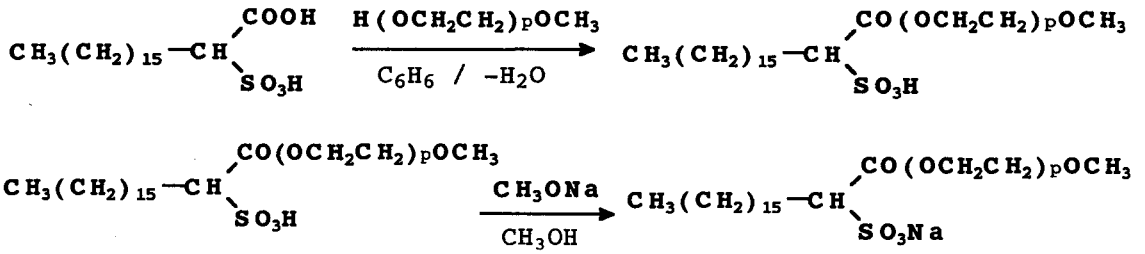
En 1964, KIEFER J.E. et TOUEY G.P.[60] (KODAK), parviendront à battre de vitesse l'équipe de l'Eastern Regional Research Center, avec un brevet sur des esters d'acides alpha sulfocarboxyliques ramifiés, plus particulièrement alpha branchés, qui se révèleront exceptionellement résistants à l'hydrolyse basique, du fait de leur structure encombrée et de l'abscence d'hydrogène en alpha :



R_1, R_2, R_3 = **Alkyle**

Le rythme de nouveautés s'amenuise ensuite considérablement vers la fin des années soixantes : l'attention se porte à cette époque sur la sulfonation des esters méthyliques, dont on perçoit mieux la rentabilité immédiate : comme les nouveaux produits sont avant tout désignés pour s'intégrer à moindres frais dans le secteur de la grosse détergence, on se contentera de produits beaucoup moins purs que ce que proposait l'autre voie de synthèse passant par les acides alpha sulfocarboxyliques purifiés. De ce fait, la plupart des articles concernant la sulfonation des esters méthyliques ne nous sera que de peu d'utilité pour notre problème.

Il faudra finalement attendre la thèse de Docteur-Ingénieur de PAZ F. [25] à l'Université de PARIS VI en 1983 et les diverses communications qui lui sont associées, pour voir redémarrer le sujet qui nous intéresse. On rappellera d'ailleurs que les structures moléculaires des esters étudiés par cette équipe recouvrent assez bien les notres. Nous devions malheureusement trouver assez peu de choses sur les méthodes de synthèses utilisées : c'est seulement dans une communication de PERRON R., PAZ F., DUPEYRAT M. et PETIT J. [26] au 1er Congrès Mondial des Agents de Surface de Munich en 1984, que l'on trouve quelque éléments de réponse. On remarquera que la neutralisation des esters surtout est originale, puisqu'elle s'effectue à l'aide d'une solution titrée de méthanolate de sodium dans le méthanol :



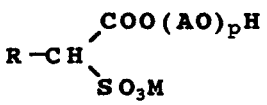
(avec p = 0, 1, 2, 3 ou bien $\bar{p}$ est statistique = 8)

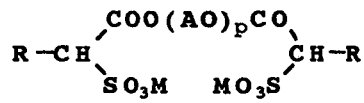
On remarquera toutefois, que c'est justement cette méthode de neutralisation qui a été essayée jusqu'ici sans succès au Laboratoire du Professeur COUTURIER : il faut noter cependant que PAZ F. a dû passer ses échantillons sur alumine ou gel de silice avant de commencer à mesurer leurs propriétés tensio-actives [26].

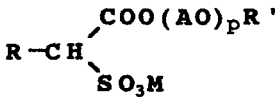
Enfin depuis 1985, une équipe de l'Université du Caire s'intéresse aux esters d'acides alpha sulfooctanoique et alpha sulfodécanoique[61,62]. Il semble qu'on reproduise pour le moment les travaux de l'Eastern Regional Research Center : la méthode d'estérification utiliserait le toluène comme agent d'entraînement azéotropique, l'acide sulfurique comme catalyseur.et les monosels de sodium des deux acides alpha sulfocarboxyliques précités. Toute la panoplie des alcools aliphatiques acycliques serait concernée par ces expériences d'estérification.

Ce sont ensuite des chercheurs Japonnais du Laboratoire de Recherches Apliquées de la LION Corporation, qui à partir de 1992, se sont intéressés à l'estérification des acides alpha sulfocarboxyliques [63](à cela rien d'étrange lorsqu'on sait comment l'opinion est attaché aux valeurs de l'écologie dans ce pays).

Il semble qu'on se soit d'abord appliqué à reproduire les expérimentations de l'équipe de l'Eastern Regional Research Center avec des esterifications d'acides alpha sulfocarboxyliques par de simples alcools de la série aliphatique, mais qu'on soit passé assez vite ensuite à des esters plus complexes, pratiquement identiques aux nôtres puisqu'on trouve un brevet internationnal pour des tensio-actifs spécialement adaptés pour l'hygienne corporelle et présentant les formules suivantes[64] :







avec p ≥ 1 et

R = C_6-C_{24} alkyle
R'= C_1-C_4 alkyle
M = H ou cation
AO= Alkylène Oxyde

3° ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFO DODECANOIQUE PAR LE 2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL

Programme pour une remise à plat de la synthèse

Nous avons décidé qu'il fallait commencer par déterminer quelle était la, ou les étapes de la synthèse, qui étaient à l'origine des mauvais résultats d'ensembles (nous suspections surtout les étapes de neutralisation et d'isolation du produit, car, à notre sens, et de l'avis de nombreuses équipes de par le monde, la présence d'une fonction sulfonique libre sur le réactif garantissait une catalyse naturelle pour l'estérification de la fonction carboxylique du réactif.

Nous avons choisi de commencer par reproduire en priorité, la méthode d'estérification des acides alpha sulfocarboxyliques dans le tétrachlorure de carbone, car cette méthode pouvait, dans le futur et dans l'éventualité ou elle aurait bien fonctionné évidemment, faciliter un éventuel enchaînement accéléré des opérations de sulfonation et d'estérification (cela pouvait nous éviter entre autres, les fastidieuses opérations de séchage de l'acide alpha sulfo carboxylique anhydre intermédiaire).

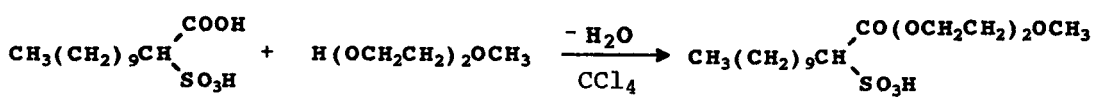
En plus, nous rappellerons que nous avions décidé de repartir d'un acide alpha sulfocarboxylique de masse moléculaire plus faible : l'acide 2-sulfo dodécanoique. Il était entendu qu'en cas de succès, nous ré-étendrions ensuite la méthode très progressivement vers le dérivé pour lequel il y avait eu le problème.

Enfin, nous voulions mettre au point, dès que possible (dès qu'un ester à peu près pur aurait été préparé en fait) une méthode CLHP à même de nous permettre dans le futur, de faire du suivi d'estérification en temps réel.

a) Estérifications exploratoires de l'acide 2-sulfododécanoique par le 2-(2-Méthoxy éthoxy)éthanol

1-[2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy] carbonyl undécane sulfonate acide

Schéma réactionnel



Principe et résultats

Nous avons utilisé la même technique et appareillage que nos prédécesseurs à savoir celle de l'enlèvement azéotropique de l'eau d'estérification et un appareil classique genre "Dean-Stark" mais adapté bien entendu, au cas des solvants organiques plus lourds que l'eau.

La réaction prennant place dans un solvant totalement inactif vis à vis de la résonance magnétique nucléaire du proton, l'idée nous a d'abord éfleuré d'effectuer des prélèvements au cours du temps pour les étudier avec une machine de routine à 60 mégahertz. Nous avons vite réalisé que ce qui était sans doute praticable dans le cas de l'estérification d'un acide acétique par exemple, relèvait rapidement de l'illusoire lorsque la masse moléculaire des réactifs était grande devant le simple déplacement d'une molécule d'eau.

Pour cette première expérience, nous avons finalement suivi l'avancement de la réaction de manière on ne peut plus classique : en mesurant la quantité d'eau séparée au cours du temps. Nous avons trouvé que la réaction était raisonnablement rapide et l'Infrarouge nous confirmait dans notre idée qu'on atteignait probablement un taux d'ester relativement élevé.

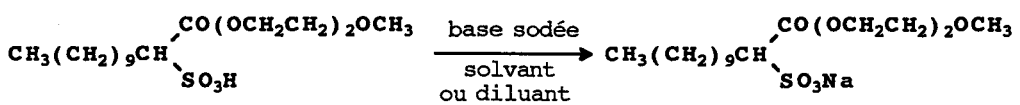
Nous avons aussi utilisé la chromatographie sur couche mince à polarité de phase inversée, pour vérifier qu'on n'avait effectivement eu disparition presque complète de l'acide 2-sulfocarboxylique : à la place, un produit était bien apparu, qui réagissait d'une manière nouvelle aux divers réactifs de caractérisation.

Conclusion

A ce stade de nos recherches, nous avons conclu que les problèmes de nos prédécesseurs devaient plutôt être associés à un problème d'hydrolyse de la fonction ester dans la suite de la synthèse.

Obtention du 1-[2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy] carbonyl undécane sulfonate de sodium (méthodes initiales)

Schéma réactionnel



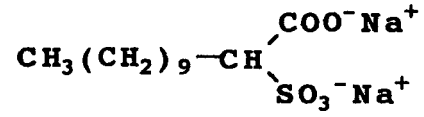
Neutralisation par la soude dans le méthanol

Principe

Une partie de la solution de l'ester acide est évaporée à sec à l'aide de l'évaporateur rotatif pour être reprise par du méthanol. On neutralise avec la quantité théorique d'hydroxyde de sodium dissoute dans un peu de méthanol et on laisse cristalliser à -10°C, puis on filtre et lave sur filtre avec du méthanol également maintenu à la même température (on suit ainsi une des méthodes préconisées par STIRTON A.J. , pour l'isolation des esters alpha sulfocarboxyliques de la série aliphatique).

Résultat

Nous avons obtenu une quantité assez faible d'un produit effectivement insoluble dans le milieu et dont la filtration était très facile. Il était cependant impossible d'analyser cet insoluble par résonance magnétique nucléaire. Le spectre infrarouge devait montrer qu'on avait affaire au sel de sodium double de l'acide 2-sulfododécanoique :



Disodium 2-sulfo dodécanoate

Nous avons pensé qu'il y avait eu hydrolyse en partie de l'ester à cause de la base utilisée. Nous avons donc décidé de recommencer avec du carbonate au lieu de l'hydroxyde.

Neutralisation par le carbonate de sodium dans le méthanol

Principe

Même principe que précédemment, sauf qu'on utilise du carbonate de sodium en lieu et place de l'hydroxyde de sodium.

Résultat

Nous avons de nouveau obtenu une faible quantité d'un insoluble, mais d'aspect très différent du premier : plutôt un savon qu'un corps cristallin et qui bouchait régulièrement les entonnoirs frittés. L'analyse du corps en question par résonance magnétique nucléaire dans le diméthylsulfoxyde deutéré, montra (de même que l'Infrarouge) qu'on avait affaire à un mélange de l'ester salifié désiré (vraiment minoritaire) et de monosel de sodium de l'acide 2-sulfodécanoique (majoritaire).

Inversement, lorsque nous avons concentré les filtrats, nous avons obtenu un corps ayant l'aspect d'un liquide huileux faiblement brunâtre, dont l'infrarouge et l'analyse par résonance magnétique nucléaire montrait qu'il s'agissait d'un mélange de l'ester salifié désiré (majoritaire) et du 2-(2-Méthoxyethoxy)éthanol en composant minoritaire.

Nous avons donc conclu que la méthode d'isolation de STIRTON A.J. n'était absolument pas adaptée à ce type d'ester, puisqu'elle conduisait finalement à envoyer le bon produit à l'évier.

Nous estimons aujourd'hui avec le recul, que, contrairement à ce que nos prédécesseurs au laboratoire avaient conclu, les esters de la famille dérivée du 2-(2-Méthoxy éthoxy)éthanol sont des corps infiniment solubles dans un très grand nombre de solvants, qu'ils soient aqueux ou organiques et cela jusqu'à des températures très négatives.

b) Estérification de l'acide 2-Sulfododécanoique par le 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol : méthode définitive

Estérification dans le tétrachlorure de carbone avec neutralisation par le carbonate de sodium sans isolation d'ester acide (méthode retenue)

Nous avons ensuite montré qu'on pouvait très bien effectuer l'ensemble des opérations d'estérification et de neutralisation dans le même solvant, c'est-à dire le tétrachlorure de carbone.

Après neutralisation par le carbonate, il nous a seulement fallu éliminer par filtration de petites quantités d'insolubles : à savoir d'une part un peu de carbonate de sodium qui était en excès, et d'autre part, un peu de cette substance d'aspect plus ou moins savonneuse ou bien gommeuse comme on le voudra, qui nous le savons désormais est constituée presque exclusivement de monosel de sodium de l'acide 2-sulfo dodécanoique n'ayant pas réagi au cours de l'estérification. Cette séparation toujours nécessaire était même grandement favorisée par rapport à ce qui se passait lorsque le solvant était le méthanol, en ce sens qu'il n'était même plus besoin de placer la solution à des températures négatives pour provoquer la séparation, d'où économie sensible en terme d'énergie.

L'ester salifié désiré était ensuite récupéré par concentration des filtrats organiques à l'évaporateur rotatif, sous le vide de la trompe à eau vers 40-45°C, sous forme d'une cire faiblement brunâtre, dont le taux d'estérification mesuré par la suite (grâce à des techniques variées, dont l'analyse chromatographique liquide à haute pression finalement mise au point) atteignait 96%. Le rendement était presque quantitatif, ce qui est normal pour un produit qui n'est rien d'autre qu'un concentrât.

Toutes nos tentatives de recristallisation de ce concentrât, devaient se retrouver réduites à néant, à cause de l'extraordinaire solubilité de la substance dans tous les solvants et dans l'eau en particulier.

Méthodes d'analyses (hors spectrocopie)

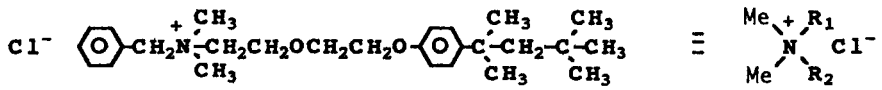
Dans cette partie, on cherche à déterminer le taux d'estérification plus que la pureté globale (présence de résidu de solvant, d'alcool etc...) :

$$\% \text{ d'estérification} = \frac{n_{mol} \text{ ester salifié}}{n_{mol} \text{ ester salifié} + n_{mol} \text{ sels d'acide}} \times 100$$

Dosage par appariement d'ions avec transfert de phase

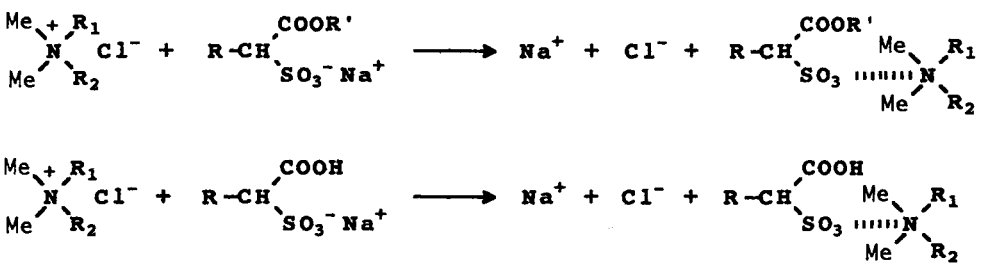
Principe de la méthode de BATTAGLINI[65]

On effectue un dosage à deux pH très différents, de la matière active anionique contenue dans l'ester, à l'aide d'un tensio-actif cationique : le chlorure de benzéthonium, qui va former des paires d'ions extractibles par le chloroforme :

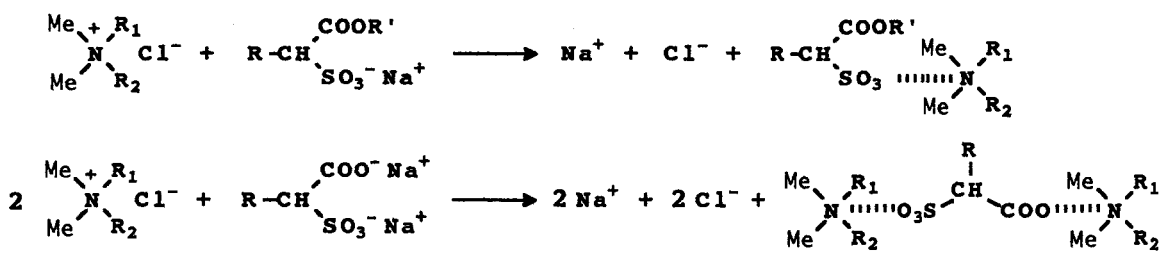


Chlorure de benzéthonium

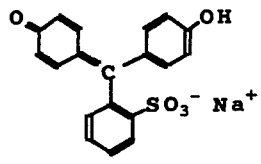
Suivant le pH auquel on opère, les espèces extraites seront différentes : les fonctions carboxyliques peuvent très bien être ignorées si on se place à un pH suffisamment acide :



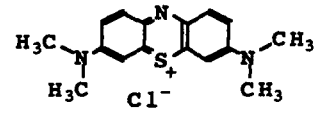
Alors qu'en milieu basique toutes les fonctions seront prises en compte :



Plutôt que de travailler par gravimétrie (évaporer les extraits serait assez long), on travaille par volumétrie en système biphasique avec des indicateurs de fin de dosage qui sont placés initialement avec l'ester à doser. Le bleu de méthylène (colorant cationique) est utilisé en liaison avec un tampon phosphate à pH =3 (la fin du dosage se signale par le passage de la colration dans la phase aqueuse) et le rouge de phénol (colorant anionique) est utilisé avec un tampon phosphate à pH =9 (la fin du dosage se signale par le passage de la coloration dans la phase organique).



Rouge de phénol



Bleu de méthylène

En utilisant cette méthode pour analyser le 1-[2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy] carbonyl undécane sulfonate de sodium préparé, nous avons été génés par la présence de petites quantités de matière insolubles en suspension mais surtout par une légère altération de la couleur des colorants au moment du changement de phase. Nous avons estimé le taux d'ester de notre produit à environ 95-96%, la précision étant faible et la méthode assez longue.

Mise au point d'une méthode d'analyse CLHP du taux d'ester

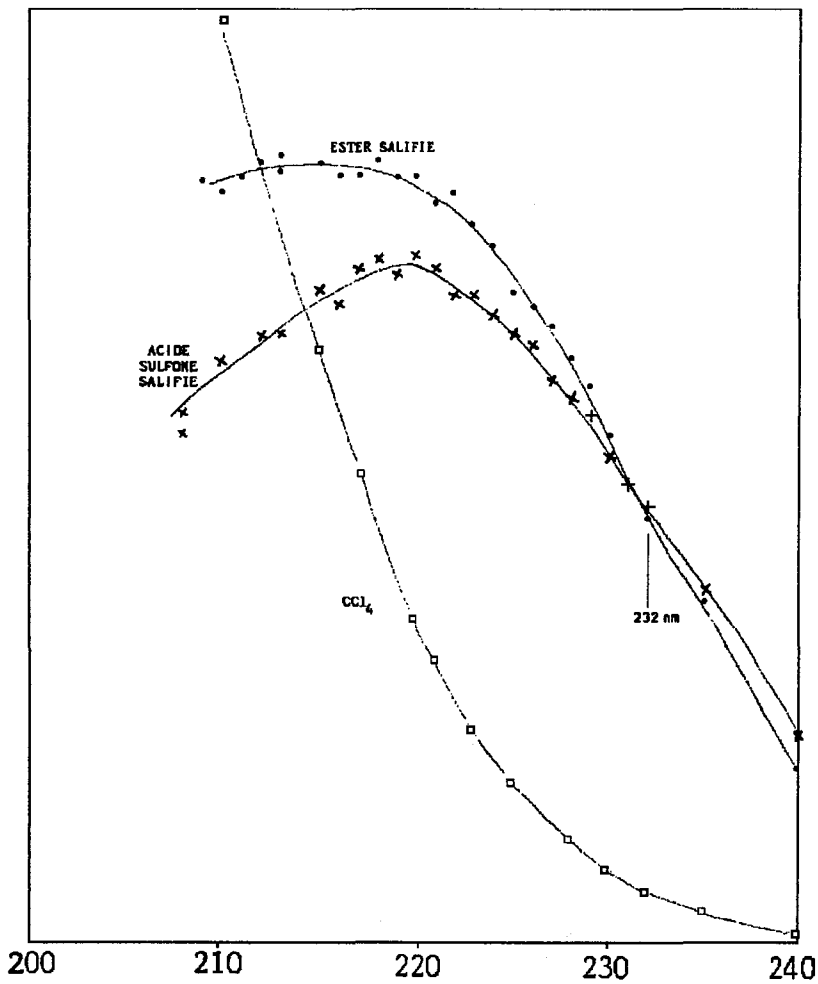
Nous avons d'abord entrepris la séparation en Chromatographie Liquide à Haute Pression (phase inverse silice gréffée C_{18}), d'un mélange artificiel composé d'un équivalent de monosel de sodium de l'acide 2-sulfo dodécanoique et d'un équivalent de 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy)éthoxy] carbonyl undécane sulfonate de sodium préparé (supposé pur à 95-96%).

La sélectivité de la phase stationnaire devait rapidement se touver trop faible dans les conditions d'élutions utilisées pour la séparation de l'acide dodécanoique d'avec l'acide 2-sulfo dodécanoique. Nous avons été obligés d'augmenter très sérieusement la proportion d'eau dans le système d'éluant (eau acidifiée/méthanol) mais nous avons alors été génés par un phénomène classique d'élargissement des pics.

Il restait heureusement la solution de jouer à la fois sur la richesse en eau et sur l'acidité de cette eau, ce qui nous a permis d'augmenter la sélectivité du support tout en limitant l'élargissement des pics (celui-ci dépend surtout de la richesse en eau). Nous nous sommes trouvés bien finalement d'utiliser un éluant : eau + 0,20M H_3PO_4 : 28% / méthanol : 72%.

Nous avons ensuite tracé (en nous servant de l'intégrateur de l'appareil CLHP et non plus d'un spectrophotomètre véritable) le spectre ultraviolet du même mélange additionné d'un équivalent de tétrachlorure de carbone de façon à avoir une idée des coefficients d'absorption relatifs en fonction de la longueur d'onde (ordonnée en unité arbitraire d'aire). On remarquera que les courbes d'absorption de l'ester recouvre celle de l'acide géniteur sur une plage assez étendue de part et d'autre d'une longueur d'onde de 232 nm :

Fig. 9 - Spectres ultraviolets comparés du solvant d'estérification, du Na 2-sulfo dodécanoique et du 1-(2-(2'-méthoxy)éthoxy)éthoxy) carbonyl undecane sulfonate.



Nous avons finalement choisi de travailler à une longueur d'onde un peu plus basse à 225 nm afin de bénéficier d'un meilleur rapport signal/bruit et avons trouvé à cette longueur d'onde, un taux d'estérification de 95,7% pour le 1-(2-(2'-méthoxy)éthoxy)éthoxy) carbonyl undécane sulfonate de sodium, ce qui est en accord avec la méthode de dosage par appariement d'ions. Nous avons aussi procédé à un étalonnage et trouvé une bonne corrélation entre l'aire des pics détectés et la proportion réelle des deux composés (fig. 10 et 11).

Nous avons déduit de ces expérimentations, que nous avions trouvé avec la Chromatographie Liquide à Haute Pression Phase Inverse, une méthode de choix pour suivre les réactions d'estérification à l'avenir.

Fig. 10 - Chromatogrammes de mélanges de Na 2-Sulfo dodécanoate et de 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl undécane sulfonate Na (CLHP phase inverse C_{18}, détect. 225 nm).

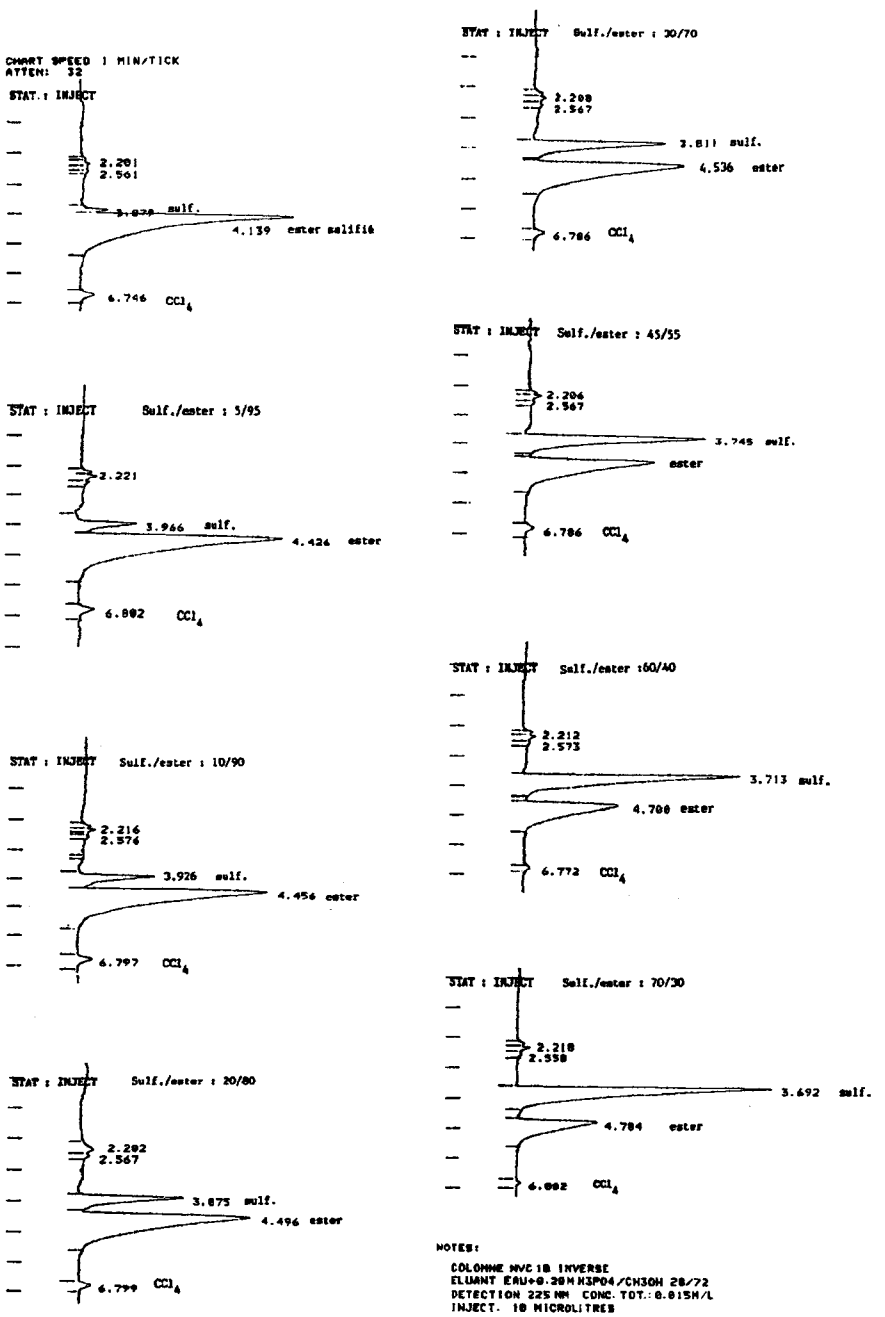
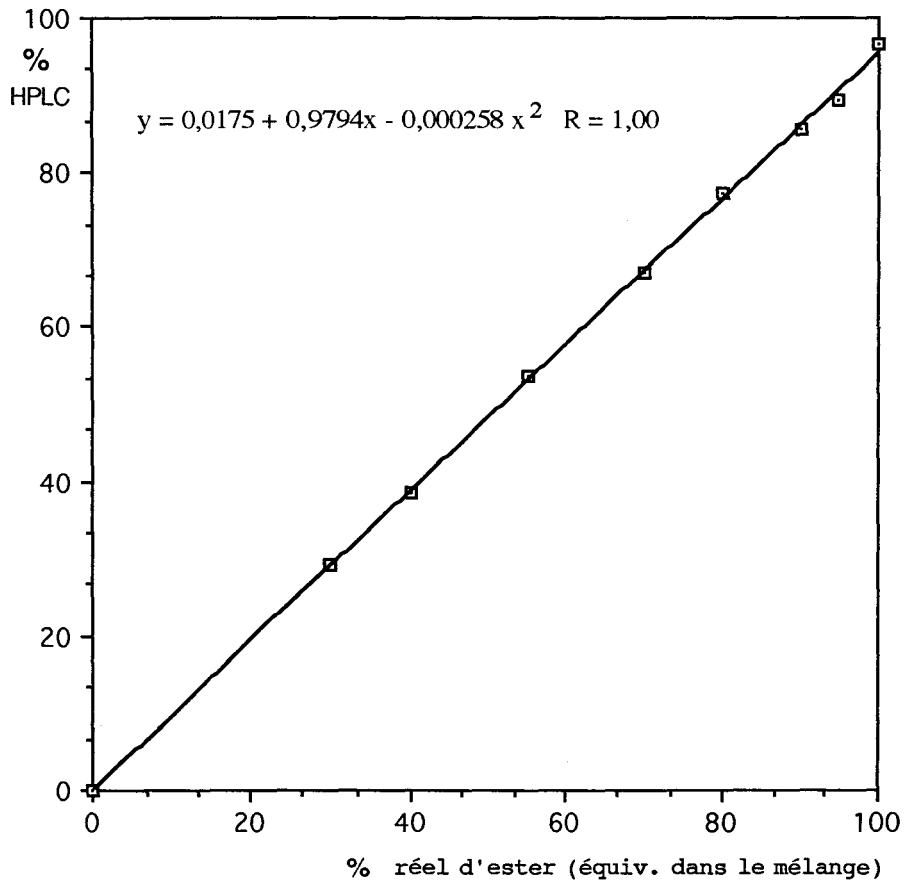


Fig. 11 - Etalonnage pour des mélanges de Na 2-Sulfo dodécanoate et de 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl undécane sulfonate Na (CLHP phase inverse C_{18}, détect. 225 nm).

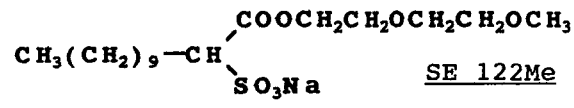
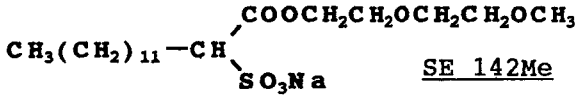
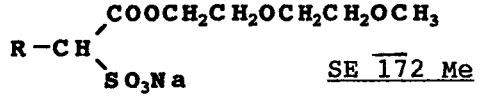


3° AUTRES ESTERIFICATIONS AVEC ENLEVEMENT AZEOTROPIQUE DE L'EAU

a) Estérification des acides alpha sulfocarboxyliques par le 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol

Le solvant d'enlèvement azéotropique était dans chaque cas le tétrachlorure du carbone, qui a servi également pour la neutralisation par le carbonate de sodium. L'ester salifié était récupéré par évaporation du solvant, après une filtration minutieuse d'une quantité généralement très faible de monosel de sodium insoluble de l'acide non estérifié. Dans deux cas, nous avons renonçé à filtrer sur les porosité les plus performantes dont nous disposions du fait d'une trop faible différence de solubilité dans le milieu considéré, entre l'ester salifié et le sel de sodium de l'acide non estérifié : le taux d'estérification du produit salifié s'en ressent légèrement (Tab. 9 astérisque) :

Tab. 9 - Esters alpha sulfocarboxyliques du 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol.

Formule Nom en nomenclature Code pratique	Excès d'alcool utilisé*	% Rdt brut selon aspect	% Taux ester salifié (CLHP)
 SE 122Me 1-[2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy]carbonyl undécane sulfonate de sodium	+0,1%	100,14% Cire brunâtre	95,7%
 SE 142Me 1-[2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy]carbonyl tridécane sulfonate de sodium	+0,4%	97,72% Solide cristallin mottant blanc	94,7%
SE 162Me 1-[2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy]carbonyl pentadécane sulfonate de sodium	+0,1%	96,94% Solide cristallin mottant blanc	96,3%
SE 182Me 1-[2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy]carbonyl heptadécane sulfonate de sodium	+0,1%	100 % Solide savonneux dur blanc-crème	93,0%*
 SE 172 Me avec R = $C_{14}H_{29}$ / $C_{16}H_{33}$ (~50/50)	+3 à +4%	100 % Solide savonneux mou blanc-crème	>91%*

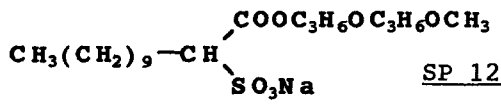
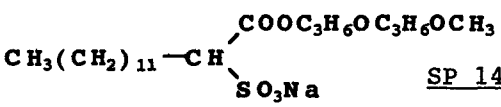
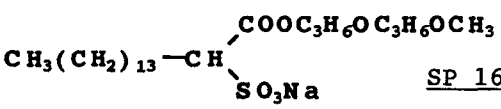
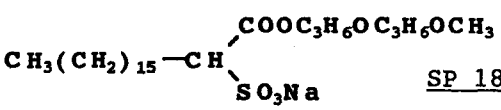
b) Estérification des acides alpha sulfocarboxyliques par l'éther monométhylique du propylène glycol

L'estérification de l'éther monométhylique du dipropylène glycol par les acides alpha sulfocarboxyliques se devait d'être entreprise pour tenter de remédier à certains défauts apparaissant avec les propriétés tensio-actives des esters précédants : à savoir une hydrophilie parfois excessive, conduisant à des caractèristiques d'abaissement des tensions superficielles et interfaciales assez moyennes et également à des pouvoirs mouillants insuffisants.

L'estérification ne devait pas poser de problème sérieux au niveau des modes opératoires, sauf que nous avons été un peu génés au début pour le suivi d'estérification par CLHP, du fait que l'éther mono méthylique du dipropylène glycol est en réalité un mélange d'isomères* : avec un éluant trop riche en eau, trois esters isomères étaient facilement détectés : le problème était réglé par une adaptation de la richesse en eau de la phase mobile (avec un éluant appauvri en eau, les esters apparaissaient sous forme d'un signal unique plus facile à distinguer de celui de l'acide alpha sulfocarboxylique géniteur).

* Nous avions auparavant analysé ce réactif par Chromatographie Phase Gaz (méthode capillaire silice greffée C_{18}) et trouvé quatres isomères dont un minoritaire.

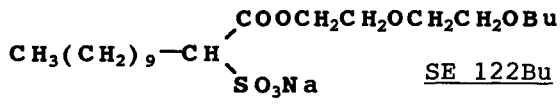
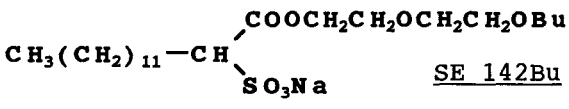
Tab. 10 - Esters alpha sulfocarboxyliques de l'éther monométhylique du dipropylène glycol.

Formule " Nom commun " Code pratique	Excès d'alcool utilisé*	% Rdt brut selon aspect	% Taux ester salifié (CLHP)
 SP 122Me "MéthylDipropylène Glycol Na 2-sulfo dodécanoate"	+1%	100,51% Huile visqueuse	94,0%
 SP 142Me "MéthylDipropylène Glycol Na 2-sulfo tétradécanoate"	+2%	100,41% Huile visqueuse	97,7%
 SP 162Me "MéthylDipropylène Glycol Na 2-sulfo hexadécanoate"	+4%	99,35% Huile visqueuse	95,2%
 SP 182Me "MéthylDipropylène Glycol Na 2-sulfo octadécanoate"	+5%	97,95% Huile visqueuse	95,3%

c) Estérification des acides alpha sulfocarboxyliques par le 2-(2-Butoxy éthoxy) éthanol

Ici, le but recherché était le même que précédemment, à savoir remédier à la trop forte hydrophilie des esters du 2-(Méthoxyéthoxy)éthanol, mais en gardant cette fois les motifs d'oxyde d'éthylène.

Tab. 11 - Esters alpha sulfocarboxyliques du 2-(2-Butoxy éthoxy) éthanol.

Formule Nom en nomenclature Code pratique	Excès d'alcool utilisé*	% Rdt brut selon aspect	% Taux ester salifié (CLHP)
 SE 122Bu 1-[2-(2'-Butoxyéthoxy)éthoxy]carbonyl undécane sulfonate de sodium	+3 %	98,2 % Solide cristallin mottant blanc	96,1%
 SE 142Bu 1-[2-(2'-Butoxyéthoxy)éthoxy]carbonyl tridécane sulfonate de sodium	+10%	103,07% Solide cristallin mottant blanc	98,6%

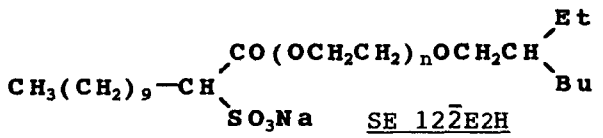
d) Estérification de l'acide 2-sulfo dodécanoique par un 2-Ethyl hexanol éthoxylé

Comme les résultats de propriétés tensio-actives des esters du 2-(Butoxy éthoxy) éthanol avaient été très encourageants, nous avons décidé de pousser le raisonnement à sa limite logique, en nous proposant d'utiliser pour l'estérification de l'acide 2-sulfo dodécanoique, un éthoxylat industriel du 2-éthylhexanol avec si possible, un nombre d'oxyde d'éthylène (nOE) moyen égal à deux pour rester dans une suite logique de structure.

Dans la pratique toutefois, nous n'avons pas pu trouver exactement ce que nous recherchions et avons été obligé de rectifier sous vide, un intermédiaire industriel trop faiblement éthoxylé (riche en 2-éthylhexanol libre) destiné habituellement à la sulfatation. C'est encore une fois une technique de Chromatographie Phase Gaz (capillaire avec silice gréffére C_{18}), qui nous a permis de suivre et contrôler efficacement l'opération.

Les bonnes conditions de l'élution en suivi CLHP du taux d'estérification étaient de nouveau assez délicates à établir, du fait de la présence d'un grand nombre de signaux, dont certains correspondant à des produits degrés d'éthoxylation élevés, pouvaient très bien venir recouvrir celui de l'acide 2-sulfododécanoique.

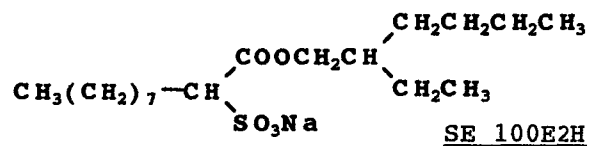
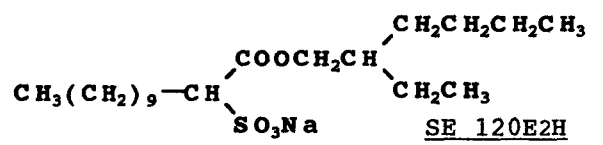
Tab. 12 - Estérification de l'acide 2-sulfo dodécanoique par un éthoxylat du 2-Ethyl hexanol.

Formule Nom commun Code pratique	Excès d'alcool utilisé	% Rdt brut selon aspect	% Taux ester salifié (CLHP)
 SE 12$\bar{2}$E2H 2-Ethylhexanol éthoxylé Na 2-sulfo dodécanoate n=2,2	+10,9%	100% Huile très visqueuse	97,7%

e) Estérification des acides 2-Sulfo décanoique et 2-Sulfo dodécanoique par le 2-Ethyl hexanol

Notre but était ici de synthétiser des tensio-actifs dépourvus de tout motifs oxyde d'éthylène et pouvant donc servir de point de comparaison avec le produit précédant.

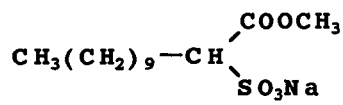
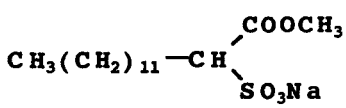
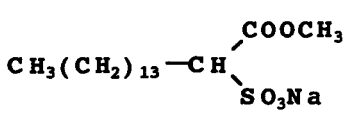
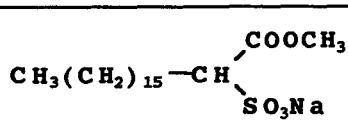
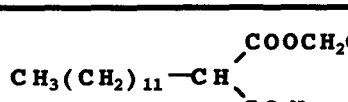
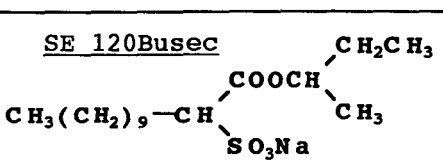
Tab. 13 - Esters alpha sulfocarboxyliques du 2-Ethyl hexanol.

Formule Nom en nomenclature Code pratique	Excès d'alcool utilisé*	% Rdt brut selon aspect	% Taux ester salifié (CLHP)
 SE 100E2H 1-(2-Ethylhexyl)carbonyl nonane sulfonate de sodium	+17%	98,50% Solide cristallin mottant blanc	96,0%
 SE 120E2H 1-(2-Ethylhexyl)carbonyl undécane sulfonate de sodium	+16%	102,08% Solide cristallin mottant blanc	96,4%

4° ESTERIFICATIONS DES ACIDES ALPHA SULFO CARBOXYLIQUES PAR DES ALCOOLS VOLATILS

Ici, on fait réagir l'acide alpha sulfocarboxylique avec une grande quantité de l'alcool qui sert en même temps de solvant. On suit la progression du taux d'estérification par CLHP tout comme dans les autres estérifications. Lorsque le taux est satisfaisant, on neutralise par le carbonate de sodium, on filtre à température ambiante puis on évapore pour récupérer le produit salifié. Les produits sont là encore destinés à servir de point de comparaison du point de vue des propriétés tensio-actives.

Tab. 14 - Esters alpha sulfocarboxyliques d'alcools aliphatiques volatils.

Formule Nom en nomenclature Code pratique	Alcool T° Eb.	% Rdt brut selon aspect	% Taux ester salifié (CLHP)
 SE 120Me 1-Carbométhoxy undécane sulfonate de sodium	Méthanol 64,7°C	100,20% Solide blanc pulvérulent	97,9%
 SE 140Me 1-Carbométhoxy tridécane sulfonate de sodium	Méthanol 64,7°C	100,24% Solide blanc pulvérulent	98,2%
 SE 160Me 1-Carbométhoxy pentadécane sulfonate de sodium	Méthanol 64,7°C	100,28% Solide blanc pulvérulent	98,0%
 SE 180Me 1-Carbométhoxy heptadécane sulfonate de sodium	Méthanol 64,7°C	100,28% Solide blanc pulvérulent	98,3%
 SE 140Et 1-Carbéthoxy tridécane sulfonate de sodium	Ethanol 78°C	100,36% Solide blanc pulvérulent	-
SE 120Busec  1-(2-butyl)Carbonyl undécane sulfonate de sodium	2-Butanol 99,5°C	103,19% Solide savonneux mou blanc	97,3%

C. DISCUSSION RELATIVE AUX PROPRIETES TENSIO-ACTIVES DES DIFFERENTS ACIDES ET ESTERS ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES

(Certaines des propriétés tensio-actives des esters alpha sulfocarboxyliques du 2-(Méthoxyéthoxy)éthanol ont déjà fait l'objet d'une communication combinée de notre Laboratoire et de GERLAND au Congrès Mondial des Agents de Surface à Paris en 1988 [66]).

Rappel du code pratique de dénomination pour les esters

Fig. 12 - Rappel du code pratique pour la dénomination des esters alpha sulfocarboxyliques.

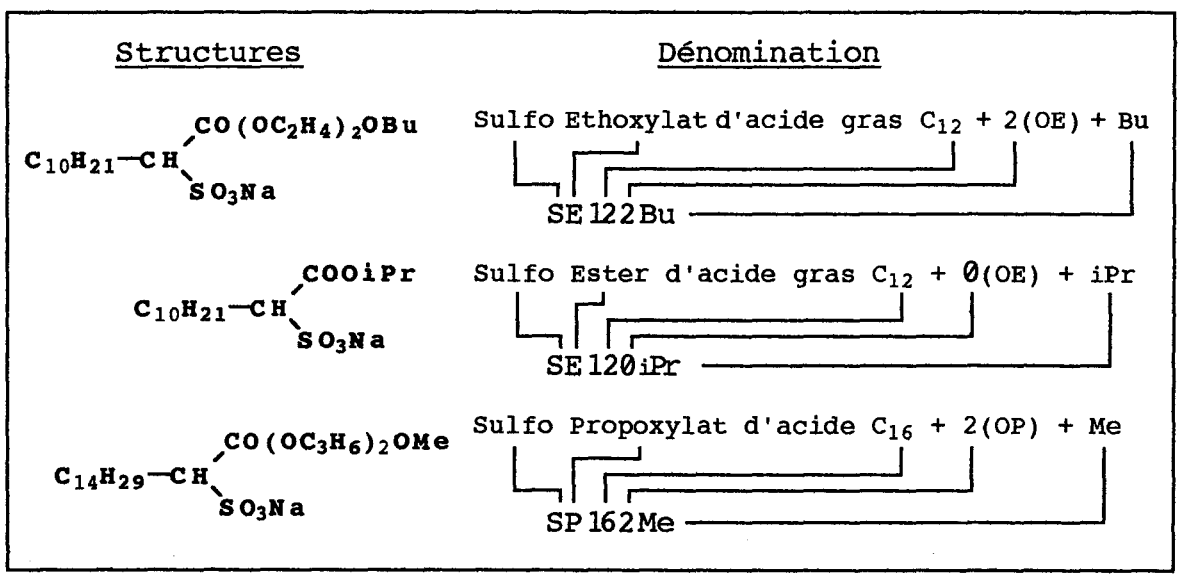
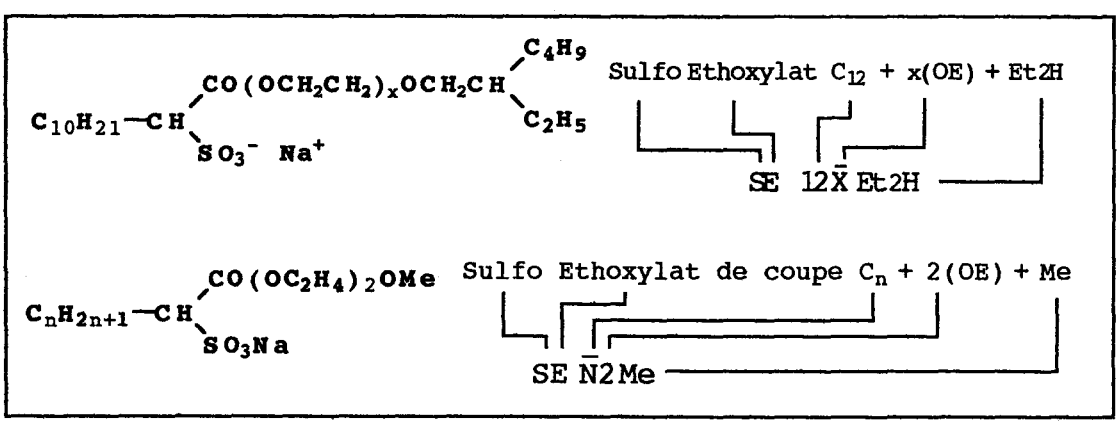


Fig. 13 - Rappel code pratique pour les esters spéciaux (nombre de motifs statistique).



1° SOLUBILITE DANS L'EAU ET TOLERANCE AU CALCIUM

Les aspects des esters salifiés, dès lors que n'entrent pas en compte les problèmes d'isomères ou d'oligomères, sont surtout influencés par la masse molaire : l'augmentation de la taille la chaîne hydrophobe favorise la cristallinité. L'introduction dans la structure d'une seconde chaîne, aliphatique hydrophobe ou bien non ionique hydrophile ou encore mixte, perturbe au contraire la cristallinité de l'ester :

Tab. 15 - Aspects, solubilité dans l'eau et tolérance au calcium des esters alpha sulfocarboxyliques.

CODE ESTER	F°C	Aspects	Particularités	Cinétique de dissolution	KRAFT 1%	TOLERANCE ppm Ca++
ESTERS ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES DEPOURVUS DE MOTIFS OXYDE D'ALKYLENE						
SE 120Me	138	Poudre	blanche très fine	très rapide	<0°C	156 000
SE 140Me	132	Poudre	blanche très fine	très rapide	<0°C	6 500
SE 160Me	169	Poudre	blanche très fine	lente	+3°C	2 240
SE 180Me	-	Poudre	blanche très fine	lente	+8°C	490
SE 140Et	90	poudre	blanche assez fine	très rapide	<0°C	3 860
SE 120Busec	-	poudre	blanche savonneuse	très rapide	<0°C	6 060
SE 100E2H	-	gomme	copeaux transparents	très lente	+12°C	295
SE 120E2H	-	gomme	copeaux transparents	très lente	+15°C	330
ESTERS ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES A MOTIFS OXYDE D'ALKYLENE						
SE 122Me	-	cire	jaunâtre onctueuse	rapide	<0°C	201 000
SE 142Me	98	poudre hygrosc.	blanche mottante	très rapide	<0°C	192 500
SE 162Me	116	poudre	blanche mottatnte	très rapide	<0°C	176 000
SE 182Me	118	poudre	fine couleur crème	assez rapide	+30C	2 020
SE 172Me	-	pain de savon	couleur crème	rapide	<0°C	11 300
SP 122Me	-	huile	visqueuse brunâtre	assez rapide	<0°C	179 250
SP 142Me	-	huile	visqueuse brunâttre	assez rapide	<0°C	170 850
SP 162Me	-	huile	assez fluide brunâtre	assez rapide	<0°C	155 350
SP 182Me	-	huile	assez fluide brunâtre	assez rapide	<0°C	152 000
SE 122Bu	-	poudre	blanc trèsmottant	très rapide	<0°C	3 360
SE 142Bu	-	poudre	blanc très mottant	très rapide	<0°C	1 780
SE122E2H	-	huile	visqueuse brunâtre	lente	+5°C	715

La tolérance au calcium des esters dérivés d'alcools aliphatiques est fortement dépendante de la masse molaire de l'acide gras d'origine : elle est toujours excellente avec les dérivés dodécanoiques mais se dégrade très rapidement lorsqu'on considère les homologues supérieurs. Pour les esters dérivés d'une part du 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol et d'autre part de l'éther monométhylique du dipropylène glycol, on observe que la tolérance reste élevée quelque soit l'acide géniteur : les motifs oxyde d'alkylène semblent jouer un rôle protecteur.

Le rôle protecteur des motifs oxyde d'éthylène semble s'amoindrir dès qu'on essaye des structures présentant une chaîne alkyle secondaire comme avec le 2-Ethylhexanol éthoxylé ou les esters dérivés du 2-(2-Butoxy éthoxy) éthanol (SE 122Bu et SE 142Bu).

2. RESISTANCE A L'HYDROLYSE BASIQUE DES ESTERS SYNTHETISES

a) Introduction

Les propriétés tensio-actives que nous allons présenter, ne valent bien sur que tant que ces produits ne subissent pas d'hydrolyse intempestive. On a mesuré par exemple que la tolérance au calcium du produit SE 162Me se dégradait d'une manière excessivement rapide si le taux réel de 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthanol] carbonyl pentadécane sulfonate de sodium venait à baisser :

Tab. 16 -Tolérance au calcium en fonction du taux d'estérification (SE 162 Me).

Produit	SC 16[1]Na	mélange artificiel	mélange artificiel	mélange artificiel	SE 162 Me
Taux d'ester	0%	33%	50%	75%	96%
Tolérance ppm Ca^{++}	40	700	2 900	30 000	176 000

Nous savions cependant que les esters alpha sulfocarboxyliques manifestaient en général, une bien meilleure résistance à l'hydrolyse basique que les esters carboxyliques classiques : d'après STEIN W. et BAUMANN H.[7], l'hydrolyse des produits de sulfonation d'esters méthyliques resterait négligeable jusqu'à des PH = 9,5 -10 :

Tab. 17 - Saponification comparative, une heure à 100°C [7].

ESTERS	pH = 9,7	pH = 11	pH = 13
Hexadécanoate de méthyle	100	100	100
Méthyliques alpha sulfocarboxyliques*	0,2	2,1	42

* Esters méthyliques alpha sulfonés du commerce (Coupe C_{16}-C_{18}).

Les raisons invoquées étaient en rapport à l'éventuel encombrement stérique autour de la liaison ester (il pourrait selon nous, tout aussi bien s'agir d'une sorte de maintien à distance de la base par affinité avec la fonction sulfonate).

b) Suivi d'hydrolyse par CLHP

En tout état de cause, nous avons décidé de mesurer les vitesses d'hydrolyse de nos esters à un pH suffisant fort (=13) tout en nous servant de notre technique CLHP (fig. 14, 15).

Méthode

On porte au reflux 0,01 moles d'ester avec 100 ml d'eau déionisée et on ajoute 0,4 g de NaOH (0,01 moles) à la solution. Des prélèvements de 10 ml étaient pratiqués à intervalles de temps réguliers pour être analysés en CLHP phase inverse.

Résultats

Nous avons montré que la résistance à l'hydrolyse s'améliore très nettement avec l'augmentation de la masse moléculaire en raison de l'hydrophobie grandissante (tab.18).

Nos analyses ont à chaque fois fait apparaître un ordre 2 pour la vitesse d'hydrolyse :

$$C(t) = \frac{C(o)}{1 + kt.C(o)}$$

avec
- C(o) = Concentration restante en ester
- C(t) = Concentration initiale de l'ester
- k = Facteur de vitesse

Tab. 18 - Hydrolyse d'esters primaires et secondaires. concentration 0,1M/lit., 100°C , pH = 13.

ESTERS	Fact. vitesse : k (lit./M. min.)	Demi-vie (minutes)
SE 120Me	0,44	22,7
SE 140Me	0,30	33,3
SE 160Me	0,14	71,4
SE 180Me	0,10	100,0
SE 122Me	1,20	8,3
SE 142Me	0,29	34,5
SE 162Me	0,21	47,6
SE 182Me	0,16	62,5
SE 142Bu	0,27	37,0
SP 122Me	0,12	83,3
SP 142Me	0,05	200,0
SE 120Busec	0,0067	1492,5

Les esters du 2-(2-Méthoxy éthoxy)éthanol se sont révélés être les plus sensibles de nos esters, sans doute en raison de l'hydrophilie apportée par les motifs oxydes d'éthylène : l'utilisation de l'ester SE 122M en milieu basique est à déconseiller.

Les esters de l'éther monométhylique du dipropylène glycol sont nettement plus résistants. L'analyse du taux d'ester au cours du temps est ici délicate parce qu'on a affaire à un mélange d'isomères. On obtient des facteurs de vitesse moyens en ayant soin de choisir des conditions d'analyse CLHP regroupant les esters sous un seul signal.

L'ester dérivé du 2-butanol est extrèmement résistant à l'hydrolyse, presque sûrement cette fois en raison d'un phénomène d'encombrement stérique.

Exemples de suivi CLHP

Fig. 14 - Suivi CLHP de l'hydrolyse du 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl pentadécane sulfonate de sodium

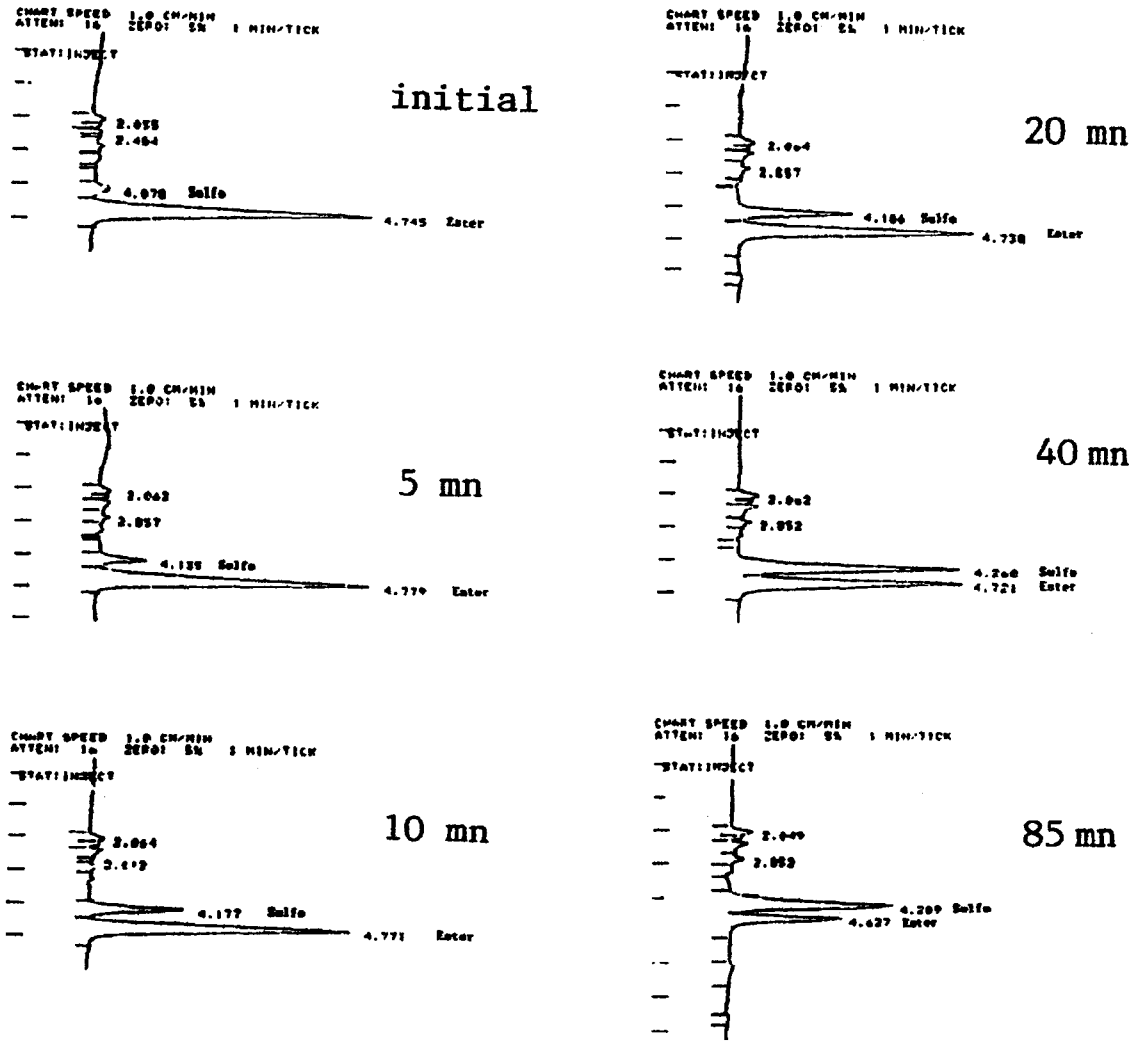
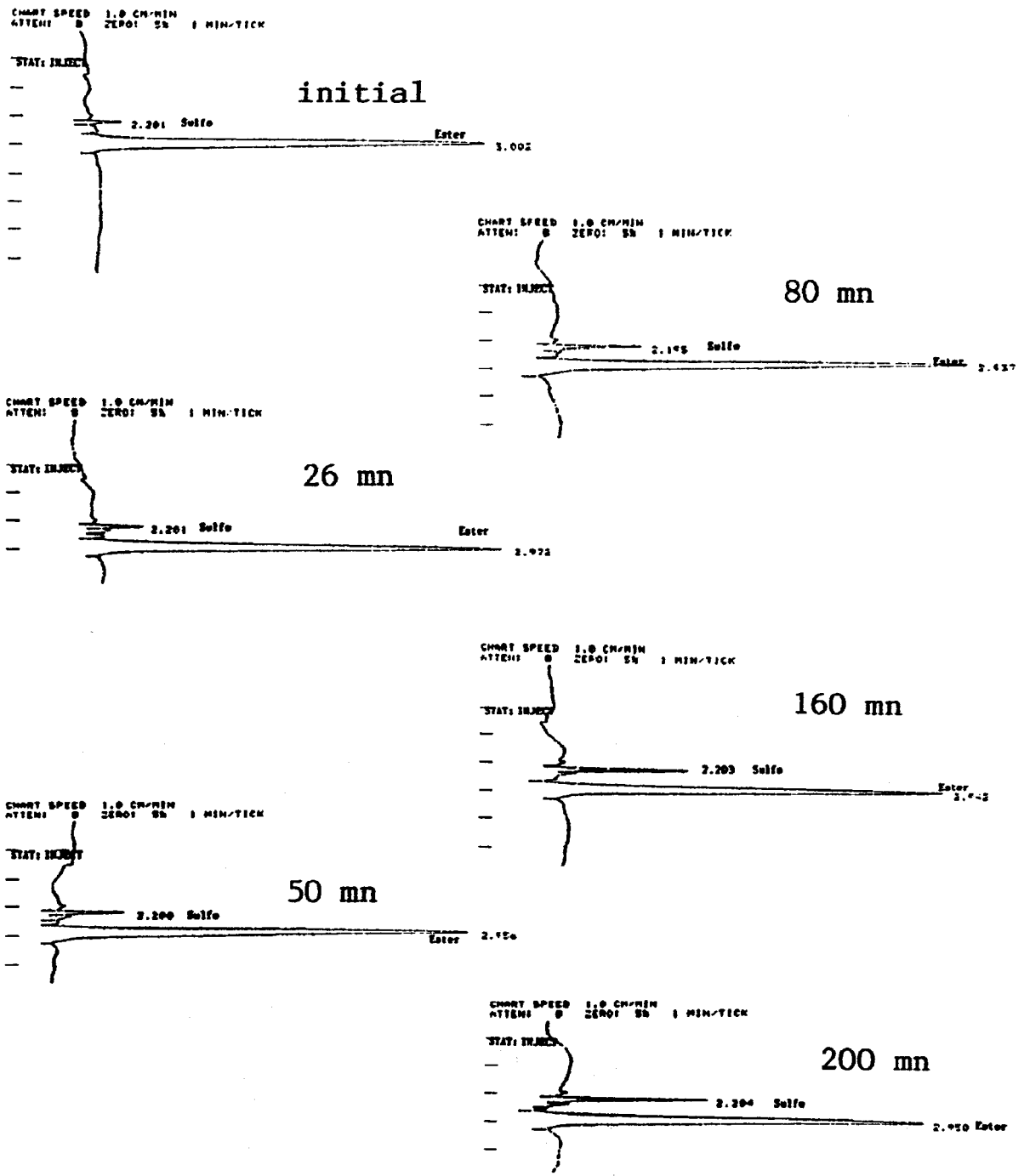


Fig. 15 - Suivi CLHP de l'hydrolyse du 1-(2-butanol)carbonyl undécane sulfonate de sodium



3° BIODEGRADABILITE DES ESTERS ALPHA SULFO CARBOXYLIQUES

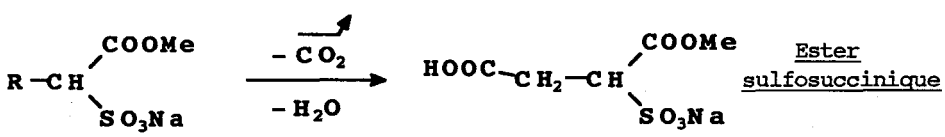
a) Cas général

On a vu que les tensio-actifs dont il est question, présentent cet attrait considérable d'être issus d'acides gras d'origine naturelle : les chaînes aliphatiques correspondantes sont garanties sans branchement aucun, ce qui est idéal pour une bonne biodégradabilité (voir annexe : tensio-actifs mode d'emploi).

La biodégradabilité des acides et esters alpha sulfocarboxyliques a commencé à être étudiée au milieu des années soixantes[67,68,69] : on classa très rapidement ces tensio-actifs parmi les meilleurs du genre, puisque 80% de biodégradabilité était atteinte au bout d'une centaine d'heures (biodégradabilité primaire en eau de rivière, méthode de dosage bleu de méthylène).

Peu de différences étaient observées entre les acides alpha sulfocarboxyliques libres et les esters alpha sulfocarboxyliques à chaîne aliphatique secondaire courte (≤ 4 carbones) même dans le cas où celle-ci aurait été branchée. Seuls certains esters à structure aliphatique quasiment symétrique demandèrent un peu plus de temps (200 à 250 heures) pour atteindre une dégradation de 80%[67] (lorsque le pouvoir mouillant d'un tensio-actif est exceptionellement élevé, il arrive souvent que les processus bactériologiques soient perturbés).

Par la suite, des études plus complètes montrèrent que la dégradation commencait par une méthyl-oxydation, suivie de béta-oxydation, l'ion sulfate étant lui-même libéré beaucoup plus tard, du fait qu'on se retrouve à la fin avec un intermédiaire sulfosuccinate relativement stable mais heureusement non toxique pour l'environnement [70,71,72] :



b) Biodégradabilité mesurée sur nos esters

Il était important de vérifier que l'intrégration de motif oxyde d'éthylène ne perturbait pas la bonne dégradabilité des esters alpha sulfocarboxyliques de notre conception. Un seul ester devait voir sa biodégradabilité primaire testée pour une question de prix (méthode M.B.A.S. au bleu de méthylène) dans un organisme extérieur d'ailleurs non communiqué par GERLAND.

Le résultat trouvé pour le 1-[Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbony pentadécane sulfonate de sodium ou SE 162Me (un ester à deux oxyde d'éthylène dérivé de l'acide 2-sulfo hexadécanoique) était finalement qualifié d'excellent avec plus de 96% de dégradabilité au bout de trois jours. Nous avons pensé que la dégradation était peut-être accélérée par une hydrolyse précoce de la liaison ester, à moins qu'il ne s'agisse d'un effet de l'hydrophilie du composé.

4° TENSIONS SUPERFICIELLES ET INTERFACIALES

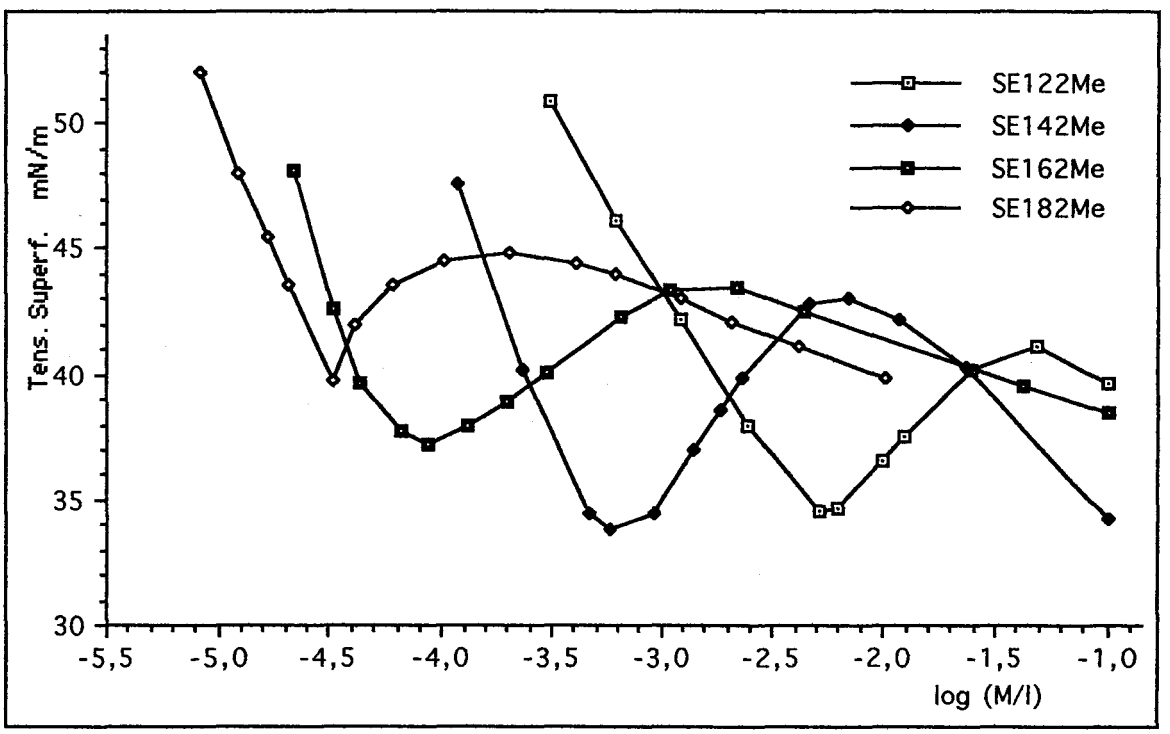
a) Détails de certaines propriétés des esters du 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol

Tensions superficielles et concentrations micellaires critiques

Influence de la partie hydrophobe

Les courbes de tensions superficielles ont été représentées en fonction du logarithme décimal des concentrations molaires (fig. 16). Toutes les courbes passsent par un minimum après une partie linéaire (droite d'adsorption), ce qui n'est pas étonnant étant donné qu'on a affaire à des produits d'une pureté ne dépassant guère 95% (les produits n'ont pas été chromatographiés).

Fig. 16 - Evolution des tensions superficielles en fonction de la concentration (eau pure).



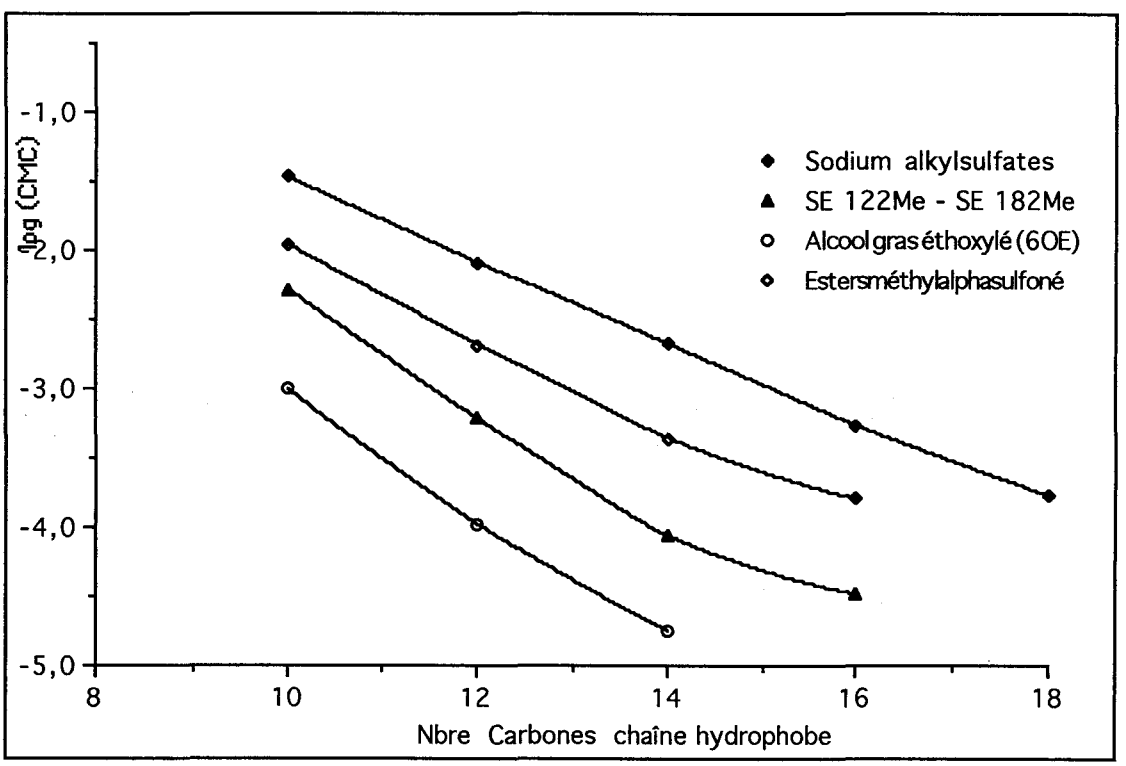
Les valeurs de concentrations aux minima ont été prises comme concentrations micellaires critiques (tab. 19) :

Tab. 19 - Concentrations micellaires en eau déionisée pour les esters du 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol.

ESTERS	SE 122Me	SE 142Me	SE 162Me	SE172Me	SE 182Me
Concentration micellaire critique à 20°C (en g/l)	5,25 10^{-3} M/l (2,12)	6,02 10^{-4} M/l (0,26)	8,7 10^{-5} M/l (0,04)	- (0,055)	3,28 10^{-5} M/l (0,016)

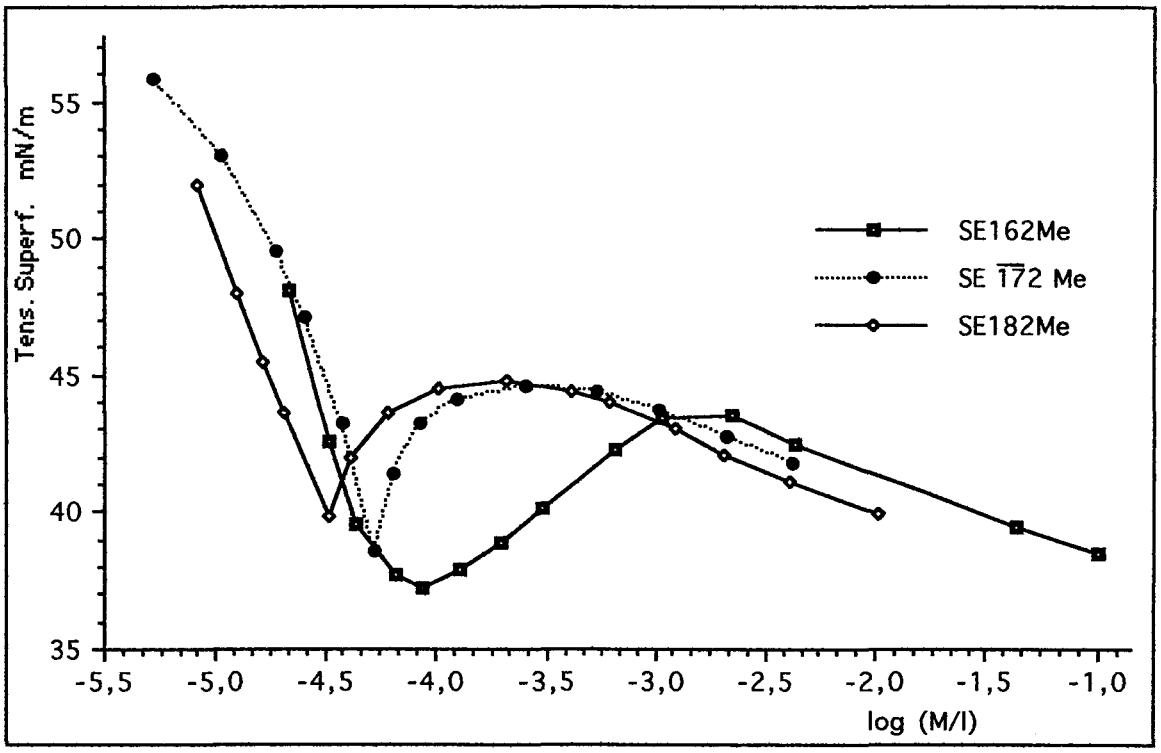
La décroissance du logarithme décimal des concentrations micellaires critiques, suit une progression linéaire en fonction de la longueur des chaînes hydrophobes. A longueur de chaîne équivalente, les concentrations micellaires de nos produits s'intercalent entre celles de tensio-actifs purement anioniques (valeurs généralement hautes) et celles de tensio-actifs purement non ioniques (valeurs généralement basses) :

Fig. 17 - Evolution des concentrations micellaires en fonction de la longueur de chaîne hydrophobe.



La concentration micellaire critique de l'ester dérivé d'une coupe d'acide carboxylique en C_{16} et C_{18} (50/50) a également été déterminée (fig. 18) :

Fig..18 - Evolution de la tension superficielle pour un ester dérivé d'une coupe C16-C18.



Influence de la dureté de l'eau

En milieu calcique, les tensions superficielles des solutions aqueuses des esters du 2-(2-méthoxy éthoxy) éthanol, sont fortement abaissées, même avec très peu de cations présents, ce qui est le signe d'un caractère anionique dominant (fig. 19).

De même, on observera qu'en eaux dures, la concentration micellaire critique du dérivé de l'acide 2-sulfododécanoique est pratiquement divisée d'un facteur 10 (fig. 20).

Conclusion

La famille des esters alpha sulfocarboxyliques du 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol, possèdent un caractère anionique dominant mais également un caractère non ionique sans doute très partiel, puisqu'il ne se manifeste que par l'amélioration de la solubilité des tensio-actifs en eau dure.

Fig. 19 - Influence de la dureté de l'eau sur la tension superficielle des solutions queuse du 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy)éthoxy] carbonyl pentadécane sulfonate de sodium (SE 162Me 2g/l, 20°C)

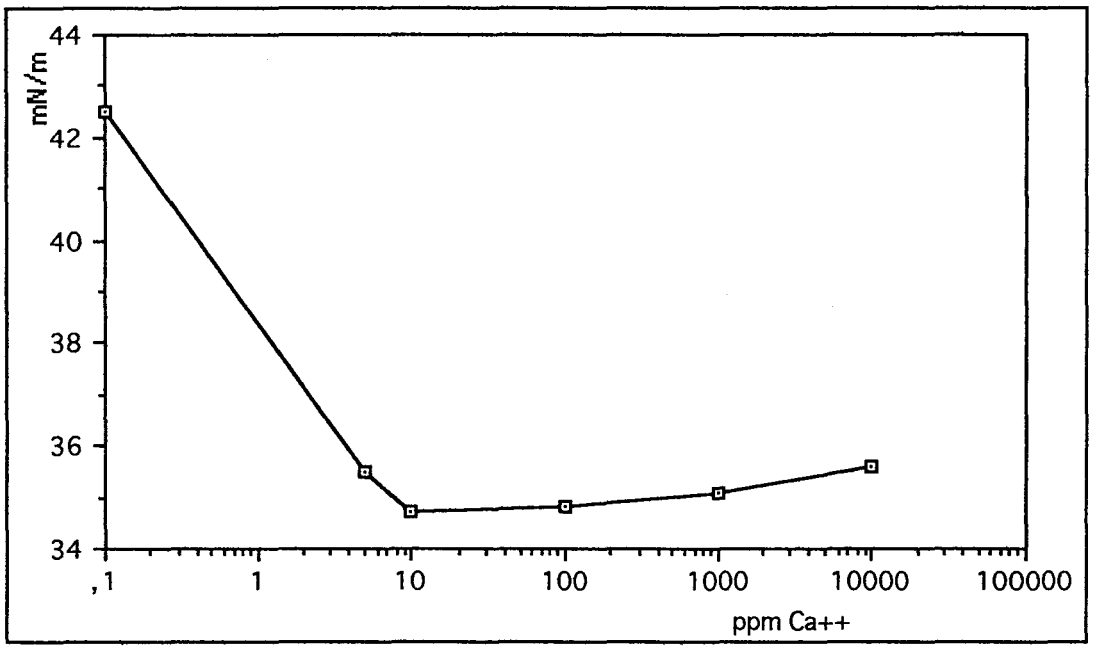
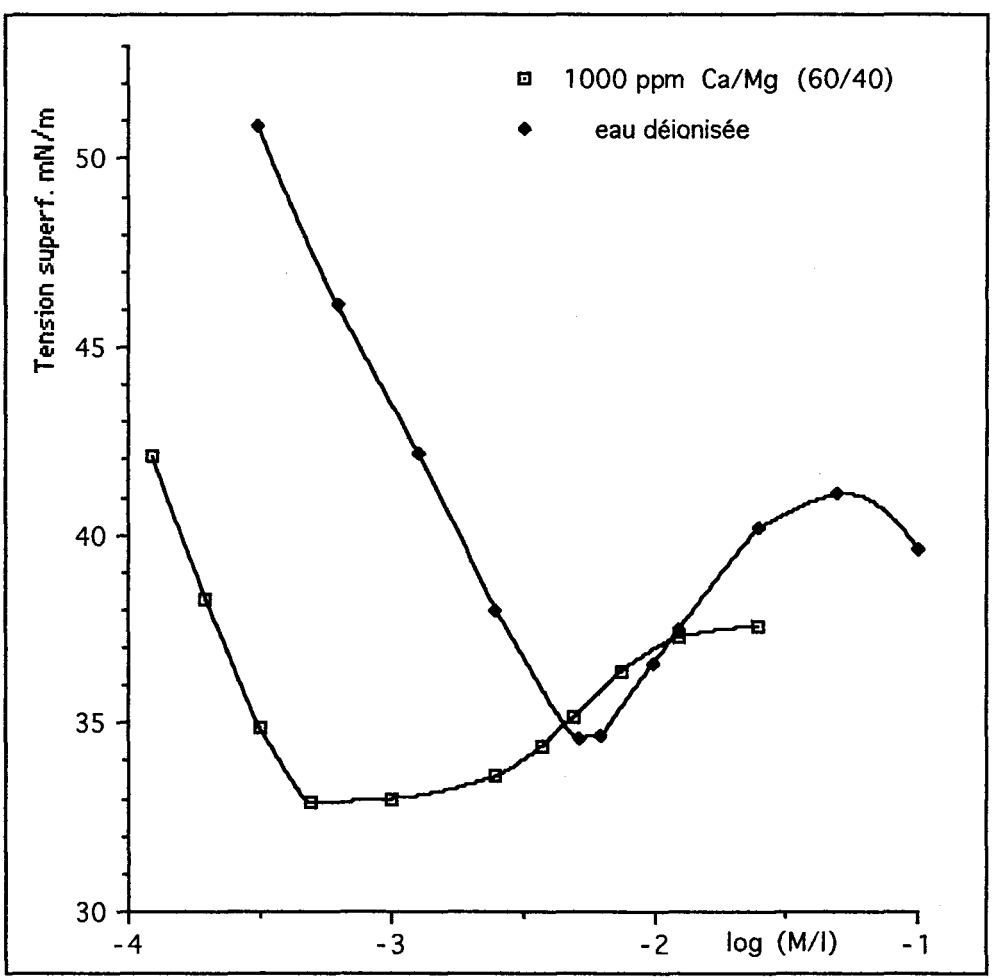


Fig. 20 - Abaissement de la concentration micellaire critique en eaux dures (SE122Me).

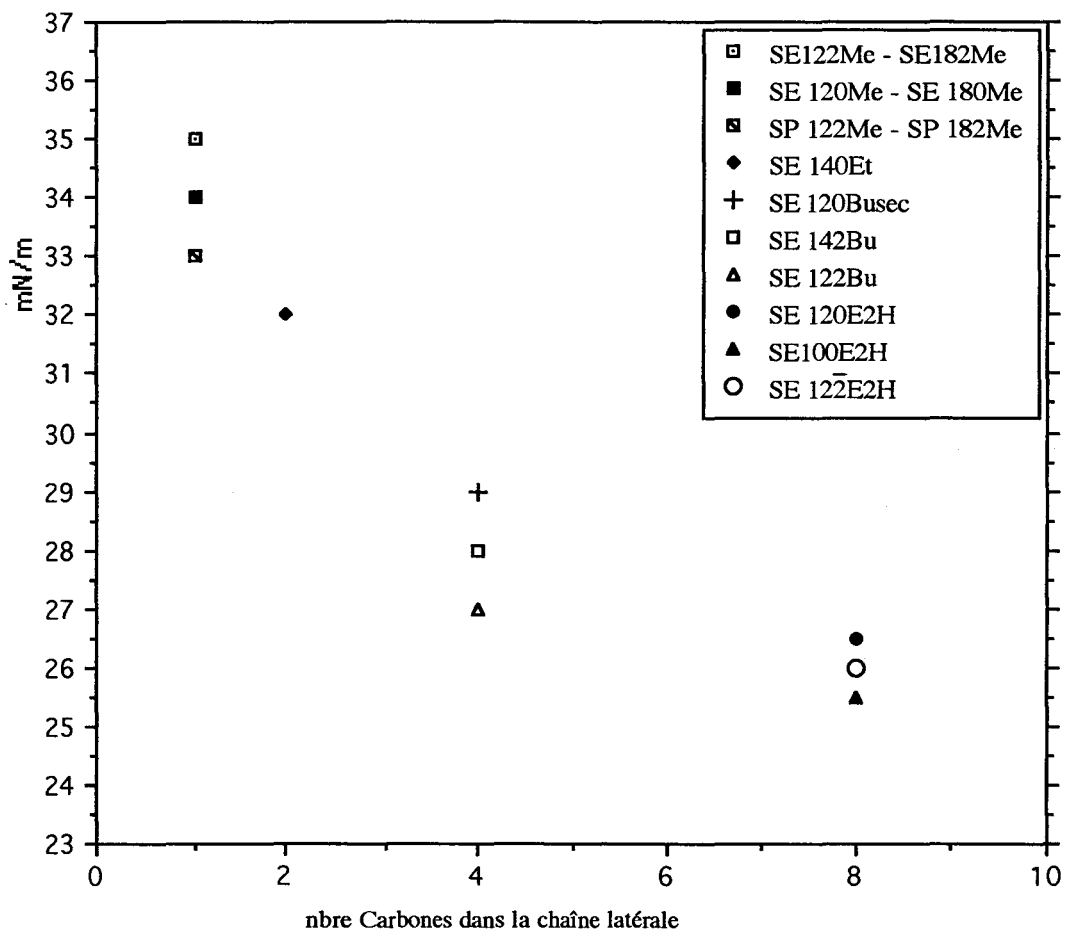


b) Etude des tensions superficielles et interfaciales tous esters confondus

Evolution des tensions superficielles en relation avec la structure

On constate une tendance très nette à l'amélioration des tensions superficielles, lorsque la partie aliphatique de la molécule est répartie entre la chaîne de l'acide gras et l'alcool générateur (qu'il soit éthoxylé en supplément importe peu). Aux concentrations usuelles et en eau dures, on observe l'évolution suivante (fig.21) :

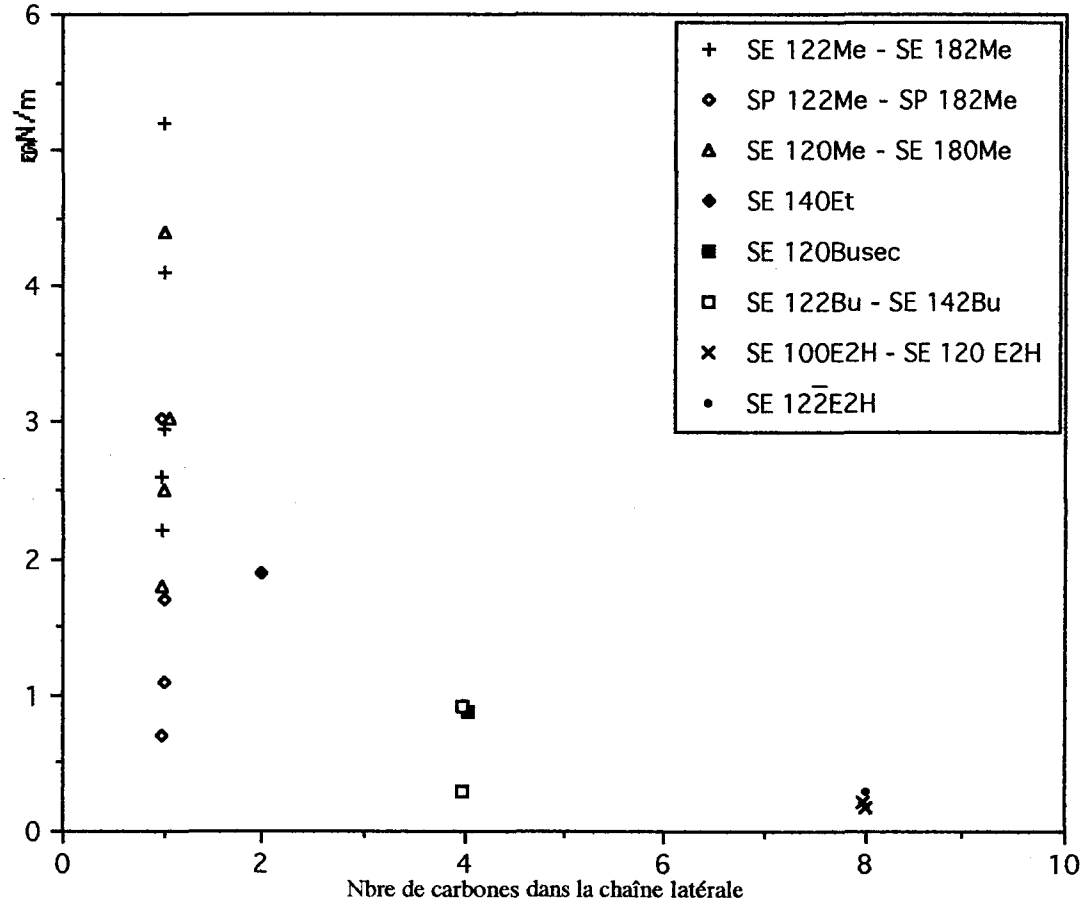
Fig. 21 - Tensions superficielles aux concentrations usuelles (1-2 g/l, 20°C, 1000 ppm Ca^{++})



Evolution des tensions interfaciales en relation avec la structure

Les tensions interfaciales eau/heptane sont à l'instar des tensions superficielles, fortement abaissées par la présence d'ions divalents. A nombre de motifs méthylènes équivalent, les esters qui abaissent le mieux les tensions interfaciales, sont encore ceux qui possèdent une structure à deux chaînes hydrophobes (fig. 22) :

Fig. 22 - Tensions interfaciales des solutions par rapport à l'heptane (1g/l, 20°C, 1000 ppm Ca^{++}).



5° POUVOIR MOUILLANT DES ESTERS ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES

Pour cette partie, nous invitons le lecteur à se repporter aux tableaux de propriétés situés en fin de chapitre sur les propriétés tensio-actives.

a) Influence de la structure carbonnée

Lorsque la partie hydrophobe de la partie alcool est courte, avec un méthyle ou un éthyle, l'optimum de pouvoir mouillant est obtenu pour les esters dont l'acide gras comporte 14 carbones. Lorsque la partie hydrophobe de l'alcool s'allonge, l'optimum évolue vers les esters à acide gras comportant 12 carbones, puis 10 ou encore moins : on affaire alors à de remarquables mouillants. Le raisonnement reste valable avec les esters à oxydes d'éthylène ou de propylène.

b) Influence de la dureté de l'eau

Le pouvoir mouillant est généralement améliorée en milieu calcique, mais seulement pour les esters qui possèdent une forte marge de tolérance au calcium par rapport aux conditions du test de mouillage.

c) Influence des motifs oxydes d'alkylène

L'effet le plus remarquable est observé pour SE 12$\bar{2}$E2H par rapport à SE 120E2H : l'intégration des oxydes d'éthylène dans la structure, parce qu'elle relève la tolérance au calcium, étend les très bonnes propriétés des esters du 2-Ethylhexanol vers le domaine calcique. Pour les autres esters, l'amélioration apporté par l'intégration d'oxyde d'alkylène est plus discutable mais généralement sensible.

d) Effet des coupes d'acide gras

Le fait d'utiliser des coupes d'acides gras au départ de la synthèse semble nuire au pouvoir mouillant (SE 172Me), peut-être parce qu'aucun des constituants dans un tel mélange n'atteint une concentration de seuil efficace.

6° POUVOIR MOUSSANT DES ESTERS ALPHA SULFO CARBOXYLIQUES

Là encore, nous invitons le lecteur à se repporter aux tableaux de propriétés situés en fin de chapitre sur les propriétés tensio-actives.

a) Pouvoirs moussants à froid

Esters dépourvus de motifs oxyde d'alkylène

A l'exeption de SE 120Me, tous les produits présentent des pouvoirs moussants importants en eau déionisée, de même que la stabilité de la mousse est importante. En eau mi-dure, le pouvoir moussant chute fortement pour les produits dont la tolérance au calcium est atteinte ou proche (il s'agit en général, des produits contenant 18 à 20 atomes de carbone). En eau franchement dure, on observe une dispersion encore plus manifeste dans les résultats suivant la tolérance de chacun au calcium.

La persistance de la mousse est bonne en eau mi-dure pour les produits contenant moins de 18 carbones. Aucun produit ne donne de mousse stable en eau dure.

Esters à motifs oxyde d'alkylène

Ces produits possèdent un domaine d'emploi plus étendu en eau dure. Les dérivés d'acides gras les plus lourds (C_{16} et C_{18}) sont très nettement plus moussants que leurs équivalents en série aliphatique. La persistance de la mousse est également augmentée en eau dure.

Les esters du 2-(2-Butoxyéthoxy)éthanol donnent une mousse vraiment très abondante et d'une persistance qui rappelle celle que donne des produits commerciaux tels que les alkyl ether sulfates.

b) Pouvoirs moussants à chaud

Seuls trois esters ont donné des mousses stables à chaud en eau mi-dure : SE 160Me, SE 122Bu et SE 142Bu.

7° POUVOIR DISPERSANT DES SAVONS CALCAIRES

Il faut rappeler que le pouvoir dispersant est donné en grammes d'agent dispersant nécessaire pour disperser 100 grammes de savons clacaires : un chiffre faible indique donc un haut pouvoir dispersant.

Tab. 20 - Pouvoirs dispersant des savons de calcium.

ESTERS	POUVOIR DISPERSANT	ESTERS	POUVOIR DISPERSANT
SE 120Me	100	SE 122Me	40
SE 100E2H	100	SP 122Me	30
SE 120E2H	61	SE 122Bu	20
SE 120Busec	25	SE 122E2H	19
SE 140Me	15	SP 182Me	13
SE 140Et	14	SE 142Bu	12
SE 180Me	12	SE 142Me	12
SE 160Me	11	SP 142Me	11
		SP 162Me	10
		SE 162Me	10
		SE 162Me	9
		SE $\overline{1}$72Me	6,5

Il est clair qu'un nombre minimum de carbone dans la chaîne hydrophobe semble nécessaire pour obtenir, et ceci , dans chaque famille étudiée, un bon pouvoir dispersant des savons de calcium, l'optimum étant obtenu avec un dérivé d'une coupe C_{16}/C_{18} d'acide gras. La présence de motifs d'oxyde d'éthylène dans les esters alpha sulfocarboxyliques influe très favorablement sur les résultats.

8° POUVOIR DETERGENT

Nous nous sommes contenté de tests en milieu basique, milieu qui nous semble très sévère compte tenu que nos produits sont des esters. Comme il ne s'agit pas d'un test normalisé, nous avons utilisé une référence connue pour sa haute détergence, du nonylphénol éthoxylé (NP9). Nous avons inclus dans cette étude plusieurs monosels de sodium d'acides alpha sulfocarboxyliques ainsi qu'un produit de sulfonation d'ester méthylique (produit commercial ATSURF 1000MS). Les tests sont réalisés sur des tissus normalisés EMPA 101 :

Tab. 21 - Détergence en eau déionisée 30 mn. à 50°C (5 g/l de tensioactif + 5 g/l de Na_2CO_3).

TENSIO-ACTIF	INDICE REFLECTANCE	TENSIO-ACTIF	INDICE REFLECTANCE
SC 18^{1}Na	1,01	SE 162Me	0,68
NP9	1	SE 182Me	0,67
SE 180Me	0,95	SE 142Me	0,58
ATSURF 1000MS	0,90	SE $\overline{1}$72Me	0,57
SC 16^{1}Na	0,78	SC 14^{1}Na	0,56
SE 160Me	0,73	SC 12^{1}Na	0,29

9° TABLEAUX DE PROPRIETES

Tab. 22 - Propriétés tensio-actives des esters alpha sulfocarboxyliques du 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol.

ESTERS (HLB_D)	SE 122Me (15,40)		SE 142Me (14,45)		SE 162Me (13,50)		SE 182Me (12,55)	
Tension superficielle mN/m à 20°C	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	1000ppm
1g/l	38,0	32,9	39,9	35,0	43,5	35,1	42,1	34,4
2g/l	35,3	35,5	42,8	35,3	42,5	35,1	41,1	35,5
Conc. micellaire critique	$5,25.10^{-3}$ M/l		$6,02.10^{-4}$ M/l		$8,7.10^{-5}$ M/l		$3,28.10^{-5}$ M/l	
en g/l à 20°C	2,12		0,26		0,04		0,016	
Solubilité dans l'eau KRAFT 1%	<0°C		<0°C		<0°C		5 g/l à 20°C 30°C	
Solubilité dans : l'huile paraffinique (sidépaline 2X)	4 g/l à 121°C 2 g/l à 117°C		10 g/l à 99°C 2 g/l à 70°C		10 g/l à 76°C 2 g/l à 45°C		10 g/l à 60°C 2 g/l à 32°C	
Cyclohexane	4 g/l à 20°C		>43,2 g/l à 20°C		20 g/l à 20°C		2 g/l à 35°C	
Tension interfaciale** mN/m à 20°C, 1g/l	0 ppm 17,4	1000ppm 5,2	0 ppm 9,9	1000ppm 4,1	0 ppm 10,4	1000ppm 3,0	0 ppm 8,9	1000ppm 2,6
Tolérance Ca^{2+} (ppm)	201000		192500		176000		2020	
Pouvoir dispersant des savons de Ca-Mg	40		12		9		10	
Pouvoir mouillant 25°C	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm
en secondes pour 1 g/l	360	162	103	53	170	71	190	100
en secondes pour 2 g/l	100	60	78	39	105	52	140	70
Conc. g/l pour 100 secondes	2,0	1,6	1,1	0,4	2,1	0,6	insol	1,0
Pouvoir moussant Ross et Miles	0s /30s/5mn		0s /30s/5mn		0s /30s/5mn		0s /30s/5mn	
25°C; 1g/l 0 ppm	132/125/17		155/145/100		155/140/130		140/122/85	
35 ppm	130/125/75		165/153/125		165/145/132		120/103/53	
140 ppm	155/142/50		170/155/120		150/133/115		100/83/35	
350 ppm	152/139/47		165/150/128		140/128/110		92/78/42	
1000 ppm	142/130/50		162/140/90		140/122/100		78/60/15	
3000 ppm	140/132/22		155/125/16		135/115/45		90/72/11	
10000 ppm	120/60/3		155/140/30		133/113/43		68/50/15	
30000 ppm	145/115/4		165/143/30		133/115/52		insoluble	
100000 ppm	160/135/45		135/115/92		90/85/63		insoluble	
50°C; 2g/l 0 ppm	152/147/13		155/140/10		170/155/10		145/130/13	
350 ppm	187/149/12		170/155/51		180/156/42		152/138/65	

* ppm de Ca^{2+}. ** Heptane

Tab. 23 - Propriétés tensio-actives des esters alphasulfocarboxyliques de l'éther monométhylique du dipropylène glycol.

ESTERS (HLB_D)	SP 122Me (14,45)		SP 142Me (13,5)		SP 162Me (12,55)		SP 182Me (11,60)	
Tension superficielle mN/m à 20°C	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	1000ppm
1g/l	37,9	32,9	40,0	33,0	41,3	33,0	42,6	33,2
2g/l	36,1	33,0	40,4	33,0	41,4	32,9	41,5	32,8
Solubilité dans l'eau KRAFT 1%	0°C		0°C		0°C		0°C	
Solubilité dans: l'huile paraffinique (sidépaline 2X)	5 g/l à 25°C 30 g/l à 85°C		8 g/l à 25°C 30 g/l à 53°C		10 g/l à 25°C 30 g/l à 35°C		30 g/l à 25°C	
Tension interfaciale**	0 ppm	1000ppm	0 ppm	1000ppm	0 ppm	1000ppm	0 ppm	1000ppm
mN/m à 20°C, 1g/l	10,0	3,0	9,0	1,7	8,0	1,1	7,4	0,7
Tolérance Ca^{2+} (ppm)	179250		170850		155350		152000	
Pouvoir dispersant des savons de Ca-Mg	30		11		10		13	
Pouvoir mouillant 25°C	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm
en secondes pour 1 g/l	152	43	61	27	120	39	- - -	66
en secondes pour 2 g/l	30	21	38	17	71	24	232	53
Conc. g/l (100 secondes)	1,21	0,65	0,35	0,19	1,26	0,23	insol	1,0
Pouvoir moussant Ross et Miles	0s /30s/5mn		0s /30s/5mn		0s /30s/5mn		0s /30s/5mn	
25°C; 1g/l 0 ppm	150/107/14		168/150/100		145/134/110		144/137/80	
140 ppm	168/153/112		168/150/129		127/113/91		122/106/60	
350 ppm	168/150/100		165/147/122		125/97/63		122/104/50	
1000 ppm	167/146/35		160/143/85		123/107/65		117/105/48	
10000 ppm	153/130/10		150/127/14		110/96/28		70/35/2	
100000 ppm	155/130/50		110/80/24		89/62/22		52/45/34	
50°C; 2g/l 0 ppm	180/155/7		182/163/16		178/155/18		170/150/14	
350 ppm	200/180/10		185/167/45		189/165/45		150/130/27	

* ppm de Ca^{2+}. ** Heptane

Tab. 24 -Propriétés tensio-actives des esters alpha sulfocarboxyliques à oxydes d'ethylène (suite).

ESTERS (HLB_D)	SE172Me (13,0)		SE122Bu (14,0)		SE 142Bu (13,0)		SE122E2H (12,1)	
Tension superficielle mN/m à 20°C	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	300ppm
1g/l	43,5	35,5	30,1	27,2	36,0	28,1	33,3	26,3
2g/l	41,8	35,3	32,1	27,2	34,9	28,1	31,7	26,1
Conc. micellaire critique en g/l à 20°C	0,05-0,06		- - -		- - -		- - -	
Solubilité dans l'eau KRAFT 1%	0°C		0°C		0°C		+5°C	
Tension interfaciale** mN/m à 20°C, 1g/l	0 ppm	1000ppm	0 ppm	1000ppm	0 ppm	1000ppm	0 ppm	1000ppm
	8,1	2,2	2,8	0,9	4,7	0,3	4,9	0,3
Tolérance Ca^{2+} (ppm)	11300		3360		1780		715	
Pouvoir dispersant des savons de Ca-Mg	6,5		20		12		19	
Pouvoir mouillant 25°C	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm
en secondes pour 1 g/l	419	93	14	4,8	16,3	6,2	11,9	10,8
en secondes pour 2 g/l	330	70	8	2,0	10	5	10,4	7,3
Conc. g/l pour 100 secondes	-	0,95	0,27	0,15	0,14	0,12	0,125	0,135
Pouvoir moussant Ross et Miles	0s /30s/5mn		0s /30s/5mn		0s /30s/5mn		0s /30s/5mn	
25°C; 1g/l 0 ppm	140/130/120		175/155/138		185/162/158			
140 ppm	135/110/70		190/171/161		176/149/147			
350 ppm	120/98/77		190/170/157		162/144/137		- - -	
1000 ppm	108/100/72		188/170/155		133/120/102			
50°C; 2g/l 0 ppm	172/152/60		195/165/30		200/168/29		200/170/55	
350 ppm	150/133/85		200/177/163		190/160/135		130/102/60	

* ppm de Ca^{2+}. ** Heptane

Tab. 25 - Propriétés tensio-actives des esters alpha sulfocarboxyliques de la série aliphatique (méthyliques).

ESTERS (HLB_D)	SE 120Me (14,7)		SE 140Me (13,75)		SE 160Me (12,8)		SE 180Me (11,85)	
Tension superficielle mN/m à 20°C	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	300ppm
1g/l	40,8	34,7	37,2	33,6	41,2	33,3	40,0	32,3
2g/l	35,1	35,5	38,4	34,3	40,4	35,4	40,4	33,5
Conc. micellaire critique en M/l (20°C)	$1,2.10^{-2}$		$2,5.10^{-3}$		$5,5.10^{-4}$		$1,2.10^{-4}$	
en g/l	3,8		0,86		0,2		0,05	
Solubilité dans l'eau KRAFT 1%	0°C		0°C		+3°C		+8°C	
Tension interfaciale**	0 ppm	1000ppm	0 ppm	1000ppm	0 ppm	1000ppm	0 ppm	1000ppm
mN/m à 20°C, 1g/l	13,4	4,4	6,9	3	7	2,5	6,1	1,8
Tolérance Ca^{2+} (ppm)	156000		6500		2240		490	
Pouvoir dispersant des savons de Ca-Mg	100		15		11		12	
Pouvoir mouillant 25°C	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm
en secondes pour 1 g/l	- - -	510	95	51	156	55	377	93
en secondes pour 2 g/l	156	67	60	31	135	37	370	65
Conc. g/l (100 secondes)	2,75	1,90	0,95	0,40	3,31	0,53	- - -	0,90
Pouvoir moussant Ross et Miles	0s /30s/5mn		0s /30s/5mn		0s /30s/5mn		0s /30s/5mn	
25°C; 1g/l 0 ppm	144/117/17		162/148/134		162/141/126		153/139/133	
140 ppm	155/131/19		189/168/151		168/146/95		20/15/13 (gel)	
350 ppm	171/146/40		185/158/140		162/143117		gel	
1000 ppm	171/131/8		176/155/20		117/90/1		floculation	
50°C; 2g/l 0 ppm	180/165/8		185/170/28		202/182/70		- - - 195/175/90	
350 ppm	174/138/5		180/160/60		188/160/150		gel	

* ppm de Ca^{2+}. **Heptane

Tab. 26 - Propriétés tensio-actives des esters alpha sulfocarboxyliques de la série aliphatique (suite).

ESTERS (HLB_D)	SE 140Et (13,3)		SE 100E2H (12,3)		SE120E2H (11,4)		SE120Busec (13,3)	
Tension superficielle mN/m à 20°C	0 ppm*	1000ppm	0 ppm*	300ppm	0 ppm*	300ppm	0 ppm*	1000ppm
1g/l	40,2	31,8	29,1	25,5	30,2	26,7	33,9	29,0
2g/l	39,9	31,9	28,3	25,4	28,9	26,4	35,4	29,1
Conc. micellaire critique en g/l à 20°C	0,68		0,44		- - -		- - -	
Solubilité dans l'eau KRAFT 1%	0°C		+15°C		+12°C		+5°C	
Tension interfaciale** mN/m à 20°C, 1g/l	0 ppm 7,4	1000ppm 1,9	0 ppm 2,9	1000ppm 0,2	0 ppm 3,0	1000ppm 0,2	0 ppm 5,1	1000ppm 0,9
Tolérance Ca^{2+} (ppm)	3860		295		330		6060	
Pouvoir dispersant des savons de Ca-Mg	14		>100		61		25	
Pouvoir mouillant 25°C	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm	0 ppm	300 ppm
en secondes pour 1 g/l	50	29	2,2	5,1	5,0	27,6	13,8	6,8
en secondes pour 2 g/l	31	25	0,8	3,7	2,5	19,4	11,7	3,8
Conc. g/l (100 secondes)	0,38	0,26	0,10	0,05	0,10	0,19	0,45	0,19
Pouvoir moussant Ross et Miles	0s /30s/5mn		0s /30s/5mn		0s /30s/5mn		0s /30s/5mn	
25°C; 1g/l 0 ppm	169/150/134		180/158/149		164/144/137		158/135/99	
140 ppm	185/162/140		66/56/41		42/38/31		176/155/122	
350 ppm	180/153/63		24/15/7		20/18/11		171/144/124	
1000 ppm	153/45/1		opalescent		opalescent		180/147/24	
50°C; 2g/l 0 ppm	197/174/20		200/180/32		193/176/105		175/156/7	
350 ppm	190/159/68		opalescent		opalescent		180/159/24	

* ppm de Ca^{2+} **Heptane

Tab. 27 - Propriétés mesurées sur les monosels d'acides alpha sulfocarboxyliques.

COMPOSE	SC 08^1Na	SC 10^1Na	SC 12^1Na	SC 14^1Na	SC 16^1Na	SC 18^1Na
Tens. superf. mN/m eau déionisée 20°C, 1g/l eau	-	-	32,5	30,4	pas assez soluble	pas assez soluble
KRAFT 1%	<0°C	<0°C	40°C	68°C	80°C	93°C
Pouvoir dispersant	12	14	17	28	32	35
Tolérance Ca^{++}	>5 000ppm	1800 ppm	430 ppm	200 ppm	40 ppm	6 ppm

Nota :

En général, les propriétés tensio-actives des monosels de sodium des acides alpha sulfocarboxyliques sont considérablement en retrait par rapport à celles des esters, en raison de la sensibilité du groupe carboxylique au calcium.

[1] CHAMBERS K.M., CULLOTTA C.P. (STEPAN) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1983, 60(4), 742 : Alpha Sulfo Methyl Tallowate in Heavy Duty Laundry Detergent.

[2] SCHMID K.H., BAUMANN H., STEIN W., DOLHAINE H. (HENKEL) " Proceedings of the 1st World Surfactants Congress, Munich" (Edit.: Kürle,Gelnhausen, Germany) 1984, vol 2, 105-115 : Surfactants in our World Today and Tomorrow.

[3] GOFFINET P. (Union Gén.Savon.) " Technical Newsletter " n° 145 485, 1985 : (Edit.: Nat. Renderer Assoc. 101, Wigmore Street,Londres W.1) : Des Détergents sans Phosphates à partir de Dérivés du Suif : une Nouvelle Approche.

[4] DAVIDSHON A., ADAMI I., MORETTI G.F. (BALLESTRA) : " Commun. Jorn. Com. Esp. Deterg." 1989, 20, 363-382 : Fatty Acid Methyl Esters, a Commodity for the Surfactants and Soap Industry.

[5] SMITH N.R. (STEPAN) " Soap, Cosmet., Chem. Specialities " 1989, 65(4), 48-57 et 130-136 : Alpha-Sulfo Methyl Esters. A new Alternative.

[6] DROZD J.C. (STEPAN) " Proc.-World Conf. Oleochem. 1990 " (Edit. Applewhite, THOMAS H. AOCS : Champaign, Illinois) 1991, 256- 268 : Use of Sulfonated Methyl Esters in Household Cleaning Products.

[7] STEIN W., BAUMANN H. (HENKEL) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1975, 52(9), 323-329 : Alpha Sulfonated Fatty Acids and Esters. Manufacturing, Process, Properties and Applications.

[8] KAPUR B.L., SOLOMON J.M., BLUESTEIN B.R. (WITCO) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1978, 55(6), 549-557 : Summary of the Technology for the Manufacture of Higher Alpha-Sulfo Fatty Acid Esters.

[9] OGOSHI T., MIYAWAKI Y., KONDO F., SAKURAI S. (Brevet LION CORP.) US 4 036 596, 17 Juil. 1977, appl. 25 Juin 1976, brevet original JP appl. 50/ 80 645, 30 Juin 1975 : Apparatus for Continuous Sulfonation.

[10] HARLAGE J.A. (STEPAN) " Tenside Detergent " 1985, 22, 1-7 : Sulfonation in Industry.

[11] ROBERTS D.W. (Brevet UNILEVER) Eur. Pat. 153 036, 28 Août 1985, GB appl. 2 363, 30 Jan.1984 : Sulfonation of Fatty Acid Esters.

[12] COLLIGNON D., DORRA E., PANTHEL G., SCHMIDT W., WREDE N. (Brevet HENKEL) GER 4 017 467, 5 Dec. 1991, appl. 30 Mai 1990 : Preparation of Pastes of Surface-Active Alkali Metal Salts of Alpha-Sulfo Fatty Acid Alkyl Esters with Bright Color.

[13] WULFF C., STEIN W., KOCH O., WEISS H. (Brevet HENKEL) FR 1 326 753, publ. Mai 1963, appl. 19 Mai 1962 (regroupe : GER appl. H 42 649, 19 Mai 1961, GER add. H 44 775, 2 Fev. 1962, GER add. H 44 949, 21 Fev. 1962, GER appl. H 45 104, 9 Mars 1962) : Procédé de Préparation d'acides Gras Sulfonés ou de dérivés d'Acides Gras Sulfonés et éventuellement leurs Sels, de Couleur Claire.

[14] OGOSHI T., KUSUMI Y. (Brevet LION CORP.) US 3 997 575, 14 Dec. 1976, appl. 4 Nov. 1974, brevet original JP 77 317, 24 Juin 1975, appl. 126 235, 12 Nov. 1973 : Bleaching Method for Sulfonic Acids.

[15] YAMASHITA H., HATAYAMA Y., KUSUMI T., MATSUMOTO T. (Brevet KAO CORP.) JP 105 097, 10 Mai 1988, appl. 250 498, 21 Oct. 1986 : Manufacture of Decolorized High-Concentration Neutralised Anionic Surfactants.

[16] COLIGNON D., DORRA F., LEPPER H., PIERRON F., SCHMIDT W., WREDE N. (HENKEL) GER 4 017 466, 5 Dec. 1991, appl. 30 Mai 1990 : Preparation of Pastes of Surface-Active Alkali Metal Salts

of Alpha-Sulfo Fatty Acid Alkyl Esters with Bright Color.

[17] ROBERTS D.W., JACKSON P.S., SAUL C.D., CLEMETT C.J. (UNILEVER) " 2ème Congrès Mond. des Agents de Surf., Paris " 1988, 38-41 : A Kinetic and Mechanistic Investigation of Ester Sulfonation.

[18] GUENTHER F., CONRAD J., SAFTIEN K. (Brevet I.G. FARBEN) US 2 043 476, 9 Juin 1936 : Carboxylates of Aliphatic Alcohols with Aliphatic Alpha Sulfonic Carboxylic Acids, Wetting, Emulsifying Agents. (suite de US 1 926 442, 12 Sept. 1933 : Production of Sulfonic Acids of Aliphatic and Hydroaromatic Carboxylic Acids).

[19] BERT L. (SINNOVA ou SADIC) FR 984 456, 28 Fev.1951, appl. 28 Sept.1943, FR add. 55 774, 5 Sept. 1952 : Procédé d'Obtention d'Acides Aliphatiques Sulfonés et de leurs Esters.

[20] SHEN K.T., QUINLAN P.M. (Brevet PETROLITE Corp.) US 3 268 563, 23 Août 1966, appl. 3 Mai 1962 : Esters of an Alpha Sulfocarboxylic Acid and a Glycol.

[21] SHEN K.T., QUINLAN P.M. (Brevet PETROLITE Corp.) US 3 320 212, 16 Mai 1967, appl.3 Mai 1962 : Alpha Sulfocarboxylic Esters of Oxyalkylated Polyphenols.

[22] MICICH T.J., SUCHARSKI M., WEIL J.K., STIRTON A.J. (Eastern Regional Research Center, US dept. of Agriculture) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1972, 49(2), 90-91 : Polyhydric Alcohol Esters of Alpha Sulfo Fatty Acids.

[23] PETIT J., BARON J.F. "11th Jorn. Com. Esp. Deterg., Espagne " 1980, 213-229 : Contribution to the Study of Chlorinated Surfactants.

[24] PAZ F., DUPEYRAT M., PERRON R., PETIT J. " 4 th Int. Congr. on Colloid and Surf. Science, Jerusalem " 1981, (poster ?).

[25] PAZ F. Thèse de Docteur Ingénieur , Univ. de Paris VI, 1983 : Etude des Propriétés Superficielles d'une Série de Nouveaux Tensio-actifs : les Acides Gras Alpha Sulfonés Polyéthoxylés. Application à la Récupération Assistée du Pétrole.

[26] PERRON R., PAZ F., DUPEYRAT M., PETIT J. " 1st World Surfactant Congress, Munich " 1984, III, 131-145 : Solubility and Surface Properties with or without Salts (Na^+, Ca^{++}) of Polyethoxylated Derivatives of Alpha Sulfonated Fatty Acids, New Both Ionic and Nonionic Surfactants.

[27] Mc CANN H.G. (Brevet ALLIED CHEMICAL) US 2 458 718, 11 Jan. 1949 : Stabilization of Sulfur Trioxyde.

[28] Mc CANN H.G., TOWNEND R.V. (Brevet ALLIED CHEMICAL) US 2 492 706, 27 Dec. 1949 : Inhibiting Polymerisation of Liquid Sulfur Trioxyde or Oleum.

[29] Mc CANN H.G. (ALLIED CHEM.) US 2 511 072, 13 Juin 1950 : Sulfur Trioxyde Stabilization.

[30] WEIL J.K., BISTLINE jr R.G.,STIRTON A.J. " Organic Synthesis" 1956, 36, 83-86 : Alpha Sulfopalmitic Acid.

[31] WEIL J.K., STIRTON A.J., BISTLINE jr R.G., AULT W.C. (Eastern Regional Research Center) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1960, 37(12), 679-682 : The Alpha-Sulfonation of Pelargonic, Stearic and Substituted Stearic Acids.

[32] STIRTON A.J. (Eastern Regional Research Center) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1962, 39(11), 490-496 : Alpha Sulfo Fatty Acids and Derivatives. Synthesis, Properties and Uses.

[33] VOLKOV Yu.M., SAVENKO A.I., AKHMETZHANOV I.S., PEREL Ya.I., NESTERENKO Yu.A. (All-Union Research Instit.Synth.Fat Substitute USSR) " Maslo Zhir.Prom."1971, 37(3), 26-28,"Chem.

Abstr."74,143 603n : Preparation,Properties and Uses of Alpha Sulfocarboxylic Acids.

[34] VOLKOV Yu.M (All-Union Research Instit.Synth.Fat Substitute USSR) " Maslo Zhir.Prom."1974, 40(2), 23-24, " Chem.Abstr." 81, 27 539 s : Preparation, Properties and Use of Alpha Sulfo carboxylic Acids and their Surface-Active Derivatives. Hygroscopy and Consolidation of Higher Acids and Salts.

[35] SCHUBERT E.N., HARKNESS L.M., GORDON N.D. (ARMOUR IND. CHEMICAL Co.) US 3 162 657, 22 Dec.1964, appl. 17 Sept. 1959 : Alpha Sulfoalkanoic Acids (US 3 162 657 = GER 1 153 360 = FR 1 402 156) FR 1 402 156, 11 Juin 1965, appl. 30 Avril 1964 : Sulfoalkanoic Acid (Alpha).

[36] GORDON N.D. (ARMOUR INDUSTRIAL CHEMICAL Co.) original US 3 324 157, 6 Juin 1967, appl. 27 Nov. 1963 (US 3 324 154 = GB 1 034 989 = FR 1 438 249 = BELG 634 264) FR 1 438 249, 4 Avril 1966, appl. 25 Nov. 1964 : Procédé pour la Sulfonation des Acides Gras.

[37] DUBRAVNAYA E.A., VOLKOV Yu.M., RUDYCHEVA T.A. (All-Union Research Instit.Synth.Fat Substitute USSR) " Maslo Zhir.Prom." 1977, 43(12), 15-17," Chem. Abstr." 88,75 590t : Kinetics of the Alpha Sulfonation of Higher Fatty Acids by SO_3.

[38] OGUSHI T. (Univ. Chuo, TOKYO) : " Chuo. Riko. Kiyo " 1977, 20, 303-313, " Chem. Abstr." 89,107 295 q : Alpha Sulfonation of Saturated Fatty Acids by Adduct Method. Rate of Reaction and Activation Energy.

[39] SMITH C.W. (Brevet SHELL) US 2 566 810, 4 Sept. 1951 : Sulfoacetic Acid Anhydrides.

[40] OGATA Y., SUGIMOTO T., INAISHI M. (Univ. Nagoya, Japon) " Bull. Chem. Soc. Japan" 1979, 52(1), 255-256 : Alpha Chlorination of Long-chain Aliphatic Acids.

[41] ROBERTS D.W., JACKSON P.S., SAUL C.D., CLEMETT C.J. (UNILEVER) " 2ème Congrès Mond. des Agents de Surf., Paris " 1988, 38-41 : A Kinetic and Mechanistic Investigation of Ester Sulfonation.

[42] SIOUFFI A.M., WAWRZYNOWICZ T., BRESSOLE F., GUIOCHON G. " Analusis" 1979, 7(7-8), 316-333 : L'optimisation en Chromatographie sur Couche Mince. Utilisation de Microparticules de Silice Greffée en Chromatographie sur Couche Mince.

[43] THOMAS D., ROCCA J.L. " Analusis" 1979, 7(7-8), 386 - 394 : Analyse par Chromatographie en Phase Liquide des Agents de Surface utilisés dans les Formulations Détergentes.

[44] HODGSON P. K. G., STEWART N.J. " J. of Chromat." 1987, 387, 546 - 550 : Purification of Ethoxylated Anionic Surfactants by Preparative High-Performance Liquid Chromatography.

[45] PLIEV T.N., VOLKOV Yu.M. (All-Union Research Instit.Synth.Fat Substitute USSR) " J. Of Appl. Spectr. Of USSR " 1975, 23(4),1365-1369 : Infrared Spectra and Structure of Aliphatic Alpha Sulfocarboxylic Acids.

[46] KÖNIG H., WALLDORF E. " Z. Anal. Chem." 1975, 276, 365-370 : Zur Analyse von Alpha Sulfofettsäuremethylestern und Fettalkoholsulfoacetaten.

[47] WEIL J.K., BISTLINE Jr. R.G., STIRTON A.J. (Eastern Regional Research Center) " J. of the Amer. Chem. Soc." 1953, 75, 4859-4860 : Sodium Salts of Alkyl Alpha Sulfopalmitates and Stearates.

[48] STIRTON A.J., WEIL J.K., BISTLINE jr R.G. (Eastern Regional Research Center) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1954, 31(1), 13-16 : Surface-Active Properties of Salts of Alpha Sulfonated Acids and Esters.

[49] WEIL J.K., BISTLINE jr R.G., STIRTON A.J. (Eastern Regional Research Center) US 2 806 044, 10 Sept. 1957 : Surface-Active Esters of Hydroxyalkanesulfonates with α-Sulfonated Long-Chain Fatty Acids.

[50] WEIL J.K., BISTLINE jr R.G., STIRTON A.J. (Eastern Regional Research Center) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1955, 32(6), 370-372 : Synthetic Detergents from Animal Fats. Esters from Alpha

Sulfonated Fatty Acids and Sodium Isethionate.

[51] WEIL J.K., STIRTON A.J. (Eastern Regional Research Center) " J. Phys. Chem." 1956, 60, 899-901 : Critical Micelle Concentrations of Alpha Sulfonated Fatty Acids and their Esters.

[52] STIRTON A.J., BISTLINE jr R.G., WEIL J.K., AULT W.C. (Eastern Regional Research Center) US 3 128 294, 7 Avril 1964, appl.9 Juin 1961, 21 Juin 1962 : Salts of Alpha Sulfonated Fatty Acid Esters.

[53] STIRTON A.J., BISTLINE jr R.G., WEIL J.K., AULT W.C. (Eastern Regional Research Center) US 3 219 584, 23 Nov. 1965, appl. 9 Juin 1961 : Wetting Agents and Surface Active Compositions therefrom.

[54] STIRTON A.J.,BISTLINE jr R.G., WEIL J.K., AULT W.C. (Eastern Regional Research Center) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1962, 39(1), 55-58 : Sodium Alkyl Alpha Sulfopelargonates, $C_7H_{15}CH(SO_3Na)CO_2R$. : Wetting and Related Properties.

[55] STIRTON A.J., BISTLINE jr R.G., WEIL J.K., AULT W.C., MAURER E.W. (Eastern Regional Research Center) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1962, 39(2), 128-131 : Sodium Salts of Alkyl Esters of Alpha Sulfo Fatty Acids. Wetting, Lime Soap Dispersion, and Related Properties.

[56] BISTLINE Jr R.G., STIRTON A.J. (Eastern Regional Research Center) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1968, 45(2), 78-79 : Benzyl, Cyclohexyl, and Phenyl Esters of Alpha Sulfofatty Acids.

[57] BISTLINE jr R.G., SMITH F.D.,WEIL J.K., STIRTON A.J. (Eastern Regional Research Center) US 3 808 200, 30 avril 1974, orig. appl. 845 896, 29 Juil.1969, appl. 104 774, 7 Jan. 1971 : Hexitol, Glucose and Sucrose Esters of Alpha SulfofAtty Acids.

[58] BISTLINE jr R.G., SMITH F.D., WEIL J.K., STIRTON A.J. (Eastern Regional Research Center) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1969, 46(10), 549-551 : Hexitol and Sucrose Esters of Alpha Sulfofatty Acids.

[59] SMITH F.D., SUCHARSKI M.K., LINFIELD W.M. (Eastern Regional Research Center) " J. of the Amer. Oil Chem. Soc." 1976, 53(2), 69-72 : Soap-Based Detergent Formulations : Amino Esters of Alpha Sulfo Fatty Acids.

[60] KIEFER J.E., TOUEY G.P. (EASTMAN KODAK Company) US 3 393 213, 16 Juil.1968, appl.29 Oct.1964 : Alkali-Stable Surface Active Esters of Alpha Sulfocarboxylic Acids.

[61] EL-SUKKARY M.M.A., EL-DIB F., EL-SAWY A.A. (Egyptian Petr. Research Inst., Cairo Univ.) " Hung. J. of Indus. Chem." 1985, 13, 209-213 : Surface Active Properties of Sodium Alkyl Alpha Sulfo-n-Octoates.

[62] EL-ASHRY S.H., EL-DIB F., EL-SAWY A.A., EL-SUKKARY M.M.A. (Egyptian Petr. Research Inst., Cairo Univ.) " Kolor. Ert." 1988, 30(3), 48-51 : Sodium Salts of Alpha Sulfo-n-Decanoic Acid Alkyl Esters : Wetting and Related Properties.

[63] OKANO T., TANABE J., FUKUDA M., TANAKA M. (Appl. Res. Lab., LION Corp., Tokyo) " J. Amer. Oil Chem. Soc." 1992, 69(1), 55-46 : Alpha-Sulfonated Fatty Acid Esters : I. Structural Effects of Sodium Alpha-Sulfonated Fatty Acid Higher Alcohols Esters on Surface-Active Properties and Emulsification.

[64] OKANO T., FUKUDA M., TANABE J., ONO M., AKABANE Y., FUKUDA M., TAKAHASHI H., EGAWA N., SAKATANI T., KANAO H. (Brevet internationnal LION Corp.) PCT Int. Appl. WO (93) 25 646, 23 Dec. 93, JP appl. 183 144, 17 Juin 1992, " Chem. Abstr." 121, 159 774 u : Detergent Compositions containing Sulfoalkanoate Esters with Mildness to Skin.

[65] BATTAGLINI G.T., LARSEN-ZOBUS J.L., BAKER T.G. (STEPAN Anal. Research. Dept.) " J. of Amer. Oil Chem. Soc." 1986, 63(8), 1073-1077 : Analytical Methods for Alpha Sulfo Methyl Tallowate.

[66] MONDI P., COUTURIER D., BOUCHOT S., DOUCHAIN C. " 2ème Congr. Mond. Agents de Surface, Paris " 1988, 214-238 : Molécules Tensioactives à Double Fonctionnalisation Anionique et Non Ionique. Influence de la Partie Hydrophobe.

[67] WEIL J.K., STIRTON A.J. (Eastern Regional Research Laboratory, US Dept. of Agriculture) "J. Amer. Oil Chem. Soc." 1964, 41(5), 355 - 358 : Biodegradation of Some Tallow-Based Surface Active Agents in River Water.

[68] KNAGGS E.A., YEAGER J.A., VARENYI L., FISCHER E. (STEPAN Chem.) " J. Amer. Oil Chem. Soc." 1965, 42(9), 805- 810 : Alpha Sulfo Fatty Esters in Biologically Soft Detergent Formulations.

[69] CORDON T.C., MAURER E.W., WEIL J.K., STIRTON A.J. (US Dept. of Agriculture) " Develop. Ind. Microbiol." 1964 (publ. 1965), 6, 3 -15 : Biodegradation of Esters of Sulfo Fatty Acids in Activated Sludge.

[70] CORDON T.C., MAURER E.W., STIRTON A.J. (Eastern Utilization Research Devel. Division) " J. Amer. Oil Chem. Soc." 1970, 47(6), 203 - 206 : The Course of Biodegradation of Anionic Detergents by Analyses for Carbon, Methylene Blue Active Substance and Sulfate Ion.

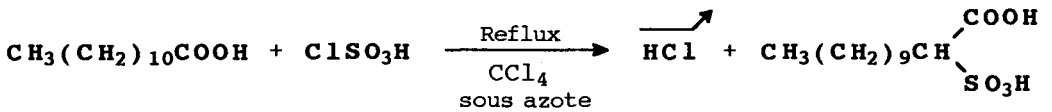
[71] MASUDA M., ODAKE H., MIURA K., ITO K., YAMDA K., OBA K. (Hum. Safet. Eval. Center LION Corp) "Yukagaku " 1993, 42(11), 905 - 909 : Biodegradation Pathways of 2-Sulfonatofatty Acid Methyl Ester (α-SFMe).

[72] MASUDA M., MIURA K., OBA K. (Human Safety Evaluation Center, LION Corp.) " Yukagaku " 1994, 43(7), 551-555 : Effects of 2-Sulfonatofatty Acid Methyl Ester (α-SFMe) on Aquatic Organisms and Activated Sludge.

III. MODES OPERATOIRES AVEC ANALYSES CLHP

A. SULFONATIONS

SULFONATION EXPLORATOIRE DE L'ACIDE DODECANOIQUE : n° I



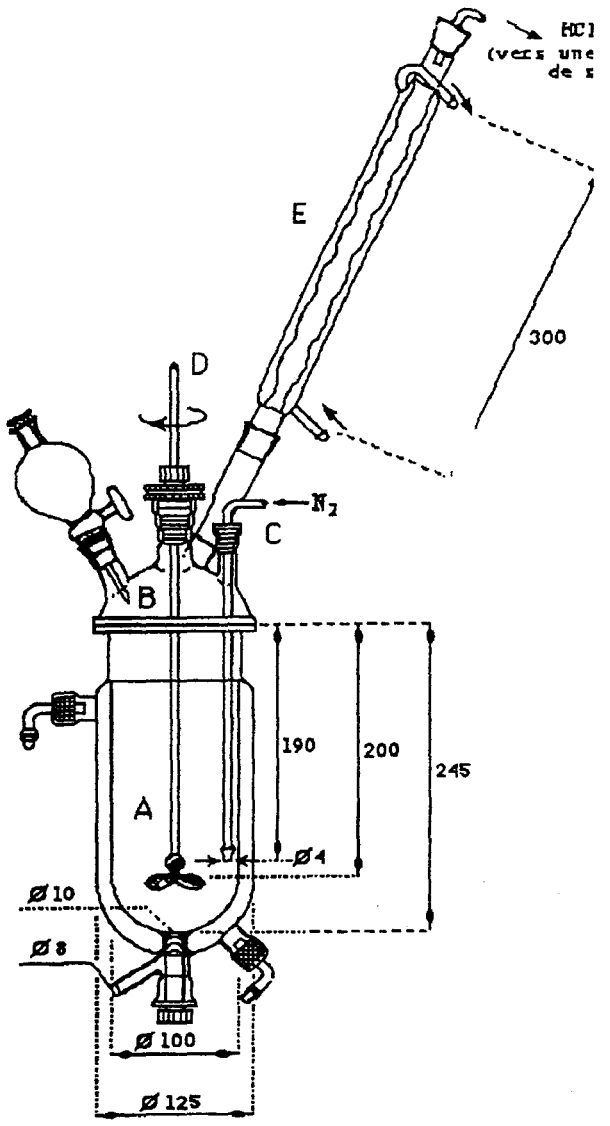
60 g d'acide dodécanoique (0,300 moles) sont dissous à 20°C par 500 ml de tétrachlorure de carbone, dans un réacteur thermostatique d'un litre, équipé d'un système d'agitation SVL à hélice de téflon, d'une ampoule de coulée et d'une entrée d'azote. La manipulation s'effectue ensuite sous atmosphère d'azote et en légère surpression. On additionne, à 20°C et sous agitation, 20,5 ml d'acide chlorosulfonique (0,3108 moles), à vitesse constante : 4 ml/mn.

On porte ensuite au reflux pendant 90 minutes, on observe un noircissement du milieu accompagné d'un dégagement de gaz chlorhydrique. Le gaz chlorhydrique est entraîné vers une lessive de soude.

Après refroidissement et cristallisation pendant une nuit à 20°C, on filtre sur fritté n°3, on lave par 100 ml de tétrachlorure de carbone pour obtenir finalement un produit blanc que l'on essore au maximum. Au fur et à mesure que le dessus s'assèche, on transfère le produit dans un dessicateur contenant du chlorure de calcium. Après aspiration sous vide jusqu'à masse constante, on obtient 52,95 g d'acide 2-sulfododécanoique. Pendant ce temps, les filtrats très noirs, non décolorés par le "norit", sont concentrés à l'évaporateur rotatif jusqu'à 300 ml : on observe alors une deuxième cristallisation par abaissement de la température vers 0°C, mais seulement au bout de trois jours. Une troisième tentative de cristallisation ne donne plus rien. Le rendement total est de 75,36 %, la masse totale : 63,30 g. Le produit excessivement hygroscopique forme rapidement une flaque de couleur foncée si on l'abandonne à l'air libre.

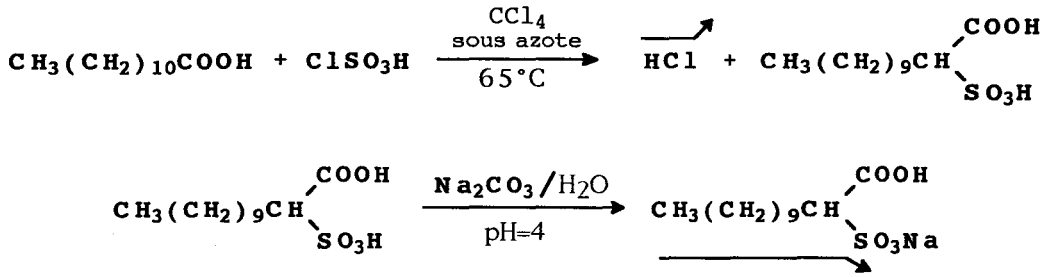
REACTIFS OU PRODUITS	PURETE OU ASPECT	METHODES SPECTRALES ET ANALYTIQUES
Acide dodécanoique	99% C_{12}	Infrarouge, U.Violet, CCM
Acide chlorosulfonique	99%	
Tétrachlorure de carbone	Séché/$CaCl_2$	
azote	Séché/H_2SO_4	
Acide 2-sulfododécanoique	Blanc, tr. hygrosc.	Infrarouge, U.Violet, CCM, RMN ^1H

Fig. 22 - Montage pour les sulfonations



A : Réacteur thermostatique d'un litre
B : Coucercle avec joint composite "teflon"+ âme so
C : Tubbe adducteur pour l'azote
D : Joint "teflon" pour agitateur en verre 8 mm
E : Réfrigérant à boules

SULFONATION EXPLORATOIRE DE L'ACIDE DODECANOIQUE n° III : Sulfonation basse température.



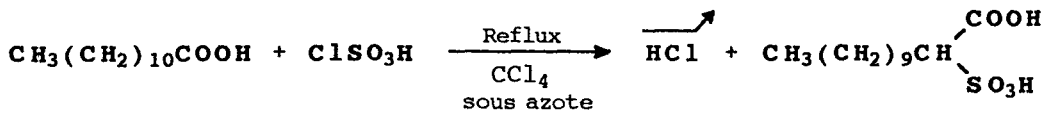
55,08 g d'acide dodécanoique (0,275 moles) sont dissous à 20°C par 275 ml de tétrachlorure de carbone, dans un réacteur thermostatique d'un litre, équipé d'un système d'agitation SVL à hélice de téflon, d'une ampoule de coulée et d'une entrée d'azote. La manipulation s'effectue ensuite sous atmosphère d'azote et en légère surpression. On additionne d'abord, à 12°C et sous agitation, 19 ml d'acide chlorosulfonique (0,283 moles). Le chauffage est ensuite limité : 65°C pour le fluide caloporteur mais la durée est portée à 240 minutes.
Après refroidissement à l'ambiante, on observe pas de cristallisation même au bout de plusieurs jours, ni à 0°C, ni en rajoutant quelques cristaux d'acide 2-sulfododécanoique sec. Un prélèvement est effectué pour être étudié en CLHP.

PREPARATION DU MONOSEL DE SODIUM DE L'ACIDE 2-SULFODODECANOIQUE.

Le produit brut précédent est séché à l'évaporateur rotatif puis dissous dans 500 ml d'eau distillée. La dissolution exothermique, s'accompagne d'un dégagement de gaz chlorhydrique important. La solution noire est ensuite à froid, froid par quelques paillettes de $KMnO_4$, puis on neutralise par une solution saturée de Na_2CO_3 : on évite d'utiliser la soude pour être sur de ne pas neutraliser les fonctions carboxyliques. On utilise en revanche un récipient surdimensioné pour éviter les problèmes de débordement en raison du dégagement de gaz carbonique. Enfin, on filtre après une nuit le précipité obtenu, on lave sur fritté n°3 par 30 ml d'eau, puis 30 ml de méthanol puis 30 ml d'éther, en essorant au maximum à chaque stade.On obtient 52,8 g d'un produit très blanc qui est le monosel de sodium de l'acide 2-sulfododécanoique : soit 63,58% de rendement. Par concentration des filtrats à l'air libre, on obtient quelques jours plus tard un deuxième précipité de 10,45 g
Le rendement total de la sulfonation pouvant être estimé à au moins 76%, le défaut de cristallisation de l'acide 2-sulfododécanoique brut pourrait être autant dû à un défaut d'élimination de gaz chlorhydrique dissous qu'au faible taux d'avancement de la réaction.

REACTIFS OU PRODUITS	PURETE OU ASPECT	METHODES SPECTRALES ET ANALYTIQUES
Acide dodécanoique	99% C_{12}	
Acide chlorosulfonique	99%	
Brut de sulfonation	Très riche en HCl	
Mono Na 2-sulfododécanoate	Blanc	CLHP Infrarouge

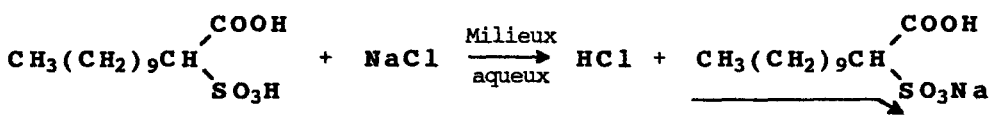
SULFONATION EXPLORATOIRE DE L'ACIDE DODECANOIQUE : n° V
Sulfonation avec addition en température.



On utilise un réacteur thermostatique d'un litre, équipé d'un joint d'agitation tout "téflon" et hélice en verre, d'une ampoule de coulée, d'une entrée d'azote. On porte sous barbotage d'azote (3 litres/heure), 150,22 g (0,750 moles) d'acide dodécanoique et 750 ml de tétrachlorure de carbone au reflux, avec une température de fluide caloporteur de 71°C et on additionne à cette température à vitesse régulière, 52 ml d'acide chlorosulfonique (0,781 moles) en 6 heures, sous agitation constante, 100 t/mn. Après addition, on chauffe encore 90 minutes dans les mêmes conditions, jusqu'à la fin du dégagement de gaz chlorhydrique.
Après refroidissement et cristallisation pendant une nuit à l'ambiante on filtre l'acide sulfoné obtenu, on lave et essore successivement sur fritté par trois fois 50 ml de tétrachlorure de carbone. On obtient après séchage au dessicateur, 184,76 g d'acide 2-sulfododécanoique soit un rendement déjà intéressant : 87,67 %, qu'une deuxième cristallisation des filtrats (à température ambiante) porte à 89,12 %.

Variante pour la préparation du monosel de sodium de l'acide 2-sulfododécanoique

On utilise ici une propriété remarquable bien qu'anciennement connue des acides alpha sulfocarboxyliques supérieurs, qui est de pouvoir déplacer l'acide chlorhydrique de ses sels :



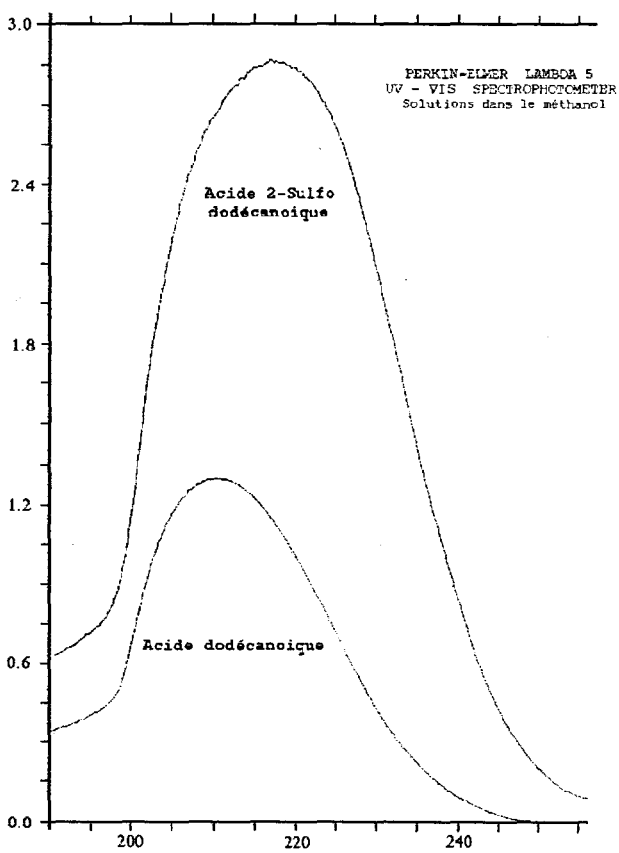
Les derniers filtrats de la sulfonation sont extraits à l'eau distillée. La phase aqueuse noire obtenue séparée, est décolorée à froid par 200mg de $KMnO_4$ en solution saturée. Enfin par salification avec 8 g de NaCl en solution saturée, on obtient un précipité, qui, lavé à l'eau distillée puis par le méthanol et enfin l'éther, n'est autre que le monosel de sodium de l'acide 2-sulfododécanoique, ce qui porte le rendement global en produits sulfonés à 92,35%.

Tab. 28 - Chromatographie sur couche mince en phase inverse.

ELUANT	R F : MIGRATIONS *		CARACTERISATIONS
	Acide Dodécanoique	Acide 2-Sulfo Dodécanoique	
Méthanol 100%	**0,457-0,613**	**0,739-0,857**	a) Acide non sulfoné, b) Acide sulfoné a) Acétate de cuivre ** bleu sur bleu clair a) Nitrate de cuivre blanc sur bleu
10% Sol.aqu. 0,04 M H_3PO_4 / 90% Méthanol	**0,347-0,394**	**0,706-0,771**	b) Bromocrésol rouge *** rose sur jaune b) Bleu de bromothymol violet b) Rouge de phénol rose b) Bleu de bromophénol jaune b) Permanganate blanc sur marron

* Plaques Merck RP 18 F254S (5 µm et greffons C_{18}), développement vertical 5cm.
** Solution aqueuse saturée, diluée 10x., *** Solution méthanolique : 1g/lit.

Fig. 23 - Comparaison des spectres en ultraviolet de solutions méthanoliques de l'acide dodécanoique et de l'acide 2-sulfododécanoique (aux mêmes concentrations).



Acide 2-Sulfo dodécanoique 2,818 10^{-2} M/l (ε = 101,7 à λ_{max} = 216,9 nm
Acide dodécanoique 2,821 10^{-2} M/l (ε = 46,3 à λ_{max} = 210,1 nm)

ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE EN PHASE INVERSE.

Nous avons utilisé un appareil CLHP VARIAN Vista 5500, équipé d'un détecteur UV à longueur d'onde réglable, d'un enregistreur-intégrateur Vista 402, le tout, associé à un module WATERS-Millipore de compression radiale pour colonnes analytiques interchangeables de 10 cm, et nous nous sommes bien trouver d'utiliser en l'occurrence le support NV C18 (5 microns), très semblable au support CCM testé.

Le niveau de bruit de plus en plus élevé en-dessous de 220 nm, lié entre autres au choix de l'éluant, nous a convaincu qu'il était vain de vouloir compenser la plus faible détection de l'acide dodécanoique par rapport à son homologue sulfoné. Le calcul montre que le gain serait de toute façon minime. Une longueur d'onde de 215 nm a paru être la limite raisonnable.

Fig. 24 - Courbe d'étalonnage (215 nm) : % CLHP acide dodécanoique en fonction du %réel dans le mélange acide dodécanoique + acide 2-sulfododécanoique).

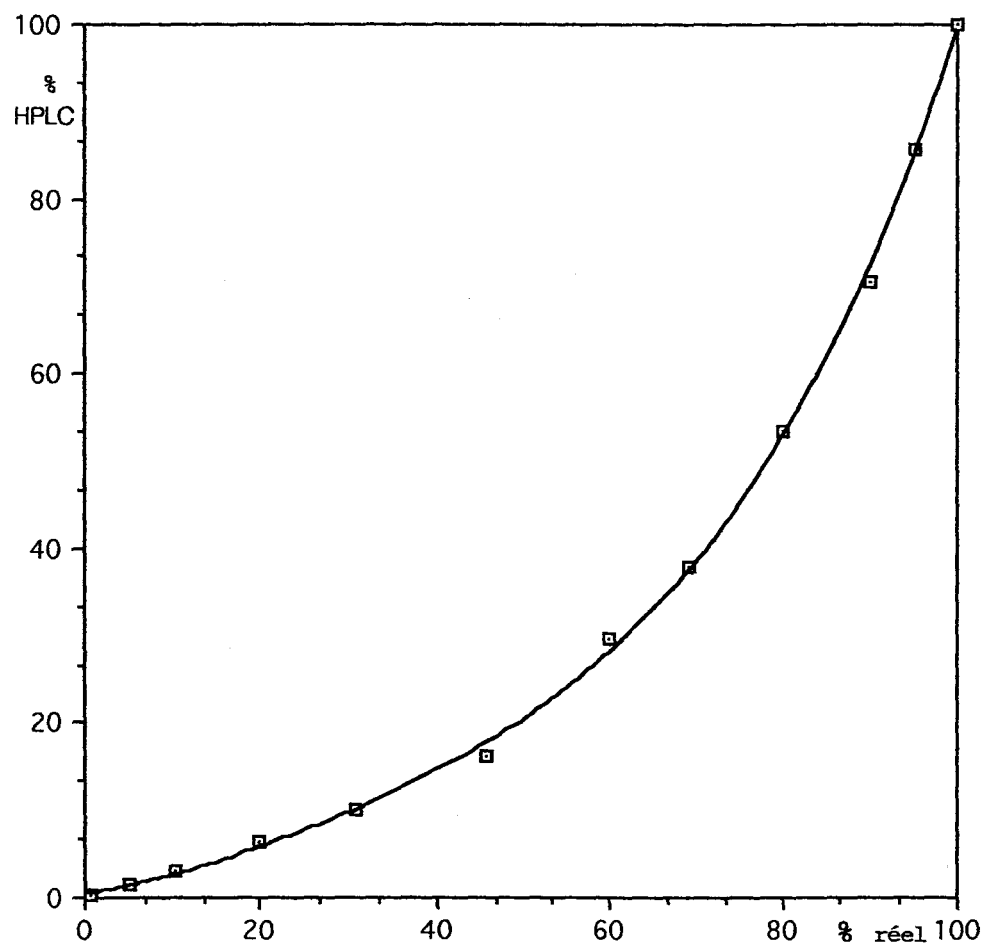


Fig. 25 - Chromatogrammes d'étalonnage pour des mélanges d'acide dodécanoique / acide 2-Sulfo dodécanoique (CLHP phase inverse C18, détection 215 nm)

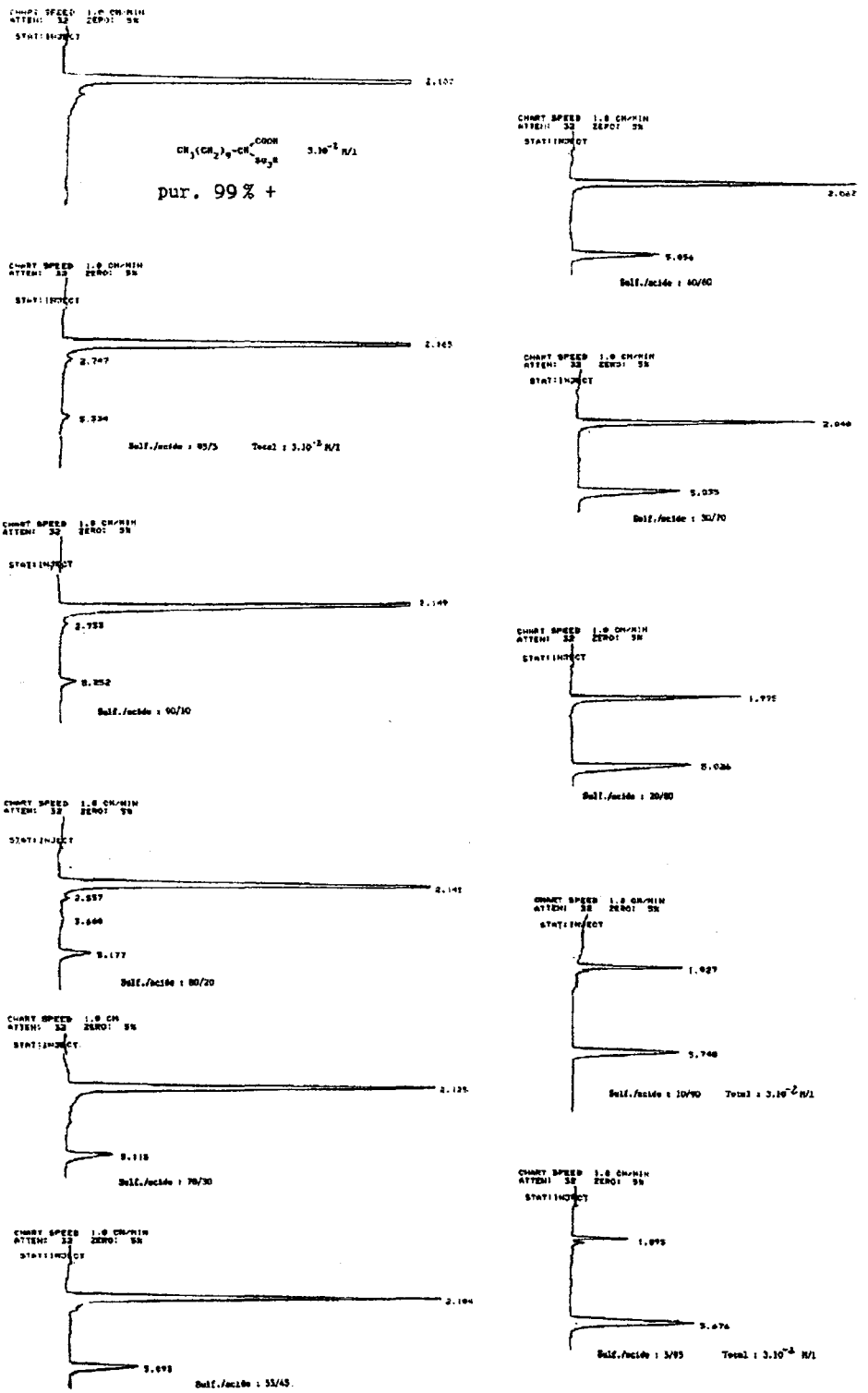
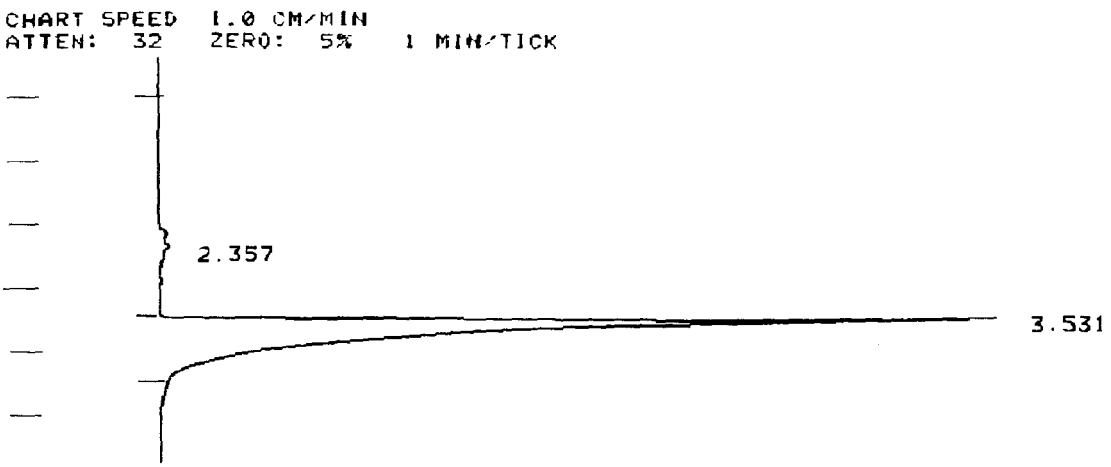


Fig. 26 - Analyse CLHP du monosel de sodium de l'acide 2-sulfododécanoique



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

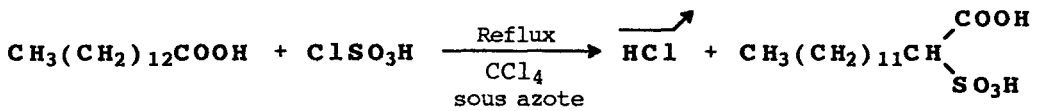
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEPH.

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		0.2981	2.125	1073	BV
2		0.7406	2.357	2666	VV
3		0.0444	2.463	160	VV
4		0.1467	2.543	528	VV
5		0.0294	3.618	106	VB
6		98.7027	3.531	355302	BV
7		0.0381	4.501	137	T
TOTALS:		100.0000		359972	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NUC18 INVERSE
ELUANT EAU+0.20M H3PO4/CH3OH 28/72
DETECTION 232 NM
SEL D ACIDE C12 ALPHA SULFO CONC. 0.03N/L
INJECT. 4 MICROLITRES

SULFONATION DE L'ACIDE TETRADECANOIQUE : n°I

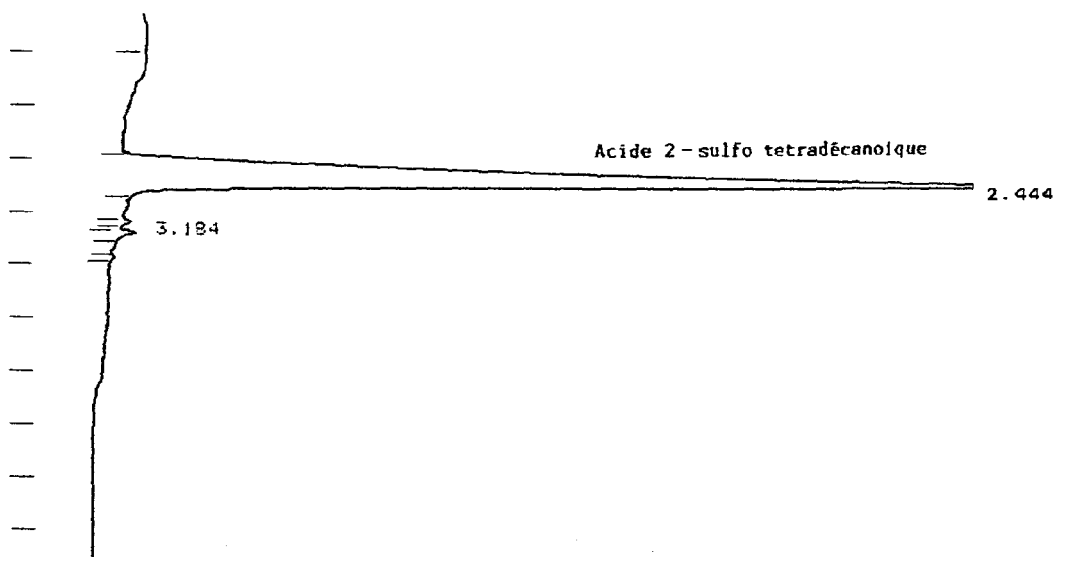


On utilise un réacteur thermostatique d'un litre, équipé d'un joint d'agitation tout "téflon" et hélice en verre, d'une ampoule de coulée, d'une entrée d'azote. On porte sous barbotage d'azote (3 litres/heure), 205,2 g (0,900 moles) d'acide tétradécanoique et 1 litre de tétrachlorure de carbone au reflux, avec une température de fluide caloporteur de 71°C et on additionne à cette température à vitesse régulière, 62,3 ml d'acide chlorosulfonique (0,936 moles) en 6 heures, sous agitation constante, lOO t/mn. Après addition, on chauffe encore 30 minutes dans les mêmes conditions, jusqu'à la fin du dégagement de gaz chlorhydrique.
Après refroidissement et cristallisation pendant une nuit à l'ambiante, on filtre l'acide sulfoné obtenu, on lave en plusieurs fois par du tétrachlorure de carbone (3x60ml) et essore à chaque fois sur fritté, jusqu'à obtenir un produit bien blanc, très hygroscopique (le produit laissé à l'air libre forme rapidement une flaque). On obtient après séchage au dessicateur, 224,10 g d'acide 2-sulfotétradécanoique soit un rendement de 80,84 %. La pureté, examinée par CLHP ressort à 99%.

REACTIFS OU PRODUITS	PURETE OU ASPECT	METHODES SPECTRALES ET ANALYTIQUES
Acide tétradécanoique	% $C_{12}/C_{14}/C_{16}$: 1/98/1	Indice d'iode = 0,5
Acide chlorosulfonique	99%	
Acide 2-sulfotétradécanoique	99%	CLHP

Fig. 27 - Analyse de l'acide 2-Sulfotétradécanoique

CHART SPEED 1.0 CM/MIN
ATTEN: 16 ZERO: 5% 1 MIN/TICK



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

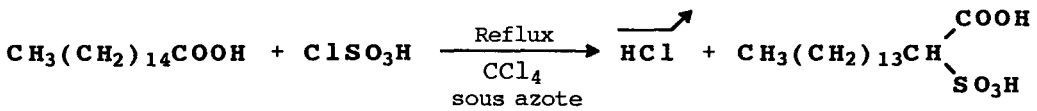
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEPF

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		99.0351	2.444	318174	BB
2		0.2409	3.184	774	BB
3		0.5597	3.393	1799	BB
4		0.1653	3.856	531	BB
TOTALS:		100.0000		321274	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NUC18 INVERSE
ELUANT EAU+0,04M H3PO4/CH3OH 15/85
DETECTION 220 NM
ACIDE SULFOMYRISTIQUE CONC. 0.015M/L
INJECT. 10 MICROLITRES

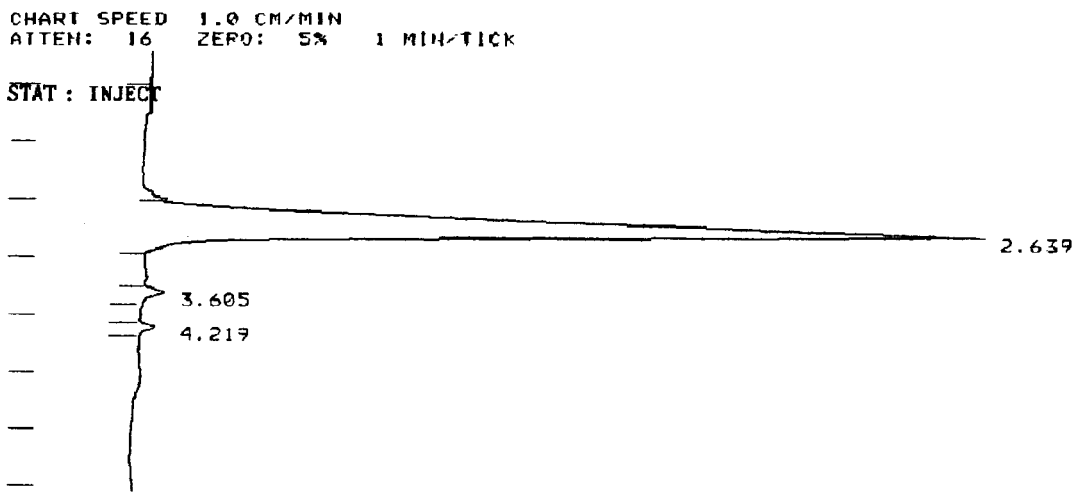
SULFONATION DE L'ACIDE HEXADECANOIQUE : Sulfonation III



On utilise un réacteur thermostatique d'un litre, équipé d'un joint d'agitation tout "téflon" et hélice en verre, d'une ampoule de coulée, d'une entrée d'azote. On porte au reflux, sous barbotage d'azote (3 litres/heure), 170,00 g (0,6641 moles) d'acide hexadécanoique et 922 ml de tétrachlorure de carbone, avec une température de fluide caloporteur de 71°C et on additionne à cette température à vitesse régulière, 45,0 ml d'acide chlorosulfonique (0,6759 moles) en 5 heures, sous agitation constante, lOO t/mn. Après addition, on chauffe encore 30 minutes dans les mêmes conditions, jusqu'à la fin du dégagement de gaz chlorhydrique.
Après refroidissement et cristallisation pendant une nuit à l'ambiante, on filtre l'acide sulfoné obtenu, on lave en plusieurs fois par du tétrachlorure de carbone (3x60 ml) et essore à chaque fois sur fritté, jusqu'à obtenir un produit bien blanc, moyennement hygroscopique (le produit laissé à l'air libre forme un gel au bout de quelques minutes). Au dessicateur, on obtient 192,89 g d'acide 2-sulfohexadécanoique, soit un rendement de 86,45 %.
Par la concentration des filtrats sous vide vers 50°C, au tiers de leur volume à environ 350 ml, on obtient de nouveau un peu de produit. Le rendement total en acide 2-sulfohexadécanoique atteint 89,89%. On observe par CLHP que certaines impuretés qui étaient déjà présentes dans le réactif se retrouvent inchangées dans le produit, d'où une pureté de 97%.

REACTIFS OU PRODUITS	PURETE OU ASPECT	METHODES SPECTRALES ET ANALYTIQUES
Acide hexadécanoique	% $C_{14}/C_{16}/C_{18}$: 2/93/5	Indice iode = 1
Acide chlorosulfonique	99%	
Acide 2-sulfohexadécanoique	97%	CLHP

Fig. 28 - Analyse de l'acide 2-sulfo hexadécanoique par CLHP



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

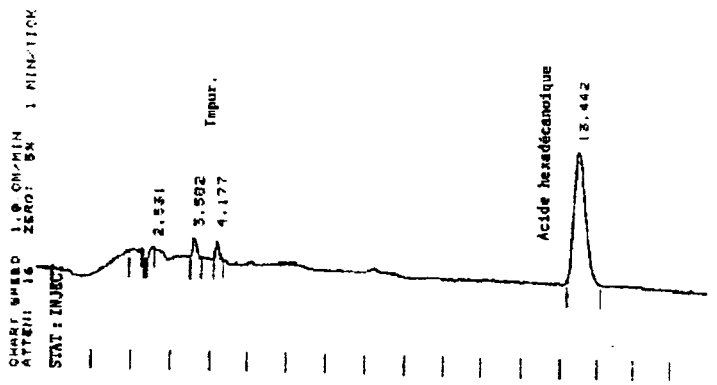
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEF

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		0.2197	1.878	586	BV
2		0.7296	2.005	1946	VV
3		97.1655	2.639	259158	VB
4		1.0914	3.605	2911	BB
5		0.7937	4.219	2117	BB
TOTALS:		99.9999		266718	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT EAU+0.04M H3PO4/CH3OH 20/80
DETECTION 232 NM
ACIDE SULFOPALMITIQUE CONC. 0.015M/L
INJECT. 10 MICROLITRES

Fig. 28 bis - Analyse CLHP de l'acide hexadécanoique.



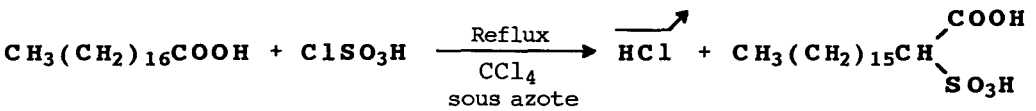
TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF.

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)
1		1.6721	1.867
2		0.6737	2.267
3		0.1494	2.581
4		1.1233	2.531
5		4.3585	3.582
6		4.5088	4.177
7		85.1849	13.442
8		2.3299	16.332
TOTALS:		99.9998	

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT EAU+0.04M H3PO4/CH3OH 20/80
DETECTION 232 NM
ACIDE PALMITIQUE CONC. 0.015M/L
INJECT. 100 MICROLITRES

SULFONATION DE L'ACIDE OCTADECANOIQUE : Sulfonation II



On utilise un réacteur thermostatique d'un litre, équipé d'un joint d'agitation tout "téflon" et hélice en verre, d'une ampoule de coulée, d'une entrée d'azote. On porte au reflux, sous barbotage d'azote (3 litres/heure), 170,40 g (0,600 moles) d'acide octadécanoique et 1 litre de tétrachlorure de carbone, avec une température de fluide caloporteur de 71°C et on additionne à cette température et à vitesse régulière, 41,6 ml d'acide chlorosulfonique (0,6248 moles) en 5 heures 30 minutes, sous agitation constante, lOO t/mn. Après addition, on chauffe encore 30 minutes dans les mêmes conditions, jusqu'à la fin du dégagement de gaz chlorhydrique.
Après refroidissement et cristallisation pendant une nuit à l'ambiante, on obtient un produit qui se laisse difficilement filtrer et blanchir sur fritté par lavage au tétrachlorure de carbone : pas moins de 300 ml de solvant en tout sont nécessaires pour obtenir une blancheur comparable à ce qui était obtenu avec les acides plus courts. En contrepartie, l'hygroscopie du produit est en très nette diminution, au point que l'on peut parfois finir le séchage à l'air libre (si l'hygrométrie est < 30%). Au dessicateur, on obtient 177,84 g d'acide 2-sulfooctadécanoique, soit un rendement de 81,43 %.
Les filtrats de la sulfonation sont extraits à l'eau distillée. La phase aqueuse noire séparée, est d'abord décolorée à froid (très partiellement malheureusement) par le permanganate de potassium, puis salifiée avec 7 g de NaCl en solution saturée. On obtient un précipité jaune très fin, difficilement filtrable, qui lavé à l'eau distillée puis par le méthanol et enfin l'éther, n'est autre que le monosel de sodium de l'acide 2-sulfooctadécanoique, masse de produit sec :14 g (Rdt : 6%).

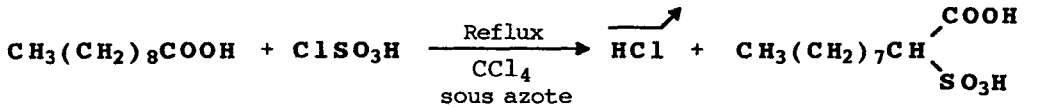
REACTIFS OU PRODUITS	PURETE OU ASPECT	METHODES SPECTRALES ET ANALYTIQUES
Acide octadécanoique	% C16/C18/C20 : 1/98/1	Indice iode = 1
Acide chlorosulfonique	99%	
Acide 2-sulfooctadécanoique		

SULFONATION D'UNE COUPE D'ACIDES GRAS SUPERIEURS

On utilise un réacteur thermostatique d'un litre, équipé d'un joint d'agitation tout "téflon" et hélice en verre, d'une ampoule de coulée, d'une entrée d'azote, en tout point identique à celui utilisé pour les sulfonations d'acides gras à nombre de carbones fixé. On porte au reflux sous barbotage d'azote (3 litres/heure), 180,40 g d'une coupe d'acide gras donnée pour contenir : % massiques $C_{12-14}/C_{16}/C_{18}$ = 3/49/48 et indice d'iode 0,2 (trouvé % CLHP-UV 215 nm : 4/44/52) et 1 litre de tétrachlorure de carbone, avec une température de fluide caloporteur de 71,5°C et on additionne à cette température et à vitesse régulière, 46,15 ml d'acide chlorosulfonique (0,6931 moles) en 4 heures, sous agitation constante, 100 t/mn. Après addition, on chauffe encore 90 minutes dans les mêmes conditions, jusqu'à la fin du dégagement de gaz chlorhydrique.
Après refroidissement à l'ambiante pendant une nuit, on observe une solidification du produit à mi-chemin d'une masse cristalline et d'un savon, les longueurs des molécules du produit n'étant pas uniformes. On abaisse alors la température à 16°C pendant une heure, par circulation d'eau froide dans la double enveloppe. On filtre sur fritté, lave avec 200 ml de tétrachlorure de carbone, on essore puis on sèche sous vide et on obtient 198,68 g d'acide gras sulfoné, soit après calcul un rendement d'environ 85 %.

BU LILLE I

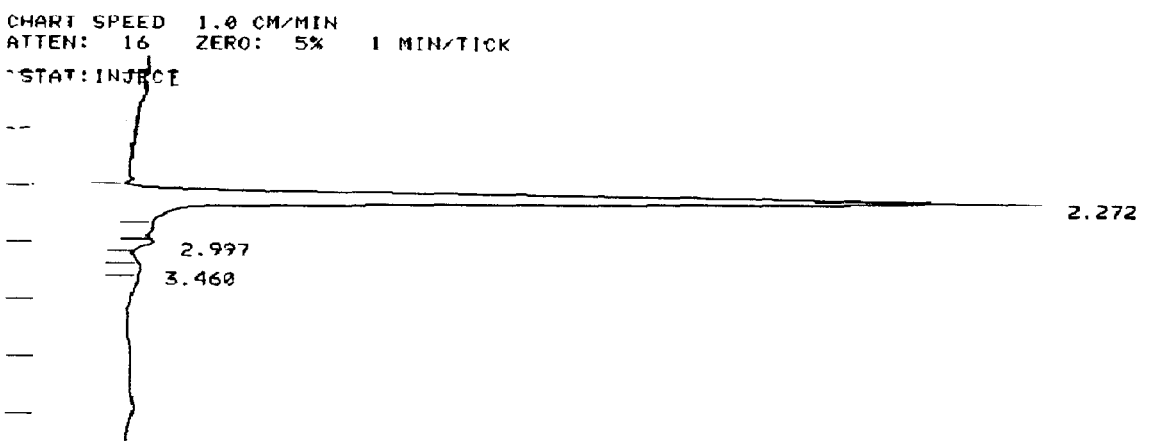
SULFONATION DE L'ACIDE DECANOIQUE



On utilise un réacteur thermostatique d'un litre, équipé d'un joint d'agitation tout "téflon" et hélice en verre, d'une ampoule de coulée et d'une entrée d'azote. On porte au reflux, sous barbotage d'azote (3 litres/heure), 206,40 g (1,200 moles) d'acide décanoique et 1 litre de tétrachlorure de carbone, avec une température de fluide caloporteur de 70°C et on additionne à cette température et à vitesse régulière, 81,5 ml d'acide chlorosulfonique (1,224 moles) en 4 heures 45 minutes, sous agitation constante, lOO t/mn. Après addition, on chauffe encore 2 heures dans les mêmes conditions, jusqu'à la fin du dégagement de gaz chlorhydrique.
Après refroidissement et cristallisation pendant une nuit à l'ambiante (quelques cristaux d'acide 2-sulfododécanoique sont utiles pour amorcer une cristallisation un peu difficile), on filtre sur fritté n°3, essore et lave avec en tout 200 ml de tétrachlorure de carbone. Après séchage sous vide jusqu'à poids constant, on obtient une masse d'acide 2-sulfo décanoique de 231,90 g soit 76,69% de rendement. La pureté, examinée par CLHP ressort à 98,7 %.
Les filtrats sont extraits à l'eau distillée et on prépare le sel de sodium de l'acide 2-sulfo décanoique à l'aide d'une solution saturée de NaCl. Le rendement de la précipitation est moins bon que dans le cas de l'acide 2-sulfo dodécanoique à cause d'une solubilité plus élevée du sel mais la filtrabilité du produit reste satisfaisante.

REACTIFS OU PRODUITS	PURETE OU ASPECT	METHODES SPECTRALES ET ANALYTIQUES
Acide décanoique	% $C_8/C_{10}/C_{12}$: 1/98/1	Indice d'iode = 0,5
Acide chlorosulfonique	99%	
Acide 2-sulfodécanoique	98,7%	CLHP

Fig. 29 - Analyse CLHP de l'acide 2-sulfo décanoique



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

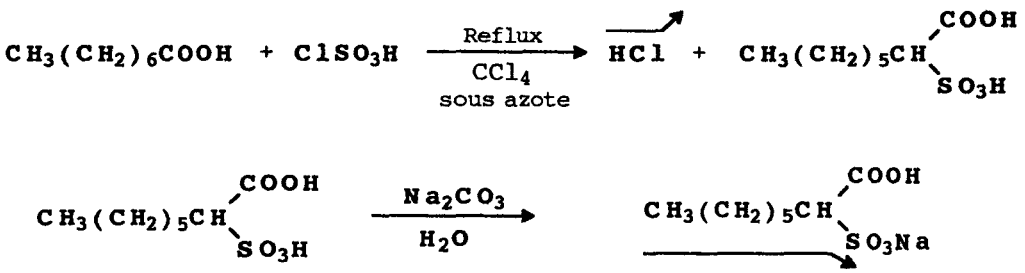
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEP

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		98.7128	2.272	141878	BB
2		0.8078	2.997	1161	BB
3		0.4794	3.460	689	BB
TOTALS:		100.0000		143728	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT: EAU+0.04M H3PO4/CH3OH . 18/82
DETECTION 232 NM
ACIDE SULFOCAPRIQUE (C 10)
INJECT. 10 MICROLITRES

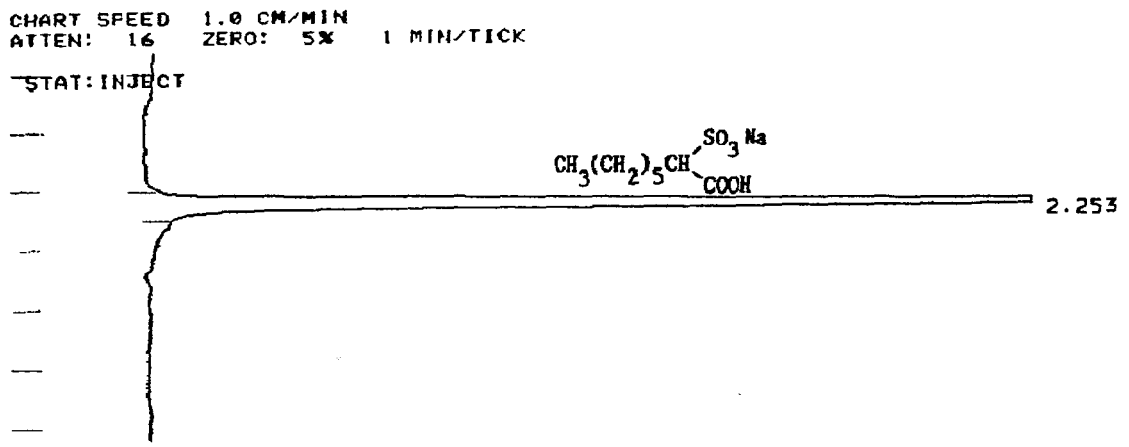
SULFONATION DE L'ACIDE OCTANOIQUE



On utilise un réacteur thermostatique d'un litre, équipé d'un joint d'agitation tout "téflon" et hélice en verre, d'une ampoule de coulée et d'une entrée d'azote. On porte au reflux, sous barbotage d'azote (3 litres/heure), 216,00 g (1,500 moles) d'acide octanoique et 1000 ml de tétrachlorure de carbone, avec une température de fluide caloporteur de 71°C et on additionne à cette température et à vitesse régulière, 103,9 ml d'acide chlorosulfonique (1,560 moles) en 1 heure, sous agitation constante, lOO t/mn. Après addition, on chauffe encore 4 heures dans les mêmes conditions, jusqu'à la fin du dégagement d'acide chlorhydrique. Après refroidissement cependant, aucune cristallisation ne peut être obtenue, ni en abaissant la température ni en ensemençant par quelques cristaux d'acide 2-sulfo décanoique, ni en combinant les deux techniques.
Au bout d'une semaine, on extrait finalement la solution organique par 1 litre d'eau distillée. La solution aqueuse noire obtenue n'étant aucunement décolorée par le permanganate, on passe à la neutralisation avec une mole de carbonate de sodium, additionnée petit à petit. La précipitation n'est pas spontanée et ne démarre lentement qu'avec quelques cristaux de monosel de sodium de l'acide 2-sulfodécanoique. Un précipité jaune extrêmement fin est obtenu qui est laborieusement filtré (quelques jours) sur fritté n°3, parfaitement blanchi par percolation statique plus que lavage par l'eau distillée (2 jours) puis filtré plus rapidement avec l'acétone pour être séché. On obtient 76,95 g de produit sec, puis par concentration des filtrats, de nouveau 16,87 g du même produit, ce qui au total ne représente que 37,68 % de rendement.
Les filtrats résiduels sont alors prudemment amenés par un excès de carbonate de sodium jusqu'à un pH =3. Le nouveau précipité une fois traité, on obtient 103,76 g d'un produit sec qui est également du monosel de sodium de l'acide 2-sulfo octanoique, tout à fait exempt de produit de neutralisation de type carboxylate. Le rendement final en monosel de sodium de l'acide 2-sulfo octanoique atteint alors 79,35 %.

REACTIFS OU PRODUITS	PURETE OU ASPECT	METHODES SPECTRALES ET ANALYTIQUES
Acide octanoique	% C_4-6/C_8/C_{10} : 1/98/1	Indice d'iode = 0,5
Acide chlorosulfonique	99%	
Brut de sulfonation	noir	Infrarouge
Mono Na 2-sulfooctanoate	100% blanc	Infrarouge, CLHP

Fig. 30 - Analyse du monosel de sodium de l'acide 2-sulfo octanoique.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEF

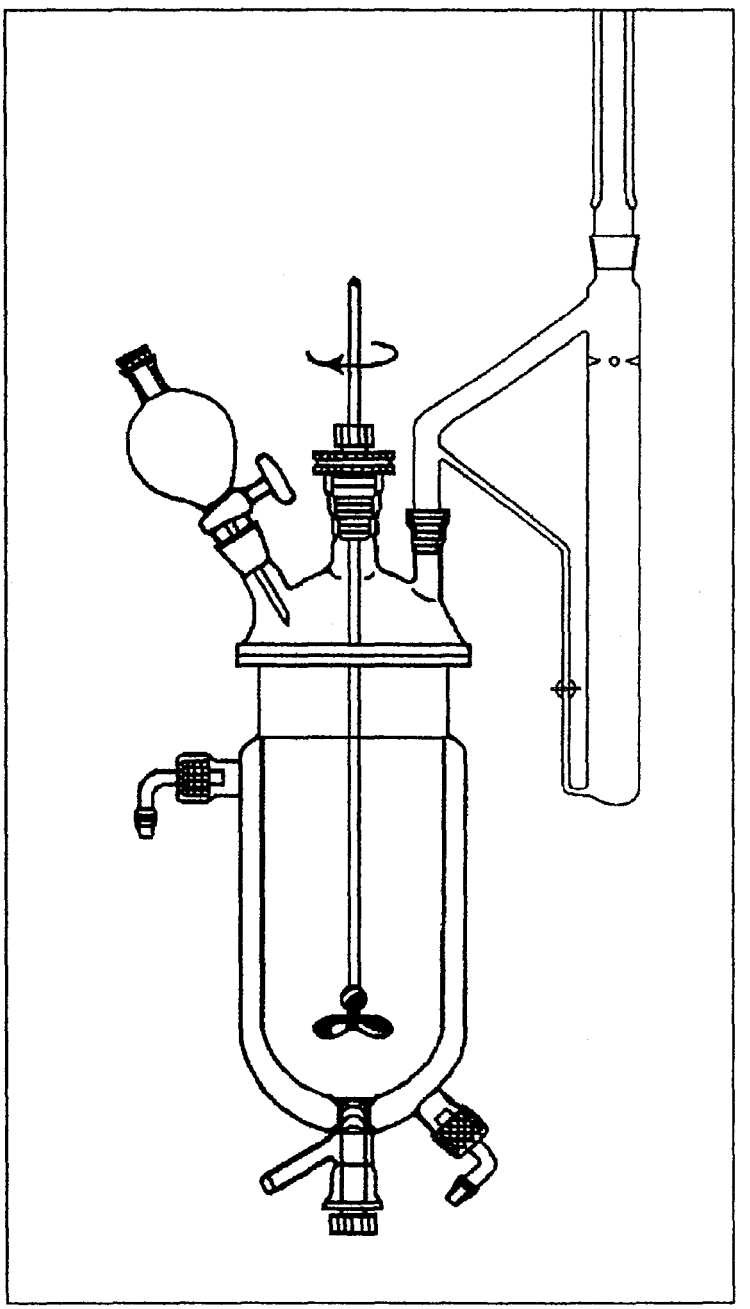
PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		100.0000	2.253	181975	BB
TOTALS:		100.0000		181975	

MULTIPLIER: 1.00000

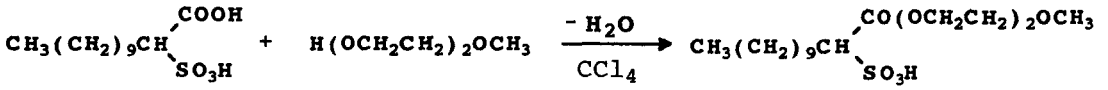
NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT EAU+0.20M H3PO4/CH3OH 28/72
DETECTION 225 NM
SEL DE NA D'ALPHASULFO C8 CONC. 0.015 M/L
INJECT. 10 MICROLITRES

B. ESTERIFICATIONS

Fig. 31 - Montage pour les estérifications.
(+ entrée d'azote non représentée)



ESTERIFICATION EXPLORATOIRE DE L'ACIDE 2-SULFODODECANOIQUE PAR LE 2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL : n°1



60,14 g d'acide 2-sulfododécanoique (0,2148 moles) conservé au dessicateur et 170 ml de tétrachlorure de carbone sont placés dans un tricol de 500 ml, équipé d'une entrée d'azote, d'une ampoule de coulée et d'un appareil genre "Dean-Stark" pour élimination azéotropique de l'eau d'estérification
Constatant que l'addition à température ambiante, de 25,83 g (0,2150 moles) de 2-(2-méthoxy éthoxy) éthanol, provoque une dissolution rapide de l'acide gras sulfoné, accompagnée d'un léger brunissement du milieu, on établit une couverture d'azote pendant que l'on porte au reflux. Un reflux vigoureux (140 ml/min.), suffit ensuite pour préserver 5 heures durant, du contact de l'air, durée pendant laquelle on sépare de l'eau d'estérification.

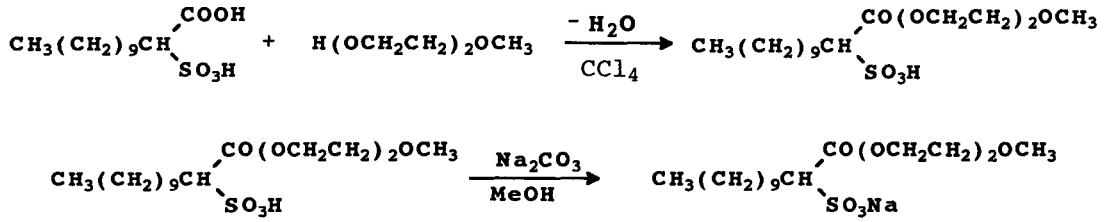
Après refroidissement sous azote, n'observant aucune précipitation, on évapore à sec et on dissout le produit brut dans 400 ml d'éthanol. Neutralisant à température ambiante par 8,6 g (0,215 moles) de soude dissoute dans 100 ml d'éthanol, on obtient -10°C, une précipitation d'un produit blanc, qui n'est pas l'ester salifié attendu mais le sel de sodium double de l'acide 2-sulfododécanoique, comme le confirmera le spectre infrarouge. Le rendement concernant ce produit d'hydrolyse s'établit à 7,63 %.

Malgré l'échec de cette première expérience d'isolation, il est à peu près établi que l'estérification en elle-même aurait bien opéré, preuve en serait la séparation d'eau observée. Coclusion : le traitement à la soude est à éviter.

REACTIFS OU PRODUITS	PURETE OU ASPECT	METHODES SPECTRALES ET ANALYTIQUES
Acide 2-sulfododécanoique	Blanc	
2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol	99% d_{20}=1,03	
Di Na 2-sulfododécanoate	Blanc	Infrarouge

ESTERIFICATION EXPLORATOIRE DE L'ACIDE 2-SULFO DODECANOIQUE PAR LE 2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL : n°2

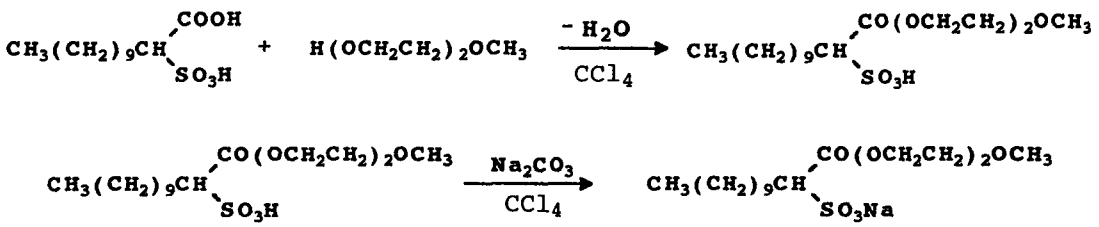
Même appareillage que l'esterification n°1, mais l'ester acide brut intermédiaire est identifié, isolé sous forme de pâte brute par élimination du tétrachlorure de carbone, puis neutralisé par le carbonate de sodium dans le méthanol :



29,23 g d'acide 2-sulfododécanoique (0,1042 moles) conservé au dessicateur, 12,54 g de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (0,1044 moles) et 100 ml de tétrachlorure de carbone sont portés au reflux, en atmosphère inerte d'azote, pendant 3 heures, avec élimination azéotropique de l'eau d'estérification. On concentre ensuite à l'évaporateur rotatif et on vérifie par infrarouge, que le produit formé correspond bien à de l'ester acide et non à un mélange des réactifs.
On reprend le produit par 90 ml de méthanol et on neutralise par 5,6 g (0,0528 moles) de carbonate de sodium. Après cessation du dégagement gazeux, toute tentative de filtration de l'excès de carbonate se heurte à des problèmes de colmatage des frittés : le responsable, un voile dans la solution, qui forme une sorte de savon ou de gomme insoluble. On procédera finalement par simple décantation. On concentrera non sans difficultés à l'évaporateur rotatif, un ester salifié brut qui se présente finalement comme une huile faiblement brunâtre et épaisse retenant fortement le méthanol : 43,55 g (103,4 % de rendement).

REACTIFS OU PRODUITS	PURETE OU ASPECT	METHODES SPECTRALES ET ANALYTIQUES
2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol	99% d_{20}=1,03	
Tétrachlorure de carbone	Séché sur $CaCl_2$	
Mono Na 2-Sulfo dodécanoate	Impureté insoluble	Infrarouge
Ester acide	Pâte brune si séchée	Infrarouge, RMN ^1H 60 Mhz
Ester salifié	Huile	RMN ^1H 60 Mhz

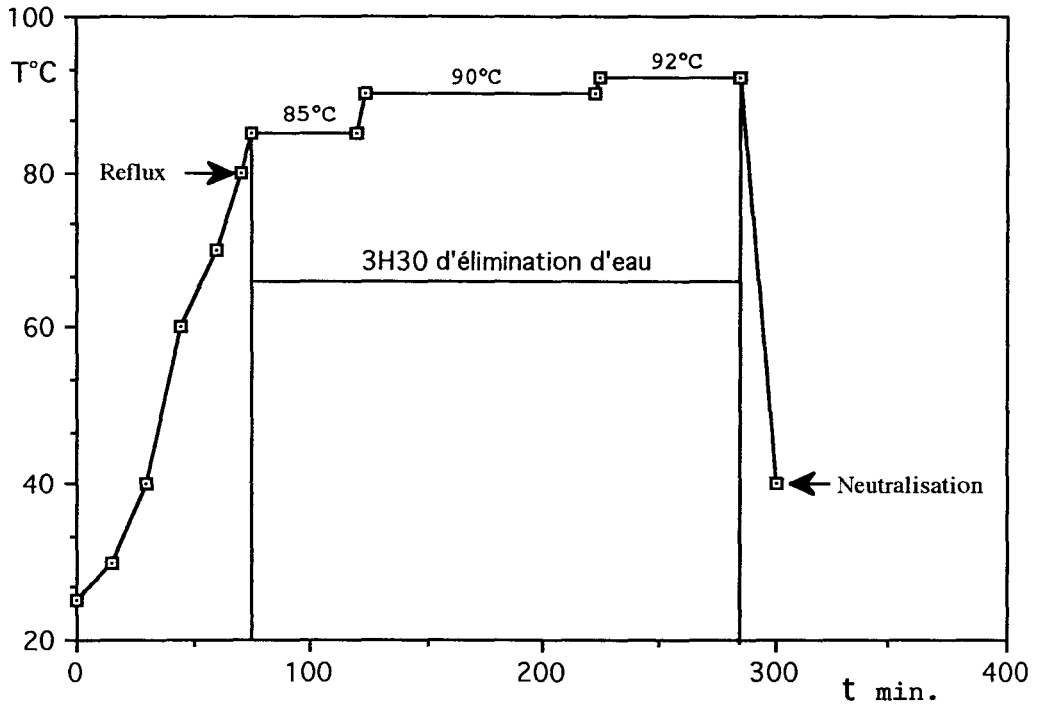
ESTERIFICATION EXPLORATOIRE DE L'ACIDE 2-SULFODODECANOIQUE PAR LE 2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL : méthode définitive



On utilise cette fois un réacteur thermostatique d'un litre de capacité, équipé d'une entrée d'azote, d'un système d'agitation tout téflon, d'une ampoule de coulée et de l'appareil pour élimination azéotropique désigné pour les solvants organiques plus denses que l'eau et surmonté d'un réfrigérant. La partie basse du circuit où séjourne le condensat est de plus, remplie de chlorure de calcium granulé anhydre (fig. 31).
135,74 g d'acide 2-sulfododécanoique (0,4842 moles) conservé au dessicateur, 58,17 g (0,4847 moles) de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol et 484 ml de tétrachlorure de carbone sont graduellement portés au reflux, sous atmosphère inerte d'azote et avec agitation : 60 t/min. Après 3 heures 30 d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification, on refroidit vers 40-45°C et on neutralise par 25,66g de carbonate de sodium bien tamisés (0,2421 moles) et avec une agitation énergique. On ajoute aucun solvant auxiliaire.
On élimine sur fritté n°3 et après repos complet, 2,03 g de monosel de sodium de l'acide 2-sulfododécanoique (Rdt : 0,67 %). La solution clarifiée est ensuite concentrée sous vide vers 45°C à l'évaporateur rotatif. Enfin après séchage à l'air libre jusqu'à masse constante, on obtient une cire faiblement colorée qui est l'ester désiré :195,89 g (Théorie : 195,62 g). Le taux d'estérification (CLHP) ressort à 95,7%.

REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfododécanoique	Sol. hygr. blanc	99%	CLHP
2-(2-Méthoxyéthoxy) éthanol	Liq. d20=1,03	99%	
Tétrachlorure de carbone	Séché/$CaCl_2$		
Ester salifié	Cire brunâtre	95,7%	Dosage, CLHP, RMN ^1H 400 Mhz

Fig. 32 - Profil de température du fluide caloporteur pour l'estérification de l'acide 2-sulfo dodécanoique par le 2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol.



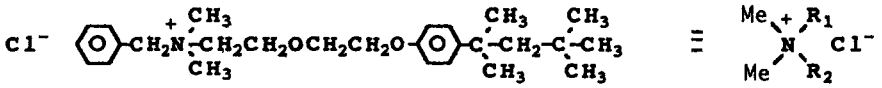
DOSAGE PAR APPARIEMENT D'IONS AVEC TRANSFERT DE PHASE.

BUT : On cherche à déterminer le rapport :

$$\% \text{ d'estérification} = \frac{n_{mol} \text{ ester salifié}}{n_{mol} \text{ ester salifié} + n_{mol} \text{ sels d'acide}} \times 100$$

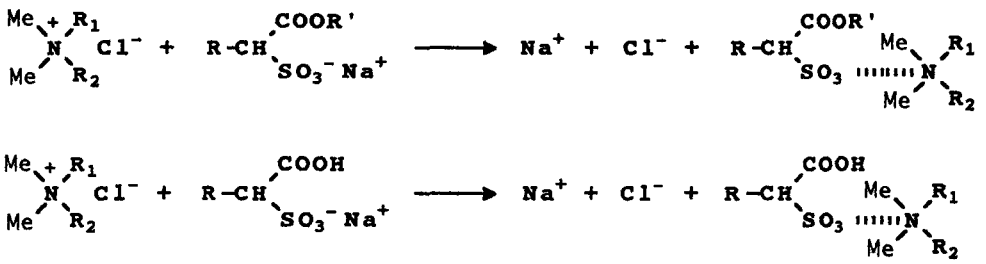
PRINCIPE :

On effectue le dosage à deux pH très différents, de la matière active anionique contenue dans l'ester, à l'aide d'un tensio-actif cationique : le chlorure de benzéthonium, qui va former des paires d'ions extractibles par le chloroforme :

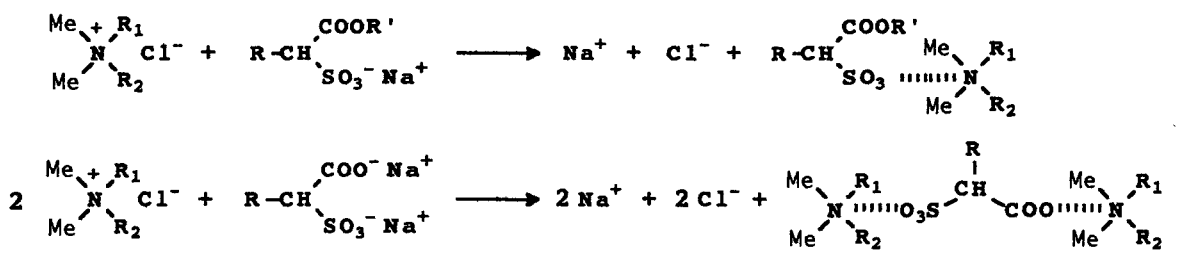


Chlorure de benzéthonium

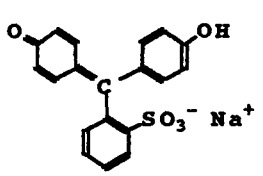
Suivant le pH auquel on opère, les espèces extraites seront différentes. Les fonctions carboxyliques peuvent très bien être ignorées si on se place à un pH suffisamment acide :



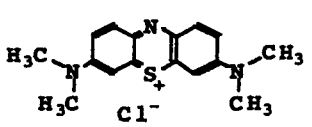
Alors qu'en milieu basique toutes les fonctions seront prises en compte :



Plutôt que de travailler par gravimétrie (évaporer les extraits serait trop long), on travaille par volumétrie en système biphasique avec des indicateurs de fin de dosage :



Rouge de phénol



Bleu de méthylène

MODE OPERATOIRE :

On prépare plusieurs solutions :
- Solution aqueuse de chlorure de benzéthonium à 0,004M/lit.
- 2 Tampons phosphates : 0,85 g H_3PO_4/100 ml d'eau, ajustés à la soude.

1er dosage :

On pèse 137,2 mg d'ester sec à analyser dans un erlen de 250 ml, on ajoute 25 ml de tampon pH=3, 100 ml de chloroforme et 2 gouttes maximum de bleu de méthylène en solution saturée. La coloration se rassemble initialement dans le chloroforme parce que le colorant qui est cationique, forme une paire d'ion avec un peu d'ester. On additionne à la burette la solution titrante de benzéthonium. La fin de dosage est signalée par le transfert de la coloration vers la phase aqueuse : en effet l'ester forme avec l'agent titrant une paire d'ion plus stable qu'avec le bleu de méthylène qui finit par être déplacé.
On note $V_{1\ éq.}$ = 84,90 ml.

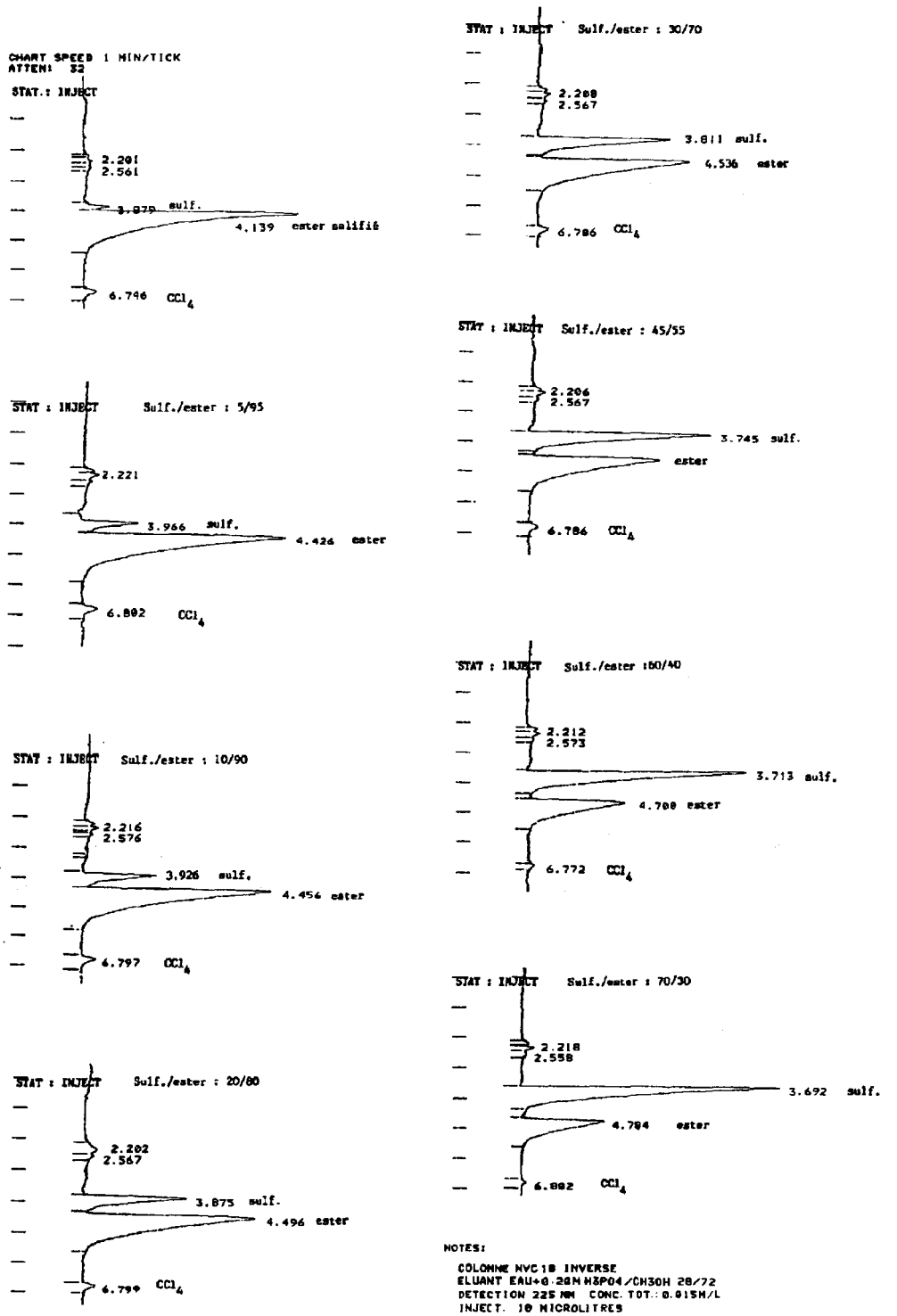
2 ème dosage :

On pèse 143,7 mg d'ester sec à analyser dans un erlen de 250 ml, on ajoute 25 ml de tampon pH=9, puis 100 ml de chloroforme et 2 gouttes de rouge de phénol en solution saturée. Le colorant, qui est un produit anionique, reste en phase aqueuse. On additionne à la burette, la solution titrante de benzéthonium. La première goutte d'agent titrant en excès donne avec l'indicateur une paire d'ion colorée stable, soluble dans la phase chloroformée. Le virage est assez difficile à percevoir
On note $V_{2\ éq}$ = 92,82 ml.

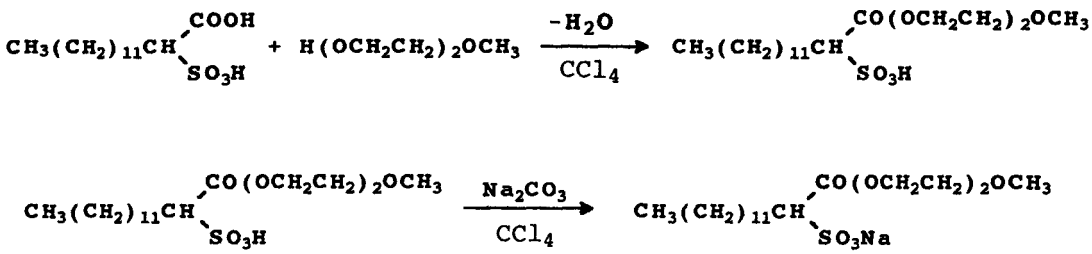
Calculs :
On ramène les valeurs des dosages à la même prise d'essai et compte tenu de la stœchiométrie des réactions on obtient :

$$\% \text{ d'estérification} = \frac{2\,V_2' - V_1'}{V_1'} \times 100 = 95,6$$

Fig. 33 - Chromatogrammes pour étalonnage CLHP (phase inverse C18, détect. 225 nm).



ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFOTETRADECANOIQUE PAR LE 2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL

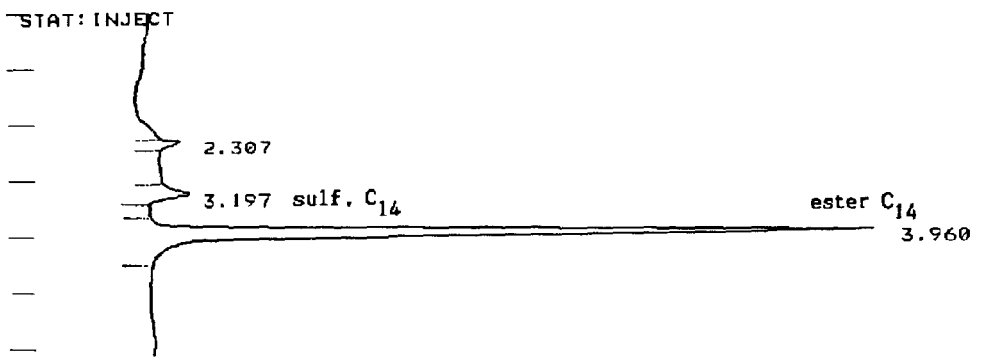


223,64 g d'acide 2-sulfotétradécanoique (0,7261 moles) conservé au dessicateur, 87,51 g de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (0,7292 moles) ainsi qu'un litre de tétrachlorure de carbone, sont graduellement portés au reflux, sous atmosphère inerte d'azote et avec agitation : 60 t/min., dans un réacteur thermostatique d'un litre, muni de l'appareil pour élimination azéotropique désigné pour les solvants organiques plus denses que l'eau et surmonté d'un réfrigérant. La partie basse du circuit où séjourne le condensat est de plus, remplie de chlorure de calcium granulé anhydre.
Le reflux débute sous débit d'azote puis se maintient ensuite seul avec une température de fluide caloporteur de 80°C, graduellement portée ensuite vers 95°C en fin d'estérification. Après 4 heures d'élimination azéotropique de l'eau, les analyses CLHP montrent que le taux d'ester se stabilise. On refroidit alors vers 40°C et on neutralise par 40 g de carbonate de sodium (0,377 moles) avec une agitation énergique et sans aucun solvant auxiliaire. On filtre sur fritté n°2, l'excès de carbonate accompagné d'un peu de monosel de sodium d'acide 2-sulfo tétradécanoique sur, puis les filtrats sont concentrés à l'évaporateur rotatif, sous vide vers 45°C. La cire obtenue, faiblement brunâtre, abandonnée à l'air libre, cristallise d'autant plus rapidement que l'on augmente la surface d'échange avec l'air. L'ester est obtenu sous forme d'une poudre blanche cristalline un peu mottante, qui en cas d'humidité excessive de l'air ambiant (>70%), se transforme progressivement en une pâte savonneuse blanchâtre. La transformation est réversible quoique longue au dessicateur même en présence de pentoxyde de phosphore. Le rendement en produit cristallisé sec atteint 306,52 g (la théorie donne 313,67 g) et le taux d'estérification atteint 94,7 % (CLHP).

REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfotétradécanoique	Sol. hygr.blanc	99%	CLHP
2-(2-Méthoxyéthoxy) éthanol	Liq. d20=1,03	99%	
Tétrachlorure de carbone	Séché/$CaCl_2$		
Ester salifié	Solide mottant	94,7%	CLHP

Fig. 34 - Analyse CLHP du 1-(2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy)carbonyl tridécane sulfonate de sodium

CHART SPEED 1.0 CM/MIN
ATTEN: 8 ZERO: 5% 1 MIN/TICK



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

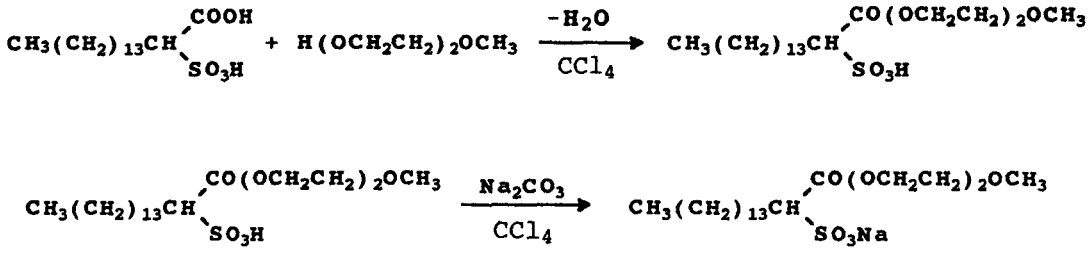
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEP

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		1.4959	2.307	1198	BB
2		5.2206	3.197	4181	VB
3		93.2834	3.960	74707	BB
TOTALS:		99.9999		80086	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH , 24/76
DETECTION 228 NM
METHYLDIGLYCOL SULFOMYRISTATE
INJECT. 10 MICROLITRES

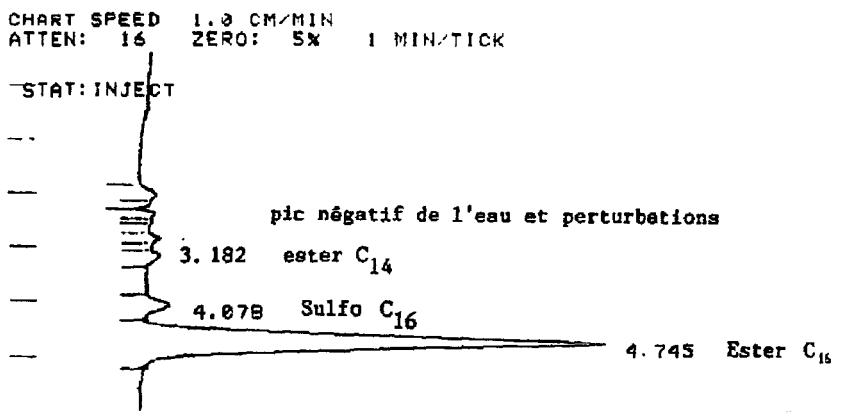
ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFOHEXADECANOIQUE PAR LE 2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL



181,23 g d'acide 2-sulfohexadécanoique (0,5394 moles) conservé au dessicateur, 64,81 g de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (0,5401 moles) et un litre de tétrachlorure de carbone, sont graduellement portés au reflux, sous atmosphère inerte d'azote et avec agitation, dans un réacteur thermostatique, muni de l'appareil pour élimination azéotropique (fig. 31) désigné pour les solvants organiques plus denses que l'eau et surmonté d'un réfrigérant. La partie basse du circuit où séjourne le condensat est de plus, remplie de chlorure de calcium granulé anhydre.
Après 5 heures d'élimination azéotropique de l'eau, suivie par analyse CLHP du taux d'ester, (la température finale du fluide caloporteur détermine approximativement le taux d'ester obtenu : 93% pour 92°C, 96% pour 95°C), on refroidit à 40°C et on neutralise avec 29 g de carbonate de sodium (0,2736 moles) avec une agitation énergique. On filtre après cessation du dégagement de CO_2, sur fritté n°2. Les filtrats sont concentrés à l'évaporateur rotatif, sous vide, à température modérée : 45°C et on obtient une cire faiblement brunâtre, qui, abandonnée à l'air libre cristallise en finissant de sécher. On peut accélérer à l'aide d'un peu d'ester déjà cristallisé, ou à défaut avec un ester homologue. L'ester est obtenu sous forme d'une poudre blanche cristalline qui s'agglomère seulement sous pression appréciable. Le produit est nettement moins hygroscopique que son homologue inférieur dérivé de l'acide 2-sulfotétradécanoique. Le rendement en produit cristallisé sec atteint 240,53 g (théorie : 248,12 g) avec un taux d'estérification de 96,3 % (par CLHP on repère très bien l'ester et le monosel de sodium de l'acide, ainsi que l'ester homologue en C_{14}).

REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfohexadécanoique	Solide blanc		
2-(2-Méthoxyéthoxy) éthanol	Liq. d20=1,03	99%	
Tétrachlorure de carbone	Séché/$CaCl_2$		
Ester salifié	Poudre blanche	96,3%	CLHP

Fig. 35- Analyse CLHP du 1-(2-(2'-Méthoxyéthoxy)éthoxy) carbonyl pentadécane sulfonate de sodium



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

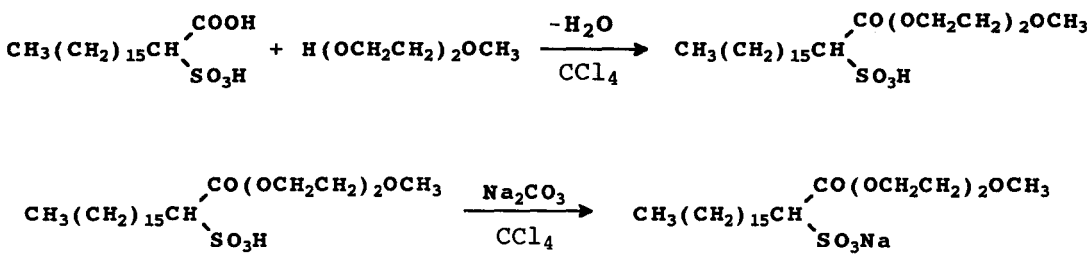
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID SULF. METHOD: STEPH

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		1.6141	2.055	2503	BV
2		1.3773	2.150	2136	VV
3		1.9706	2.385	3056	VV
4		0.3076	2.484	477	VV
5		0.9501	2.848	1473	VV
6		0.3495	3.007	542	VV
7		1.6236	3.182	2518	VV
8		0.0871	3.437	135	VB
9		3.3943	4.078	5264	BV
10		88.3258	4.745	136979	VB
TOTALS:		100.0000		155083	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT EAU+0.04M H3PO4/CH3OH 23/77
DETECTION 232 NM
ESTER MET.DIETHYLENE GLYC. SULFPALM.
INJECT. 10 MICROLITRES

ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFO OCTADECANOIQUE PAR LE 2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL



170,40 g d'acide 2-sulfooctadécanoique (0,6000 moles), 72,10 g de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (0,6008 moles) et 900 ml de tétrachlorure de carbone, sont graduellement portés au reflux, sous atmosphère inerte et avec agitation : 60 t/mn, dans un réacteur thermostatique d'un litre, muni d'un appareil d'élimination azéotropique de l'eau pour solvant organique dense, contenant du chlorure de calcium.
Après 5 heures d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification, les analyses CLHP montrent que le taux d'ester n'évolue plus. On refroidit à 40°C et on neutralise par 31,8 g de carbonate de sodium (0,300 moles). On agite vigoureusement, surtout compte tenu du fait que cette fois l'ester salifié comme le monosel de sodium de l'acide 2-sulfo octadécanoique sont peu solubles dans le milieu. On ne peut guère cette fois purifier l'ester par une filtration En conséquence, on évite d'utiliser un excès de carbonate de sodium à la neutralisation.
Le produit est récupéré en concentrant à l'évaporateur rotatif le milieu déjà hétérogène et on obtient un solide de couleur légèrement blanc-crème, que l'on pulvérise. Le rendement est donc quantitatif et le produit brut affiche tout de même un taux d'estérification de 93% d'après l'analyse CLHP.

REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfooctadécanoique	Solide blanc		CLHP
2-(2-Méthoxyéthoxy) éthanol	Liq. d20=1,03	99%	
Tétrachlorure de carbone	Séché/$CaCl_2$		
Ester salifié	Sol. blanc-crème	93%	CLHP

Fig. 36 - Profil de température de fluide caloporteur pour l'estérification de l'acide 2-sulfo octadécanoique par le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol

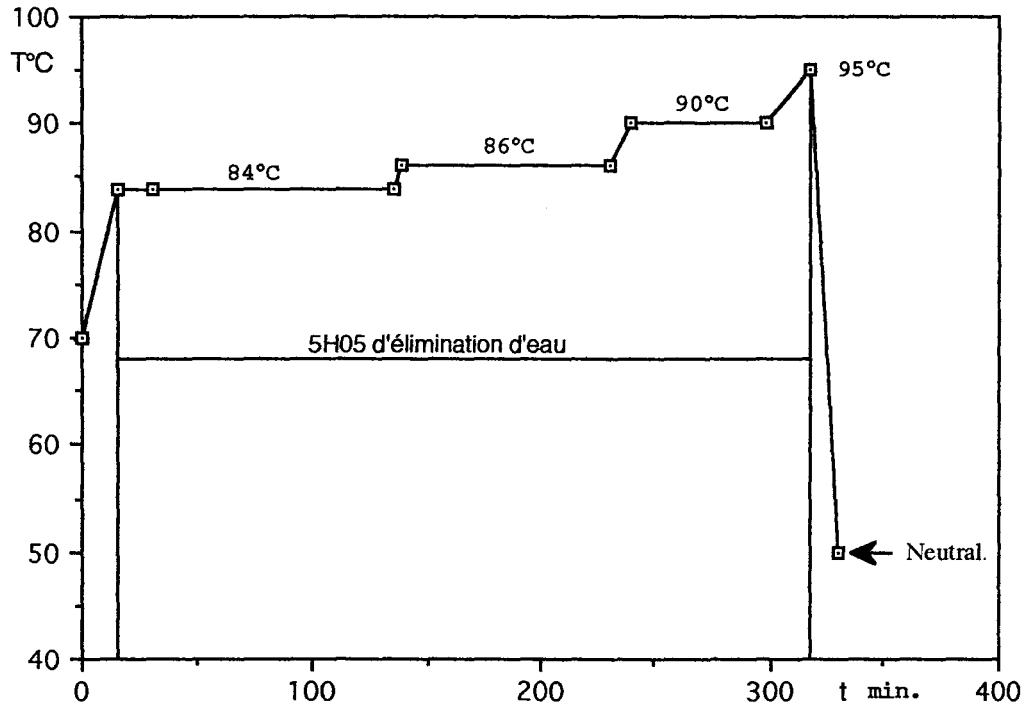
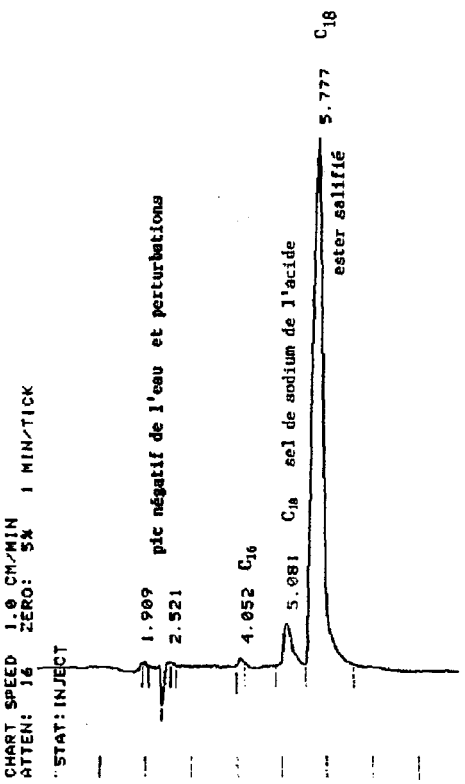


Fig. 37 - Analyse CLHP du 1-[2-(2'-Methoxyéthoxy)éthoxy] carbonyl heptadécane sulfonate de sodium



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

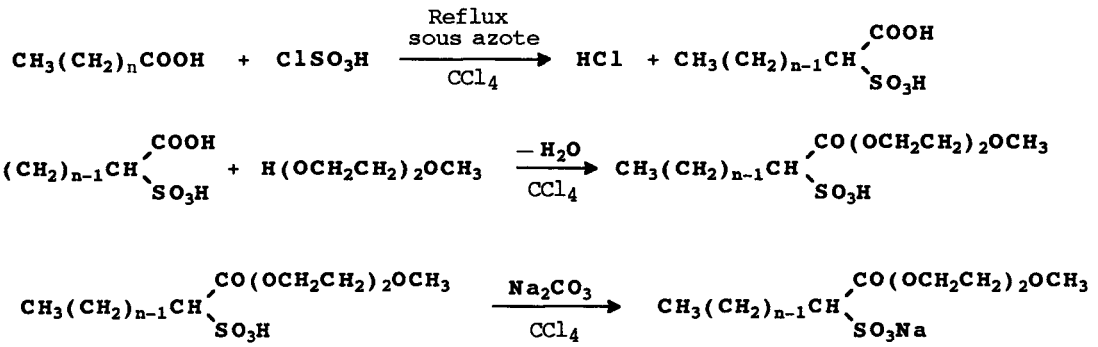
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF.

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS
1		0.0474	0.743	111
2		0.0666	0.763	156
3		0.8370	1.909	1962
4		1.6924	1.990	3967
5		0.5128	2.066	1202
6		0.5235	2.104	1227
7		1.2052	2.182	2825
8		2.3097	2.303	5414
9		2.1659	2.521	5077
10		0.9795	2.537	2296
11		0.1280	3.490	300
12		0.0870	3.508	204
13		0.0563	3.672	132
14		0.9386	4.052	2200
15		0.2777	4.140	651
16		0.2483	4.569	582
17		0.3417	4.731	801
18		6.1356	5.081	14382
19		81.2685	5.777	190495
20		0.1263	6.702	296
21		0.0520	7.000	122
TOTALS:		100.0000		234402

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT EAU+0.04M H3PO4/CH3OH 19/81
DETECTION 232 NM
ESTER C18 ALPHA SULFO CONC. 0.015M/L
INJECT. 10 MICROLITRES
Bruit important

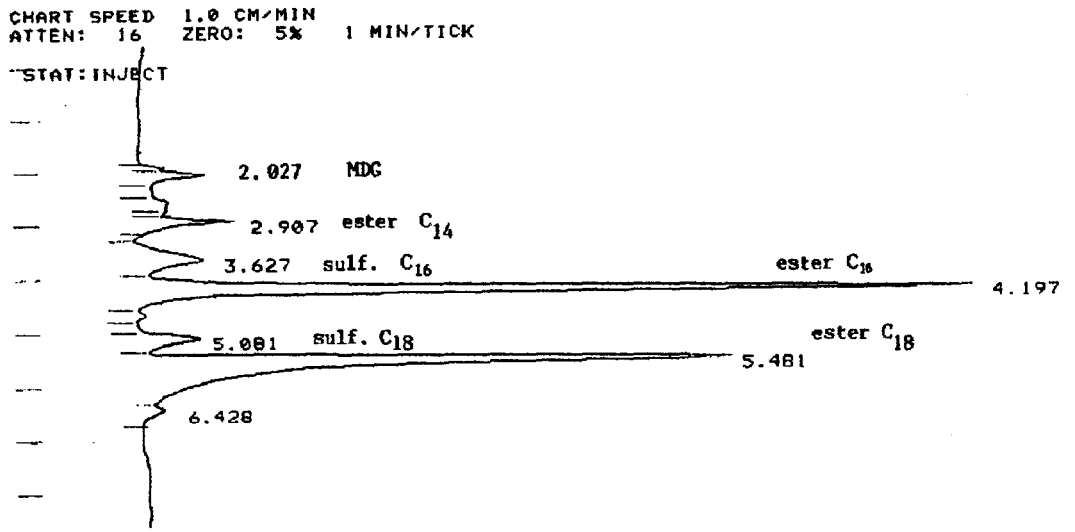
ESTERIFICATION DU PRODUIT DE SULFONATION D'UNE COUPE D'ACIDES GRAS SUPERIEURS C16/C18 PAR LE 2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL



198,68 g d'acide gras alpha sulfocarboxyliques (provenant d'une coupe $C_{12-14}/C_{16}/C_{18}$ %=3/49/48), 70,93 g de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (excès de 3 à 4 %) et 900 ml de tétrachlorure de carbone, sont graduellement portés au reflux, sous atmosphère inerte d'azote et avec agitation : 60 t/mn, dans un réacteur d'un litre, muni de l'appareil d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification.
Après 3 heures d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification, on refroidit à 45°C et on neutralise avec 33 g de carbonate de sodium (0,3113 moles) additionné par petites portions, avec une agitation énergique. On filtre après repos complet, l'excès de carbonate accompagné d'un peu de monosel de sodium des acides libres et on concentre les filtrats à l'évaporateur rotatif, sous vide vers 45°C. On obtient 279,31 g d'un savon mou de couleur crème, qui durcit suffisamment après une exposition prolongée du produit (une semaine) à l'air sec, pour être finalement pulvérisé. Le taux global d'estérification, difficile à apprécier en CLHP à cause du nombre de pics associés aux différents homologues, dépasse probablement les 91%.

REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Coupe d'acides sulfonés C_{16}/C_{18}	Solide blanc		CLHP
2-(2-Méthoxyéthoxy) éthanol	Liq. d_{20}=1,03		
Tétrachlorure de carbone	Séché/$CaCl_2$		
Ester salifié	Savon dur	91%	CLHP

Fig. 37 - Estérification d'une coupe d'acides alpha sulfocarboxyliques par le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

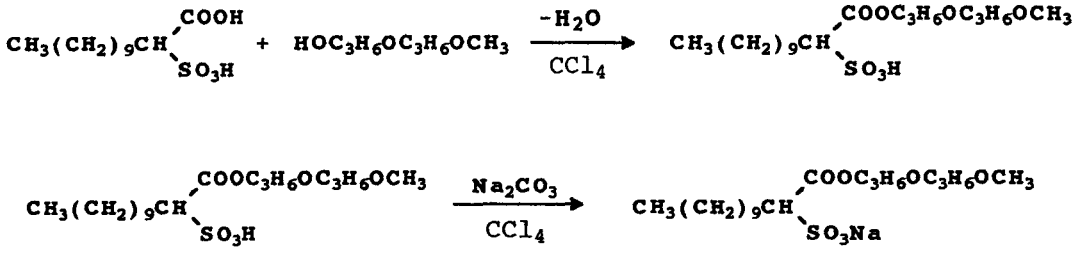
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF.

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		0.4853	1.897	1930	BV
2		2.0131	2.027	8006	VB
3		1.3307	2.561	5292	BV
4		0.8889	2.700	3535	VV
5		4.6576	2.907	18523	VV
6		0.2399	3.137	954	VV
7		4.4344	3.627	17635	VV
8		42.5976	4.197	169408	VV
9		0.2914	4.657	1159	T
10		3.6699	5.081	14595	VV
11		38.1639	5.481	151775	VV
12		1.2273	6.428	4881	VB
TOTALS:		100.0000		397693	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT EAU+0.04M H3PO4/CH3OH 20/80
DETECTION 225 NM
ESTER PRIS 4902 MDEGSNA 0.47G/100 ML

ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFODODECANOIQUE PAR L'ETHER MONOMETHYLIQUE DU DIPROPYLENE GLYCOL

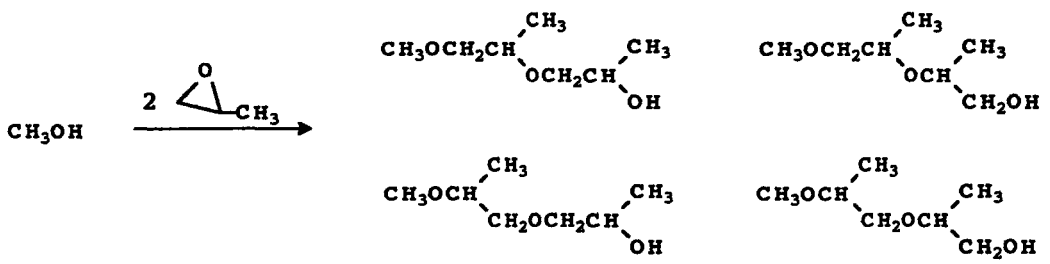


199,55 g d'acide 2-sulfododécanoique (0,7127 moles) conservé au dessicateur, 106,67 g d'éther monométhylique du dipropylène glycol (0,7207 moles) et 750 ml de tétrachlorure de carbone, sont graduellement portés au reflux sous atmosphère inerte d'azote et avec agitation 60 t/mn, dans un réacteur d'un litre, muni de l'appareil d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification, déjà décrit et contenant du chlorure de calcium anhydre.
Après 5 heures d'élimination de l'eau, les analyses CLHP montrant que le taux d'ester est stabilisé, on refroidit à 40°C et on neutralise avec 42 g de carbonate de sodium (0,3960 moles). On filtre ensuite sur fritté n°2 et par concentration des filtrats sous vide à l'évaporateur rotatif, on obtient l'ester sous forme d'une huile jaune. Abandonnée à l'air libre, cette huile ne subit pas de cristallisation mais devient seulement plus visqueuse. On obtient 309,48 g de produit (théorie : 307,89 g).
Cet état de l'ester que l'on retrouve chez tous les homologues est évidemment lié au mélange d'isomères. En CLHP, les conditions d'élution idéales pour le suivi réactionnel de l'estérification, sont trouvées pour une faible proportion d'eau dans la phase éluante, grâce à laquelle on distingue aisément l'acide non estérifié de l'ensemble des esters : dans le cas présent le taux d'estérification du produit neutralisé ressort à 94%. Avec des conditions d'élution plus performantes, par augmentation de la proportion d'eau dans l'éluant, on détaillera généralement la composition, avec un ester minoritaire, un massif de trois esters majoritaires et un résidu d'éther monométhylique du dipropylène glycol.

REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfododécanoique	Sol. hygr. blanc		CLHP
Méthyl Dipropylène glycol	Liq.		CPG
Tétrachlorure de carbone	Séché/$CaCl_2$		
Ester salifié	Huile visq.	94%	CLHP

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

L'éther monométhylique du dipropylène glycol est un mélange d'isomères, qui est obtenu industriellement par double condensation du 1,2-époxypropane sur le méthanol. On peut avoir jusqu'à quatre isomères structuraux, suivant le sens d'ouverture de l'époxyde :



Par chromatographie gaz sur colonne capillaire (support gréffé C_{18}), nous observons bien quatre isomères dont trois très majoritaires :

Fig. 38 - Chromatogramme (phase vapeur) de l'éther monométhylique du dipropylène glycol.

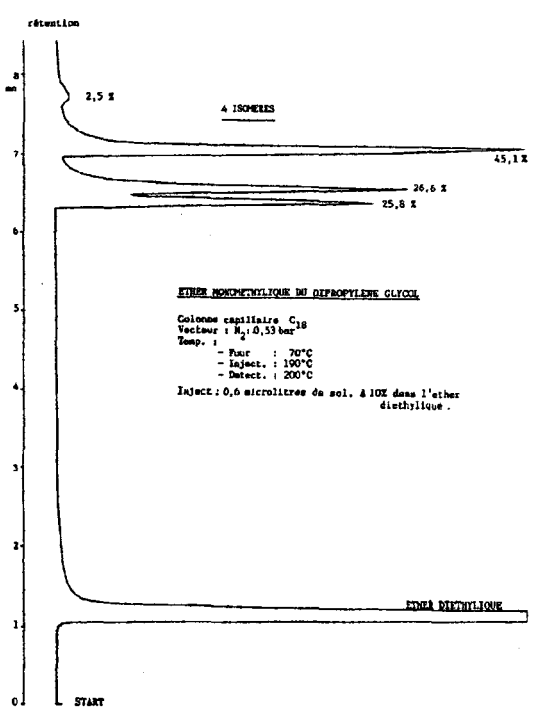
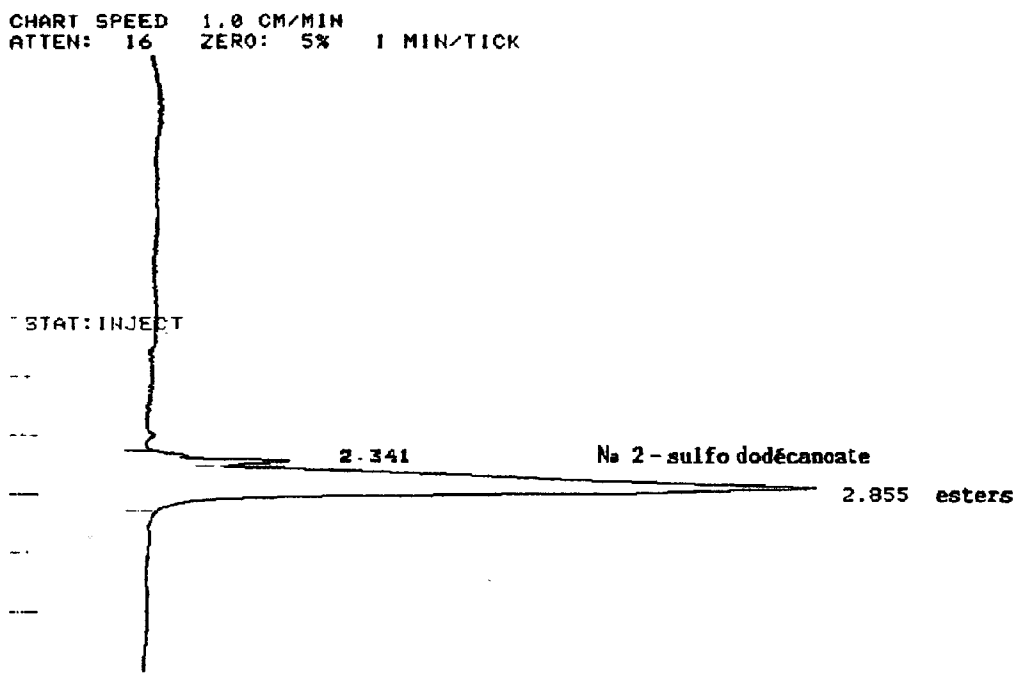


Fig. 39 - Conditions CLHP pour le suivi de l'estérification d'éther monométhylique du dipropylène glycol par l'acide 2-sulfo dodécanoique (produit salifié SP 122Me).



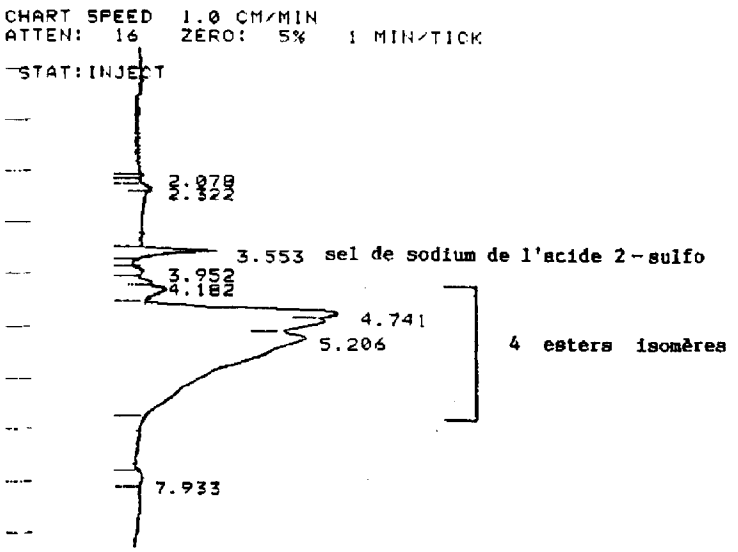
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEP

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		1.1803	2.341	2691	BV
2		6.0246	2.435	13736	VV
3		92.7951	2.855	211572	VB
TOTALS:		100.0000		227999	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT EAU+0.04M H3PO4/CH3OH 20/80
DETECTION 232 NM
ESTER DIPROPYLENE OXYDE C12
INJECT. 10 MICROLITRES

Fig. 40 - Analyse CLHP à la résolution maximale pour les esters de l'éther monométhylique du dipropylène glycol : SP 122Me.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

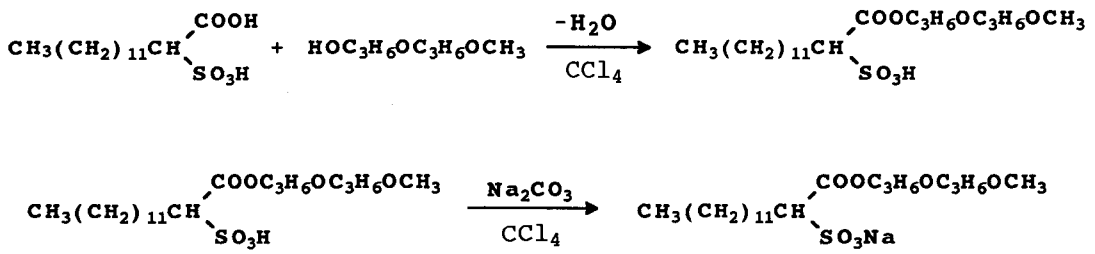
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEPH

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		0.0513	0.854	130	BB
2		0.1188	2.078	301	BB
3		0.2781	2.322	705	BV
4		0.0541	2.387	137	VB
5		3.5406	3.553	8974	BB
6		0.3926	3.952	995	BV
7		0.7409	4.182	1878	VV
8		2.6466	4.309	6708	VV
9		15.9587	4.741	40449	VV
10		18.2774	4.893	46326	VV
11		56.7795	5.206	143914	VV
12		0.2209	6.730	560	VV
13		0.1937	6.810	491	VV
14		0.0773	6.934	196	VV
15		0.0596	7.032	151	VB
16		0.5539	7.933	1404	BV
17		0.0560	8.092	142	VB
TOTALS:		100.0000		253461	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT EAU+0.04M H3PO4/CH3OH 29/71
DETECTION 232 NM
ESTER DIPROPYLENE OXYDE C12
INJECT. 10 MICROLITRES

ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFOTETRADECANOIQUE PAR L'ETHER MONOMETHYLIQUE DU DIPROPYLENE GLYCOL

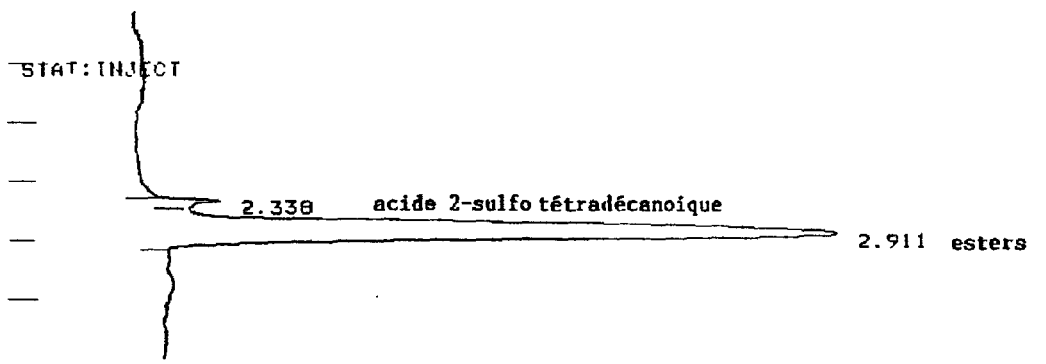


100,93 g d'acide 2-sulfotétradécanoique (0,3277 moles), 48,6 g d'éther mono méthylique du dipropylène glycol (0,3284 moles) et 900 ml de tétrachlorure de carbone, sont graduellement portés au reflux sous atmosphère inerte d'azote et avec agitation : 60 t/mn, dans un réacteur d'un litre, muni de l'appareil d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification déjà décrit et contenant du chlorure de calcium anhydre.
Après 3 heures 30 minutes d'estérification, on rajoute 0,85 g d'éther monométhylique du dipropylène glycol (Total : 0,3341 moles) et on poursuit le chauffage encore une heure, ce qui fait passer le taux d'estérification global (2 analyses CLHP) de 95,1 à 98,2 %.
On refroidit à 40°C et on neutralise avec 20 g de carbonate de sodium (0,1887 moles) avec une agitation vigoureuse, jusqu'à la fin de dégagement du CO_2. On filtre sur fritté n°2, et on obtient l'ester sous forme d'une huile mobile faiblement brunâtre par concentration des filtrats sous vide à l'évaporateur rotatif vers 45°C. Abandonné à l'air libre jusqu'à masse constante, le produit ne cristallise pas mais devient seulement plus visqueux. La masse se stabilise finalement à 151,36 g (Théorie : 150,74 g), le taux d'ester calculé sur la base de l'analyse CLHP atteint 97,7 % (CLHP à haute sélectivité, on observe le sel non estérifié de l'acide, un massif avec trois esters isomères ainsi qu'un résidu d'éther monométhylique du dipropylène glycol et une autre impureté mineure).

REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfotétradécanoique	Sol. hygr. blanc	99%	CLHP
Méthyl Dipropylène Glycol	Liq.		CPG
Tétrachlorure de carbone	Séché/CaCl2		
Ester salifié	Huile visq.	97,7%	CLHP

Fig. 41 - Estérification de l'éther monométhylique du dipropylène glycol par l'acide 2-sulfo tétratadécanoique.

CHART SPEED 1.0 CM/MIN
ATTEN: 8 ZERO: 5% 1 MIN/TICK



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

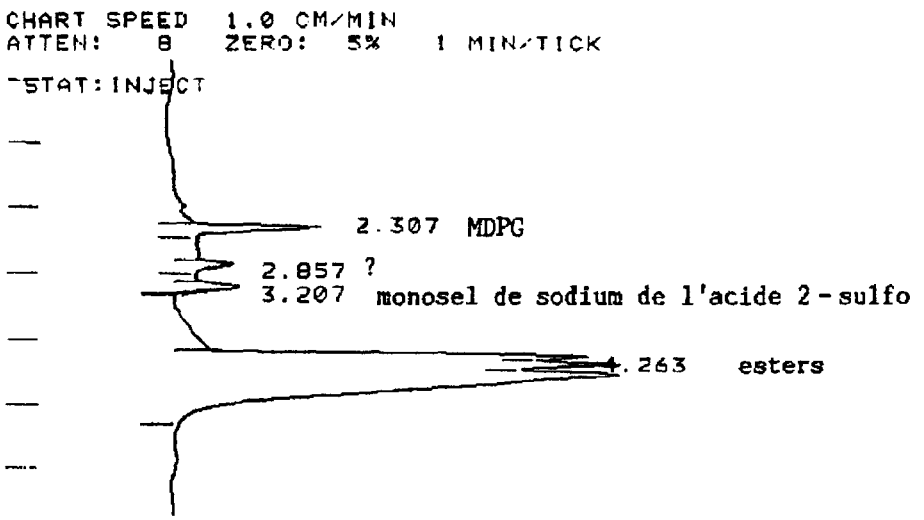
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEPH

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		1.7697	2.338	1764	BB
2		98.2303	2.911	97916	BB
TOTALS:		100.0000		99680	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0,04M H3PO4/CH3OH . 17/83
DETECTION : 232 NM
METHYLDIPROPYLENEGLYCOL SULFOMYRISTATE
INJECT. 10 MICROLITRES
+ 0,85 G MDPG + UNE HEURE DE REFLUX

Fig.42 - Analyse d'un ester de l'éther monométhylique du dirpopylène glycol SP 142Me.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEP1

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		3.8712	2.307	4079	BB
2		1.2661	2.857	1334	BB
3		2.1316	3.207	2246	BB
4		15.3188	4.263	16141	BV
5		21.8702	4.378	23044	VV
6		55.5421	4.537	58523	VB
TOTALS:		100.0000		105367	

MULTIPLIER: 1.00000

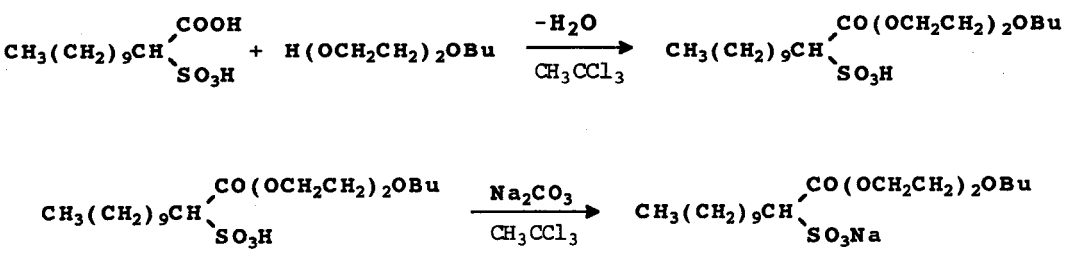
NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH , 22/78
DETECTION : 232 NM
METHYLDIPROPYLENEGLYCOL SULFOMYRISTATE
INJECT. 10 MICROLITRES

AUTRES ESTERIFICATIONS DE L'ETHER MONOMETHYLIQUE DU DIPROPYLENE GLYCOL

Tab. 29 - Esterification des acides 2-sulfo hexadécanoique et octadécanoique par l'éther monométhylique du dipropylène glycol (MDPG)

ESTERIFICATION	$RCH(SO_3H)COOH$ ---> $RCH(SO_3Na)COOC_3H_6OC_3H_6OCH_3$	
R = alkyle	$C_{14}H_{29}$	$C_{16}H_{33}$
Acide alpha sulfoné Masse g (M)	170,00 g (0,5059 M)	176,50 g (0,4849 M)
" M D P G " Masse g (Moles)	78,00 g (0,5270 M)	75,35 g (0,5091 M)
Solvant CCl4	7 0 0 ml	9 0 0 ml
Durée azéotr., T°C fluide	4 heures 80--->95°C	4 heures 80--->95°C
Na_2CO_3 neutral. Masse g (Moles)	30,00 g (0,2830 M)	30,00 g (0,2830 M)
Ester masse expérim (théor.)	245,29 g (246,88 g)	245,08 g (250,21 g)
Aspect %taux ester	Huile visqueuse 95,2%	Huile visqueuse 95,3%

ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFODODECANOIQUE PAR LE 2-(2-BUTOXYETHOXY)ETHANOL



93,45 g d'acide 2-sulfododécanoique (0,3337 moles) conservé au dessicateur, 55,67 g de 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol (0,3436 moles) et 700 ml de 1,1,1-trichloroéthane, sont graduellement portés au reflux sous atmosphère inerte d'azote, avec agitation : 60 t/mn, dans un réacteur thermostatique d'un litre, muni de l'appareil d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification déjà décrit, contenant du chlorure de calcium anhydre. Après 4 heures de reflux, où la température du fluide caloporteur est progressivement portée de 77 à 95°C, le taux d'estérification n'évolue plus. On refroidit à 40°C et on neutralise avec 20 g de carbonate de sodium (0,1887 moles) avec une agitation

énergique. On filtre sur fritté n°2 après cessation du dégagement de gaz carbonique puis, après concentration des filtrats à l'évaporateur rotatif, on obtient une cire, qui abandonnée à l'air libre, cristallise rapidement. L'ester sec est une poudre blanche faiblement mottante, affichant un taux d'esterification CLHP de 96,1 %. Le rendement massique en ester sec est important : 146,20 g (Théorie : 148,83 g).

REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfododécanoique	Sol. hygr. blanc	98,6%	CLHP
2-(2-Butoxyéthoxy)éthanol	Liq. d_{20}=0,95		
1,1,1-trichloroéthane	d_{20}=1,35		
Ester salifié	Poudre mott.	96,1%	CLHP

Fig. 43 - Profil de température du fluide caloporteur pour l'estérification du 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol par l'acide 2-sulfo tétradécanoique.

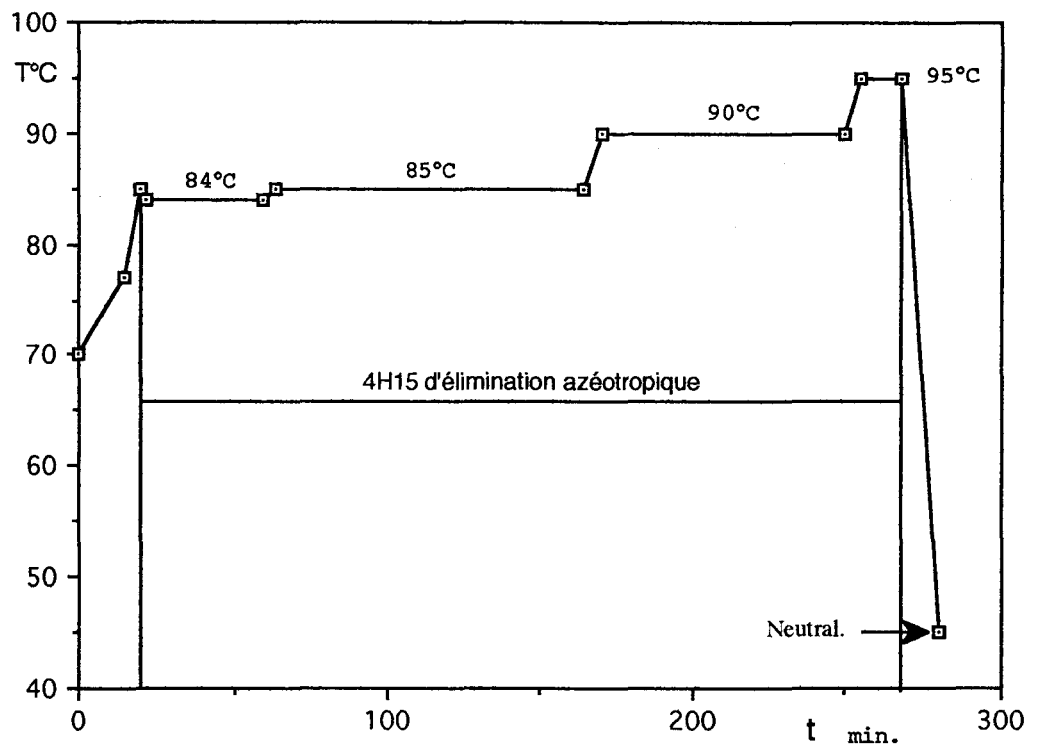
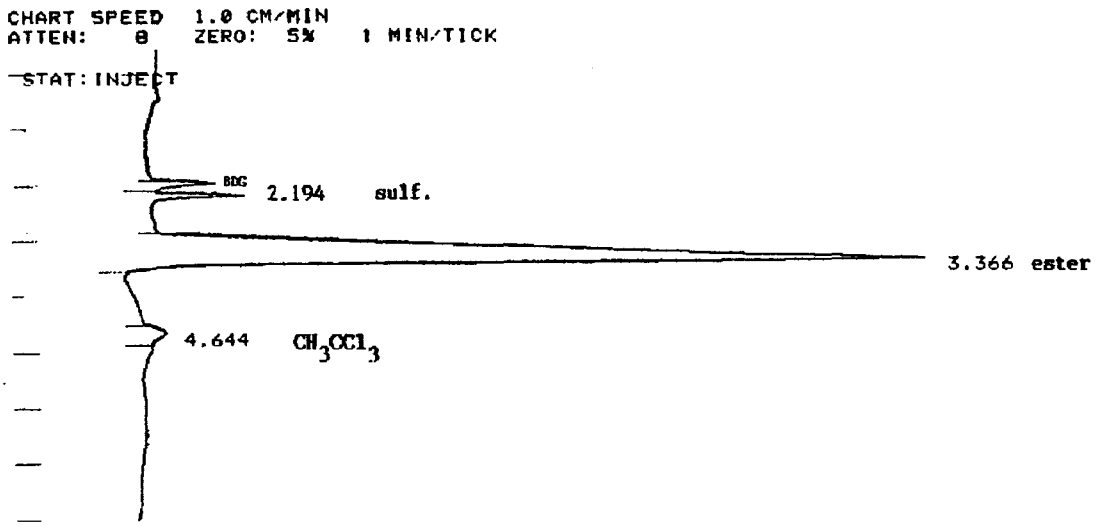


Fig. 44 - Analyse du 1-(2-(2'-Butoxyéthoxy)éthoxy)carbonyl undécane sulfonate de sodium.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS 14:18

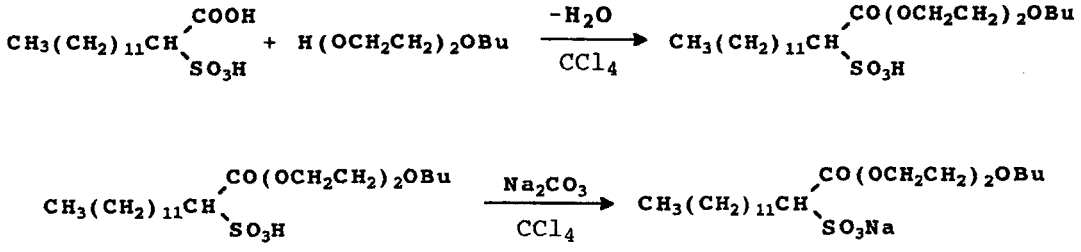
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEI

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		2.2272	1.971	2929	BV
2		3.6910	2.194	4854	VV
3		91.9701	3.366	120948	BB
4		2.1117	4.644	2777	BV
TOTALS:		100.0000		131508	

MULTIPLIER: 1.00000

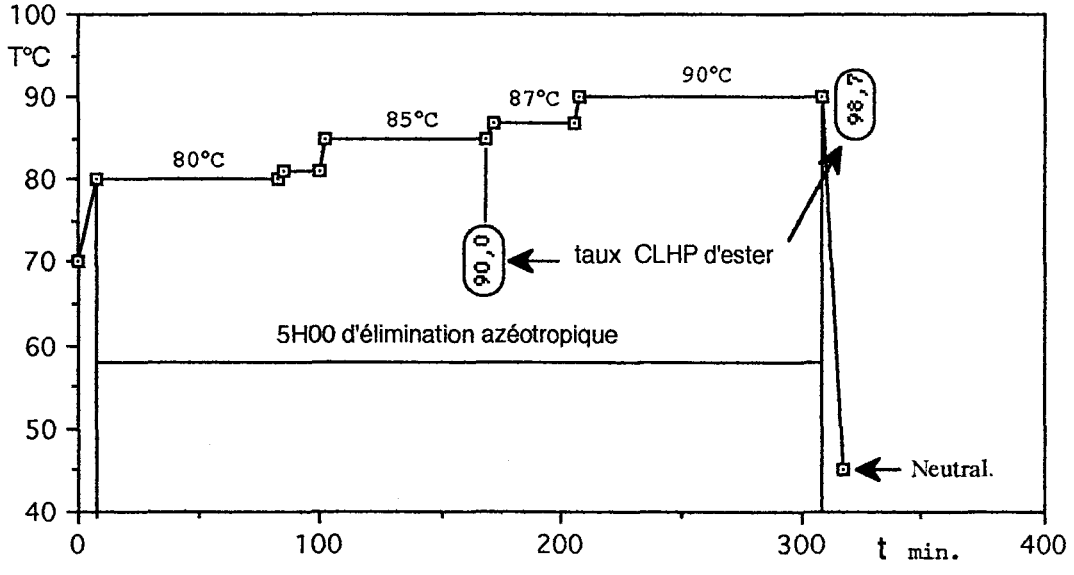
NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH , 26/74
DETECTION 232 NM
SULFOLAURATE DE BUTYLDIGLYCOL SALIFIE
INJECT. 10 MICROLITRES

ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFOTETRADECANOIQUE PAR LE 2-(2-BUTOXYETHOXY)ETHANOL



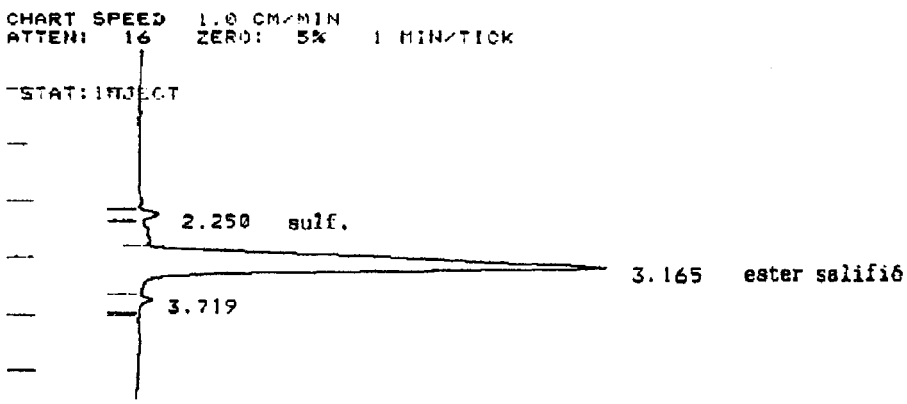
114,53 g d'acide 2-sulfotétradécanoique (0,3718 moles) conservé au dessicateur, 66,26 g de 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol (0,4090 moles) et 750 ml de tétrachlorure de carbone, sont graduellement portés au reflux sous atmosphère inerte d'azote, avec une agitation modérée de 60 t/mn, dans un réacteur thermostatique d'un litre muni de l'appareil d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification déjà décrit et contenant du chlorure de calcium anhydre. On suit l'augmentation du taux d'estérification au cours du temps par la technique CLHP déjà utilisée avec l'estérification du 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol.
Après refroidissement à 45°C, on neutralise avec 20 g (0,1887 moles) de carbonate de sodium (entièrement consommé), puis, on concentre sans filtration pour obtenir à l'évaporateur rotatif sous vide vers 45°C, une cire faiblement brunâtre. Par exposition à l'air libre, cette cire cristallise en une poudre blanche légèrement mottante. Le taux d'estérification est excellent : 98,6%, le rendement quantitatif : 181,64g (Théorie : 176,23 g).

Fig. 45 - Profil de température pour l'éstérification du 2-(2-Butoxy éthoxy) éthanol par l'acide 2-sulfo tétradécanoique.



REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfotétradécanoique	Sol. hygr. blanc		CLHP
2-(2-Butoxy éthoxy) éthanol	Liq. d=0,95		
Tétrachlorure de carbone	Séché/$CaCl_2$		
Ester salifié	Sol. mottant	98,6%	CLHP

Fig. 46 - Analyse CLHP du 1-(2-(2'-Butoxyéthoxy) éthoxy)carbonyl tridécane sulfonate de sodium.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEPH.

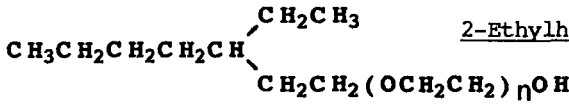
PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		1.3989	2.250	1668	BB
2		97.7021	3.165	116499	BV
3		0.8990	3.719	1072	T
TOTALS:		100.0000		119239	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NUC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH , 18/82
DETECTION 232 NM
ESTER BUTYLDIGLYCOL SULFOMYRISTIQUE SALIFIE
INJECT. 10 MICROLITRES

ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFO DODECANOIQUE PAR UN ETHOXYLAT STATISTIQUE DU 2-ETHYLHEXANOL

ANALYSE ET RECTIFICATION DE L'ETHOXYLAT

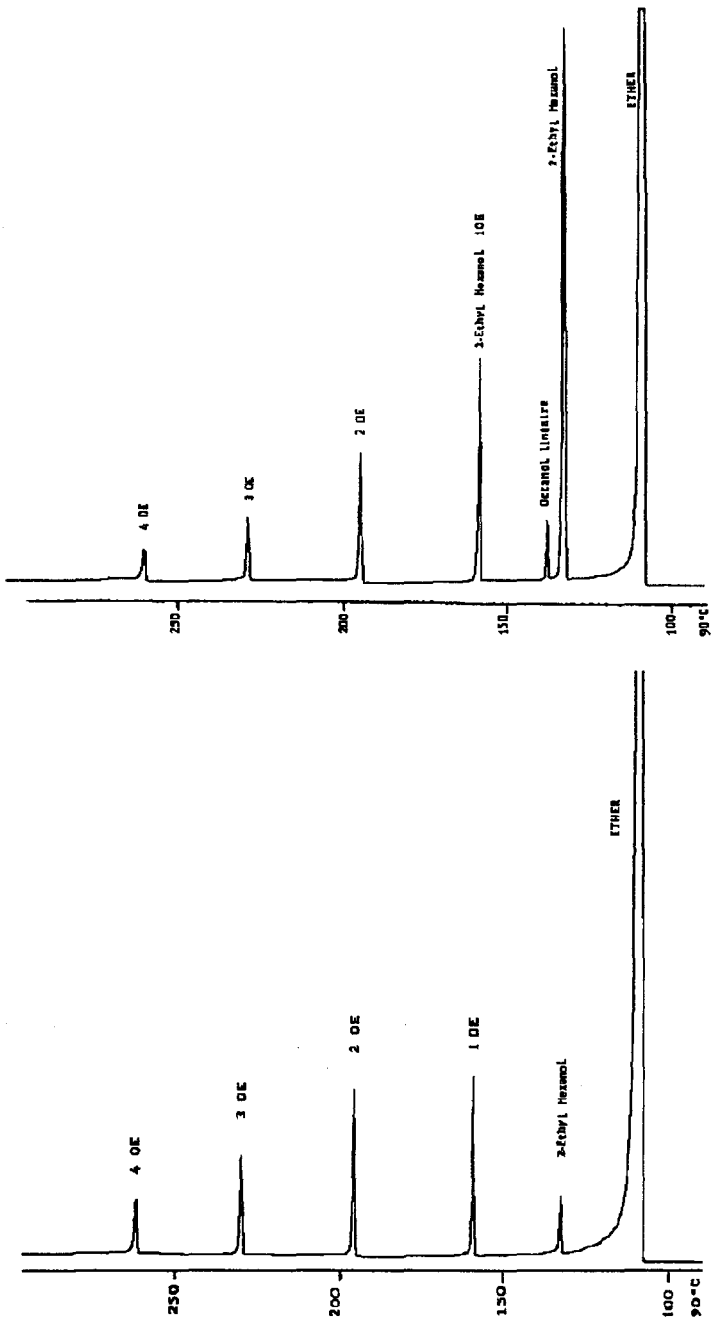


2-Ethylhexanol éthoxylé

Nous nous proposions d'utiliser pour l'estérification de l'acide 2-sulfo dodécanoique, un éthoxylat industriel du 2-éthylhexanol dont la répartition soit centrée approximativement sur **un nombre d'oxyde d'éthylène** (**nOE**) égal à deux, avec si possible une faible dispersion statistique, ceci pour rester dans une suite logique de structure, initiée avec les ethers monométhyliques de diéthylène glycol.
Dans la pratique toutefois, nous n'avons pas pu trouver exactement ce que nous recherchions et nous nous sommes résolu à rectifier sous vide, un intermédiaire industriel faiblement éthoxylé, encore passablement riche en 2-éthylhexanol libre et destiné habituellement à la sulfatation.
C'est enfin une technique de chromatographie gaz capillaire, une fois la programation de température mise au point, qui nous a permis de suivre et contrôler efficacement l'opération :

L'expérience montre qu'en effectuant une distillation sur un volume initial d'un demi-litre d'éthoxylat (420 g) vers 100°C/10 mm Hg, donc avec un matériel relativement simple, et en analysant par tranche d'une demi-heure, on ne risque guère d'entrainer dans les têtes de distillation d'autres composés que l'alcool non éthoxylé et, éventuellement de l'eau, ce qui ne pourra nuire en fait à l'estérification bien au contraire.
Les chromatogrammes respectifs a) b) et c) présentés plus loin sont relatifs respectivement à l'éthoxylat initial et au résidu après une durée cumulée d'une, puis de deux heures. Au bout de ce temps, la distillation était d'ailleurs définitivement stoppée alors que le résidu tendait à brunir légèrement. On note également la masse totale de distillat : 110,68 g, celle du résidu : 265,73 g.
Les chromatogrammes suivants d) et e) relatifs respectivement au distillat et au résidu ont été spécialement poussés pour servir au calcul du nombre moyen (**nOE**) d'oxyde d'éthylène : on trouve :

Fig. 47 - Analyse CPV avant et après rectification



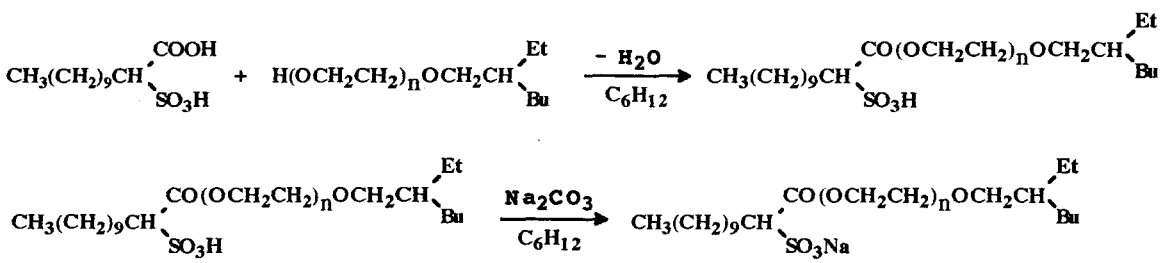
CHROMATOGRAPHE GAZ GIRDEL modèle série 30 équipé d'une colonne capillaire : OV1

Tab. 30 - Rectification du 2-éthylhexanol éthoxylé.

DISTILLAT			RECTIFIE		
nOE	%masse	%moles	nOE	%masse	%moles
0	83,07	85,90	0	4,57	8,01
0*	4,47	4,62	0	-	-
1	11,50	8,89	1	21,96	28,74
2	0,96	0,59	2	28,82	30,11
3	-	-	3	16,74	14,55
4	-	-	4	12,07	8,98
5	-	-	5	8,24	5,36
6	-	-	6	5,21	3,01
7	-	-	7	2,38	1,24
$\overline{nOE}$ = 0,10			$\overline{nOE}$ = 2,22		

* Isomère : 1-octanol (également détecté dans l'éthoxylat initial).

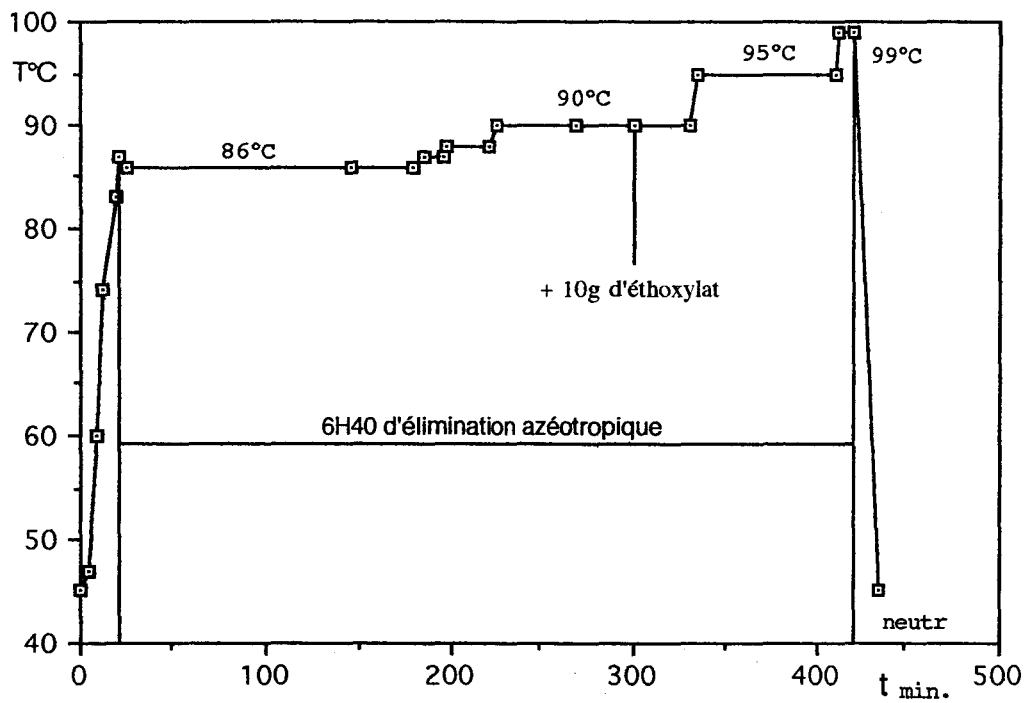
ESTERIFICATION



91,60 g de l'éthoxylat rectifié précédant (0,393 équivalents alcool), 110,00 g d'acide 2-sulfododécanoique (0,393 moles) conservé au dessicateur et 700 ml de cyclohexane sont graduellement portés au reflux sous atmosphère inerte d'azote, avec une agitation de 60 t/mn , dans un réacteur thermostatique d'un litre. On utilise pour l'élimination azéotropique de l'eau d'estérification, un appareil de "Dean Stark" classique pour solvants organiques moins denses que l'eau.
Le suivi de la réaction par analyse CLHP est délicat quoique possible à cause de la multiplicité des constituants : l'identification de l'acide non estérifié pose parfois des problèmes, le pic peut être noyé dans la fin du massif des esters plus polaires que lui (nOE>3), alors que les esters homologues avec nOE=0,1,2,3 sont très considérablement mieux retenus et partiellement séparés, particulièrement lorsqu'on augmente la proportion d'eau dans la phase éluante. Finalement, on suit presque aussi bien l'avancement de l'estérification par la quantité d'eau éliminée. Ainsi, après 5 heures 40 minutes de reflux , il ne se sépare plus d'eau d'estérification. On ajoute alors 10 g d'éthoxylat

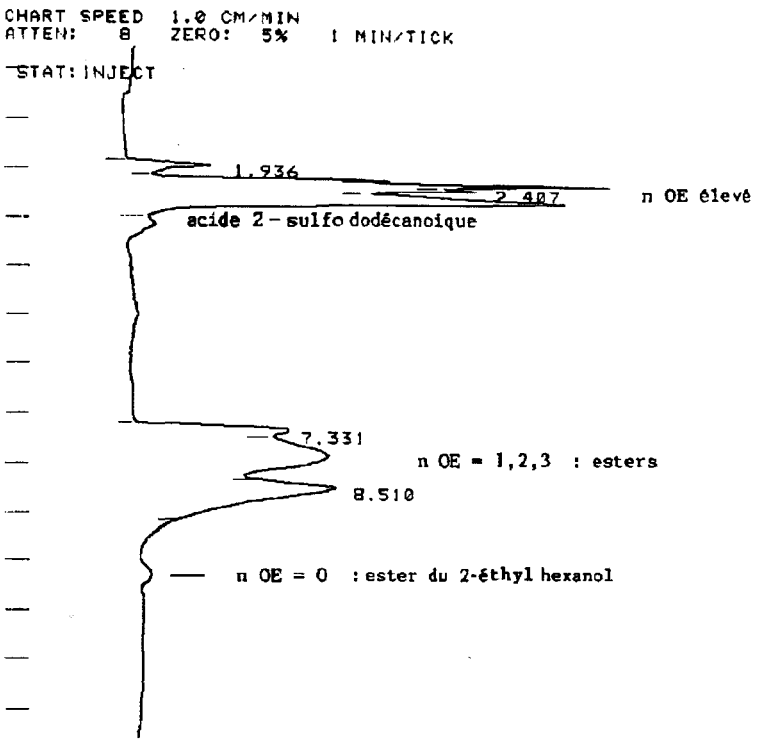
supplémentaire pour plus de sureté (Total éthoxylat : 101,60 g : soit un excès de 10,9 %). On chauffe encore deux heures, en augmentant encore la température du fluide caloporteur (voir profil de température), puis on refroidit à 45°C pour neutraliser avec 30 g de carbonate de sodium (0,2830 moles). Finalement après filtration, et concentration sous vide à l'évaporateur rotatif, on obtient une huile rouge qui devient visqueuse à l'air libre : masse finale de produit : 214,10 g . (analyse la plus efficace de cet ester, voir la spectrométrie de masse FAB).

Fig. 48 - Température de fluide caloporteur, estérification du 2-Ethylhexanol éthoxylé.



REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfododécanoique	Sol. hygr. blanc	98,6%	CLHP
2-Ethylhexanol éthoxylé rectifié	Liq. brun clair	nOE=2,22	CPG capillaire
Cyclohexane	Séché/$CaCl_2$		-
Ester acide			5 analyses CLHP
Ester salifié	Huile visq.	97,7%	2 analyses CLHP (1 présentée) spectrométrie de masse FAB

Fig. 49 - Analyse de l'ester de 2-Ethylhexannol éthoxylé.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

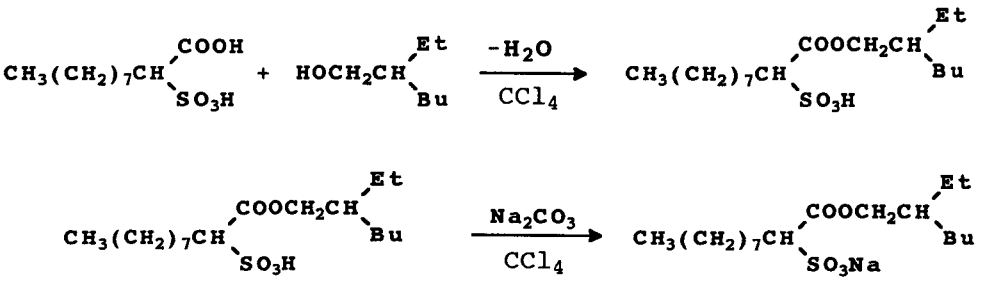
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEPH

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		4.3865	1.936	6023	BV
2		7.6915	2.232	10561	VV
3		16.7405	2.320	22986	VV
4		13.0764	2.407	17955	VV
5		36.5958	2.684	50249	VB
6		4.3865	7.331	6023	BB
7		17.1228	8.510	23511	BB
TOTALS:		100.0000		137308	

MULTIPLIER: 1.00000

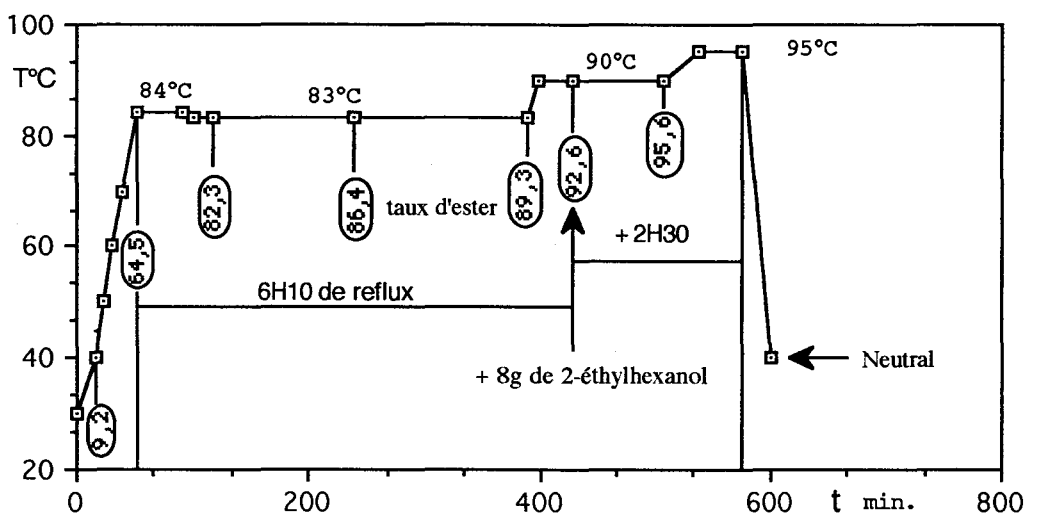
NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH , 27/73
DETECTION 232 NM
SULFOLAURATE D ETHYL2HEXANOL ETHOXYLE
INJECT. 10 MICROLITRES
FINAL

ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFODECANOIQUE PAR LE 2-ETHYLHEXANOL



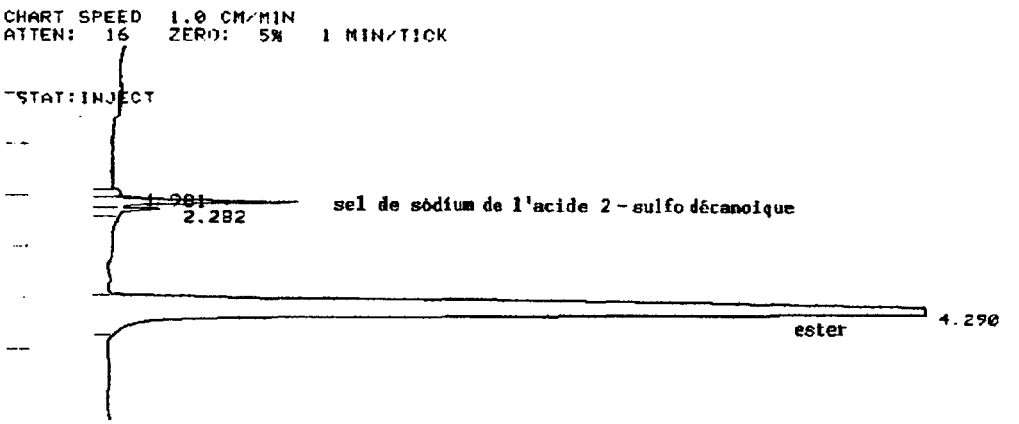
229,64 g d'acide 2-sulfododécanoique (0,9113 moles) conservé au dessicateur, 130,53 g de 2-éthylhexanol (1,0041 moles) et 900 ml de tétrachlorure de carbone, sont graduellement portés au reflux sous atmosphère inerte d'azote et avec agitation 60 t/mn, dans un réacteur d'un litre, muni de l'appareil d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification, déjà décrit et contenant du chlorure de calcium anhydre. Le suivi du taux d'esterification par CLHP au cours du temps révélant une stagnation vers 92% après 6 heures 10 minutes de reflux, on ajoute 8 g de 2-éthylhexanol (ce qui porte l'excès d'alcool à 17% environ) et on poursuit le chauffage (fig. 50).
Après refroidissement, on neutralise avec 55 g de carbonate de sodium (0,5189 moles), on filtre sur fritté n°2 un peu de carbonate, puis on concentre les filtrats à l'évaporateur rotatif sous vide vers 50°C, jusqu'à obtenir un sirop transparent et incolore, qui, étalé sur une grande surface à l'air libre, donne une gomme également translucide, particulièrement caoutchoutique et résistante. Ce produit affiche un taux d'ester élevé 96,0% (CLHP) et le rendement est quasi quantitatif : 346,43 g (Théorie : 351,76 g).

Fig. 50 - Profil de température du fluide caloporteur et taux d'ester.



REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfodécanoique	Sd. hygr. blanc	99%	CLHP
2-Ethylhexanol	Liq. d=0,83	99%	Prolabo
Tétrachlorure de carbone	Séché/$CaCl_2$		
Ester salifié	Sol. caoutch.	96,0%	CLHP

Fig. 51 - Analyse CLHP du 1-(2-Ethylhexyl) carbonyl nonane sulfonate de sodium.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

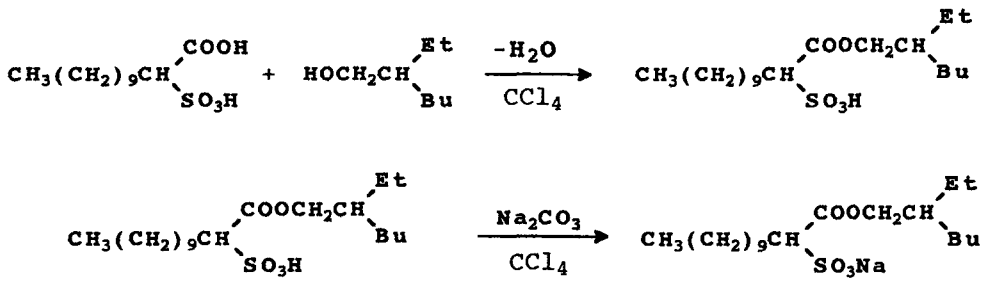
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEP1

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		0.3577	1.981	1225	BV
2		3.9953	2.129	13683	VV
3		0.8982	2.282	3076	VB
4		94.7489	4.290	324497	BB
TOTALS:		100.0000		342481	

MULTIPLIER: 1.00000

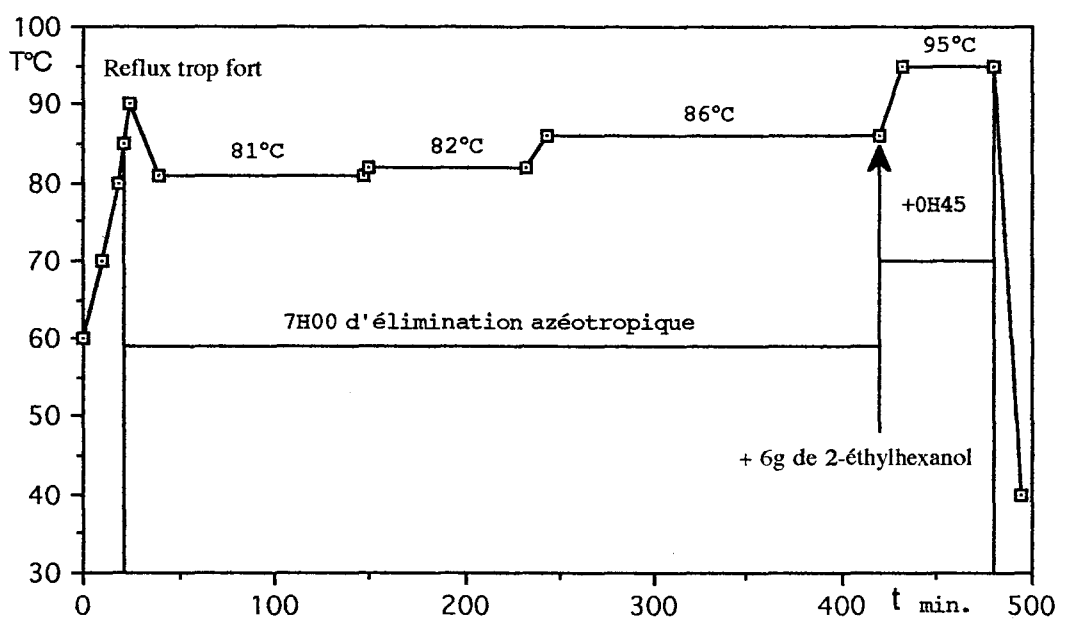
NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0,04M H_3PO_4 / CH_3OH : 20/80
DETECTION 232 NM
SULFOCAPRATE D ETHYL2HEXYL SALIFIE
INJECTION 10 MICROLITRES

ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFODODECANOIQUE PAR LE 2-ETHYLHEXANOL



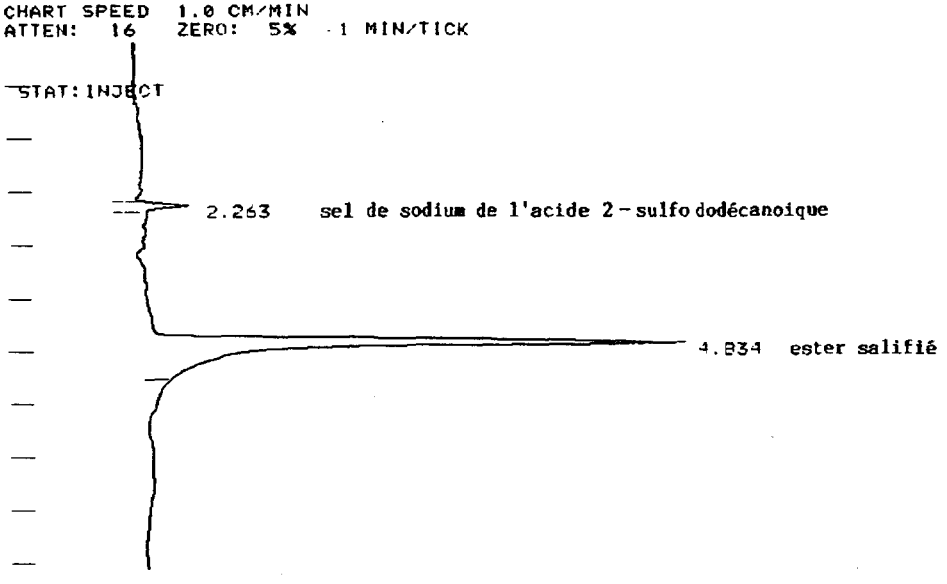
215,57 g d'acide 2-sulfododécanoique (0,7699 moles) conservé au dessicateur, 110,00 g de 2-éthylhexanol (0,8461 moles) et 900 ml de tétrachlorure de carbone, sont portés au reflux sous atmosphère inerte d'azote avec une agitation modérée de 60 t/mn, dans un réacteur thermostatique d'un litre, muni de l'appareil d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification contenant du chlorure de calcium anhydre. La réaction d'estérification est laborieuse : on atteint seulement 93,4 % d'estérification au bout de 7 heures de reflux. On rajoute alors 6,00 g de 2-éthylhexanol (total : 0,8923 moles) et on poursuit le reflux pendant encore une heure. On neutralise après refroidissement avec 45 g de carbonate de sodium (0,4245 moles) et on filtre après cessation du dégagement gazeux. On concentre vers 50°C à l'évaporateur rotatif, puis, on épand à l'air libre, sur une surface propre et lisse d'environ 1 m^2, sous forme d'un film de 3 mm d'épaisseur. On obtient alors l'ester sec, sous forme de copeaux gommeux transparents très caoutchouteux : 325,37 g (Théorie : 318,74 g) et le taux d'estérification atteint 96,4 %.

Fig. 52 - Profil de température pour l'estérification de l'acide 2-sulfo dodécanoique.



REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfododécanoique	Sd. hygr. blanc	99%	CLHP
2-Ethylhexanol	Liq. d=0,83	99%	Prolabo
Tétrachlorure de carbone	Séché/$CaCl_2$		
Ester dodécylique salifié	Sol. caoutch.	96,4%	

Fig. 52 - Analyse du 1-(2-Ethylhexyl)carbonyl undécane sulfonate de sodium.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STE!

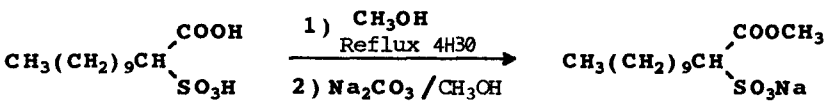
PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		3.5466	2.263	4073	BB
2		96.4534	4.834	110768	BB
TOTALS:		100.0000		114841	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT: EAU+0.04M H3PO4/CH3OH , 18/82
DETECTION 232 NM
SULFOLAURATE D'ETHYL 2 HEXANOL SALIFIE
INJECT. 10 MICROLITRES

ESTERIFICATIONS DES ACIDES ALPHA SULFOCARBOXYLIQUES PAR LE METHANOL

Le mode opératoire détaillé de l'estérification de l'acide 2-sulfo dodécanoique sert d'illustration pour tous les homologues supérieurs :



160,91 g d'acide 2-sulfododécanoique (0,5746 moles) conservé au dessicateur sont placés avec 400 ml de méthanol, dans un réacteur thermostatique d'un litre, sous atmosphère inerte d'azote et avec une agitation modérée de 60 t/mn. La dissolution, presque instantanée, ne s'accompagne d'aucun brunissement du milieu contrairement à ce que l'on observait avec les éthers de glycols. Le large excès d'alcool qui sert également de solvant, est censé compenser l'absence d'azéotrope Après 4 heures 30 minutes d'un simple reflux (température de fluide caloporteur : 72°C) pendant lequel on ne notera aucun changement de coloration, on refroidit à 40°C et on neutralise avec 30,8 g de carbonate de sodium (0,2906 moles). La filtration, très aisée, donne une solution jaune citron, qui concentrée à l'évaporateur rotatif sous vide vers 40°C, donnera d'abord un sirop, lequel abandonné à l'air libre cristallise très rapidement. L'ester est finalement obtenu sous forme d'une poudre blanche très légère et sternutatoire, fondant en capillaire à 138°C. Le taux d'estérification mesuré par CLHP, très élevé, est supérieur à 97,9 %, le rendement quantitatif : 183,75 g (Théorie : 181,57 g).

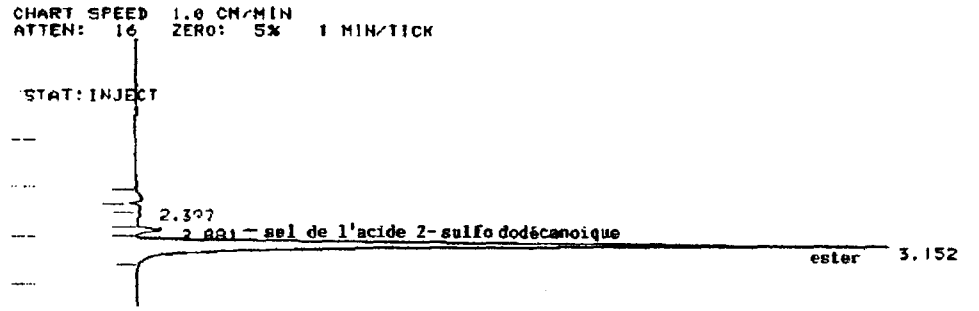
Tab. 31 - Esterifications des acides alpha sulfocarboxyliques par le méthanol.

ESTERIFICATION	RCH(SO3H)COOH ——————> RCH(SO3Na)COOCH3			
R	$C_{10}H_{21}$	$C_{12}H_{25}$	$C_{14}H_{29}$	$C_{16}H_{33}$
Acide α-sulfo carboxylique (g)	160,91	51,63	22,88	162,88
Méthanol (ml)	400	125	125	600
Température (°C) Durée du reflux	72 4H30	* 4H30	* 4H30	72 5H00
Neutralisation (°C) Na_2CO_3 (g)	40 30,8	40 10,0	40 4,0	40 25,0
Masse d'ester (théorique) (g)	**183,75** (181,57)	**57,79** (57,65)	**25,24** (25,33)	**186,21** (183,40)
** Point fusion (°C)	138	132	169	-
% CLHP Taux d'estérification	**97,9**	**98,2**	-	**98,3**

* Tricol de 250 cc et chauffe-ballon au lieu de réacteur thermostaté.

** Mesure du point de fusion en capillaire.

Fig. 54 - Analyse du 1-Carbométhoxy undécane sulfonate de sodium.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

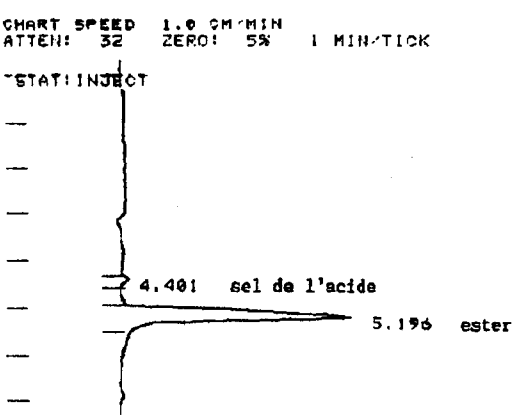
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEP

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		0.8771	2.397	1051	BB
2		2.0163	2.881	2416	BV
3		97.1066	3.152	116359	VB
TOTALS:		100.0000		119826	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT EAU+H3PO4/CH3OH 22/78
DETCTION 232 NM
ESTER METHYLIQUE SULFONE C12

Fig. 55 - Analyse du 1-Carbométhoxy heptadécane sulfonate de sodium.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

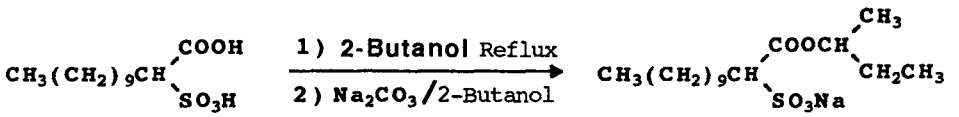
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF.

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		1.6200	4.401	1868	BB
2		98.3800	5.196	113441	BB
TOTALS:		100.0000		115309	

MULTIPLIER: 1.00000

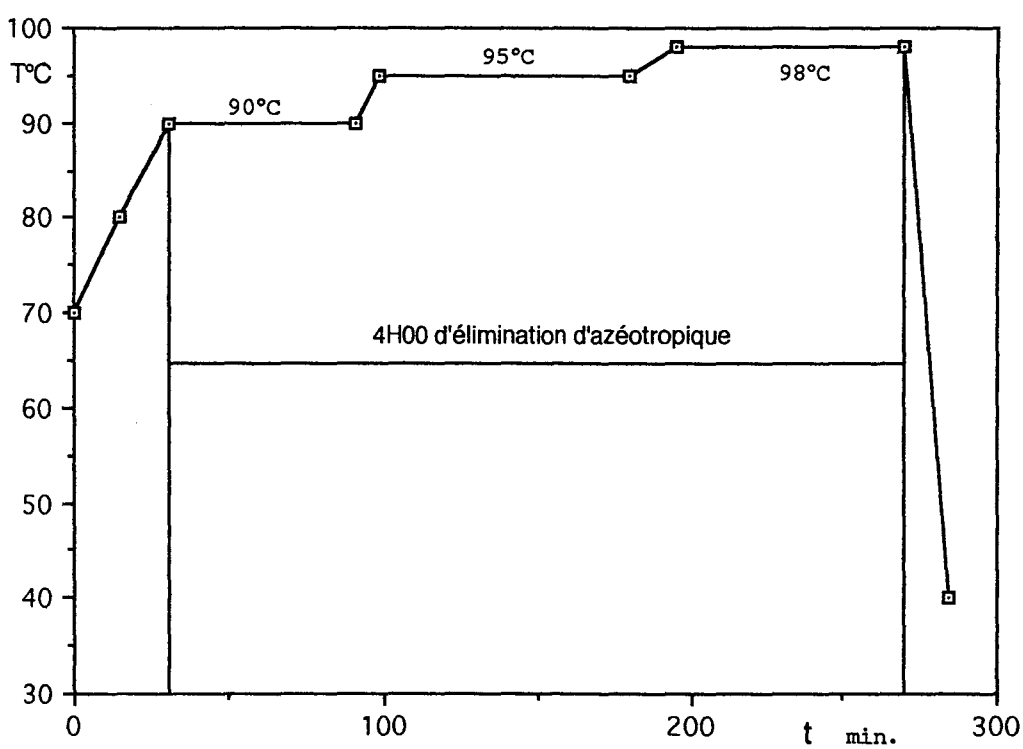
NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH , 18/82
DETECTION 232 NM
SULFOSTEARATE DE METHYLE
INJECT. 10 MICROLITRES

ESTERIFICATION DE L'ACIDE 2-SULFODODECANOIQUE PAR LE 2-BUTANOL



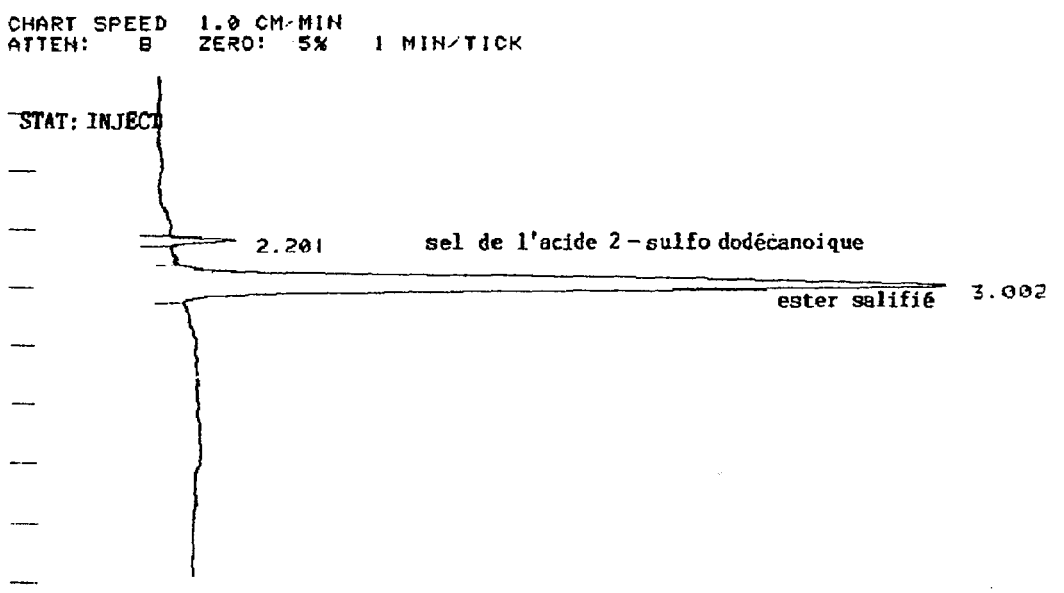
119,00 g d'acide 2-sulfododécanoique (0,4250 moles) et 50 ml de 2-butanol sont portés au reflux dans un réacteur thermostatique d'un litre, sous atmosphère inerte et avec une agitation de 120 t/mn. On utilise un petit appareil d'élimination azéotropique de l'eau d'estérification, constitué comme précédemment, d'une ampoule de coulée, dont le corps cylindrique contient du sulfate de sodium anhydre et équipée d'un tube de respiration, le tout surmonté d'un réfrigérant droit. Après 3 heures de reflux, avec une température de fluide caloporteur progressivement portée de 90° à 98°C, le taux d'estérification atteint déjà 94,31 % (CLHP). On poursuit l'opération pendant une heure encore à 98°C, puis on refroidit à 40°C pour neutraliser avec 23 g de carbonate de sodium (0,217 moles). On filtre sur fritté n°2, puis on concentre à l'évaporateur rotatif, sous vide vers 40°C. Le sirop obtenu, cristallise lentement à l'air libre et on obtient une poudre blanche relativement mottante. Masse d'ester obtenu : 157,00 g (Théorie : 152,15 g), le taux d'estérification du produit atteint 97,3 % (CLHP).

Fig. 56 - Profil de température de fluide caloporteur de l'estérification.



REACTIFS SOLVANTS OU PRODUITS	ASPECT	PURETE	METHODES ANALYTIQUES ou SPECTROSCOPIQUES
Acide 2-sulfododécanoique	Sol. hygr. blanc	99%	CLHP
2 - B u t a n o l	Liq. d=0,81		
Ester butylique salifié	Solide blanc	97,3%	CLHP

Fig. 57 - Analyse CLHP du 1-(2-butyl) carbonyl undécane sulfonate de sodium.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STE

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		2.7016	2.201	2649	BB
2		97.2984	3.002	95404	BB
TOTALS:		100.0000		98053	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH , 20/80
DETECTION 232 NM
BUTYL SEC. SULFOLAURATE DE SODIUM
INJECT. 10 MICROLITRES

IV. PARTIE SPECTRALE

A. SPECTROMETRIE INFRAROUGE

La spectrométrie infrarouge (I.R.) a été réalisée sur un BECKMAN Acculab 1 et les produits ont été analysés entre deux pastilles de bromure de potassium, sous forme de solution ou de suspension dans le tétrachlorure de carbone.

1° LISTE DES BANDES I.R. LES PLUS UTILES

a) Bandes I.R. communes à tous les produits et réactifs à chaînes aliphatiques

Les bandes remarquables de la partie aliphatique sont :

2950 cm^{-1} : νCH_3 aymétrique
2865 cm^{-1} : νCH_3 symétrique
1445-1460 cm^{-1} : $\gamma s\ CH_2$ cisaillement
1375 cm^{-1} : $\delta_S CH_3$ déformation (peu visible).

2920 cm^{-1} : νCH_2 asym.
2850 cm^{-1} : νCH_2 sym.
710 - 720 cm^{-1} : $\gamma r\ CH_2$ rotation

Les bandes O-H sont :

3500-2500 cm^{-1} : νO-H d'acide (bande de valence très profonde pour les acides alpha sulfocarboxyliques).
3600-3300 cm^{-1} : νO-H : l'eau et les éventuels résidus d'alcool.

b) Bandes concernant le carbonyle d'acide ou d'ester

1708 cm^{-1} : νC=O : bande étroite des acides carboxyliques non sulfonés.
1720 cm^{-1} : νC=O : bande étroite des acides alpha sulfocarboxyliques libres.
1725 cm^{-1} : νC=O : bande étroite des monosels d'acides alpha sulfocarboxyliques.
1750-1700 cm^{-1} : νC=O : bande élargie pour les esters alpha sulfocarboxyliques.

c) Bandes concernant le groupe carboxylate ionisé

1577 cm-1 : νCOO^- asymétrique

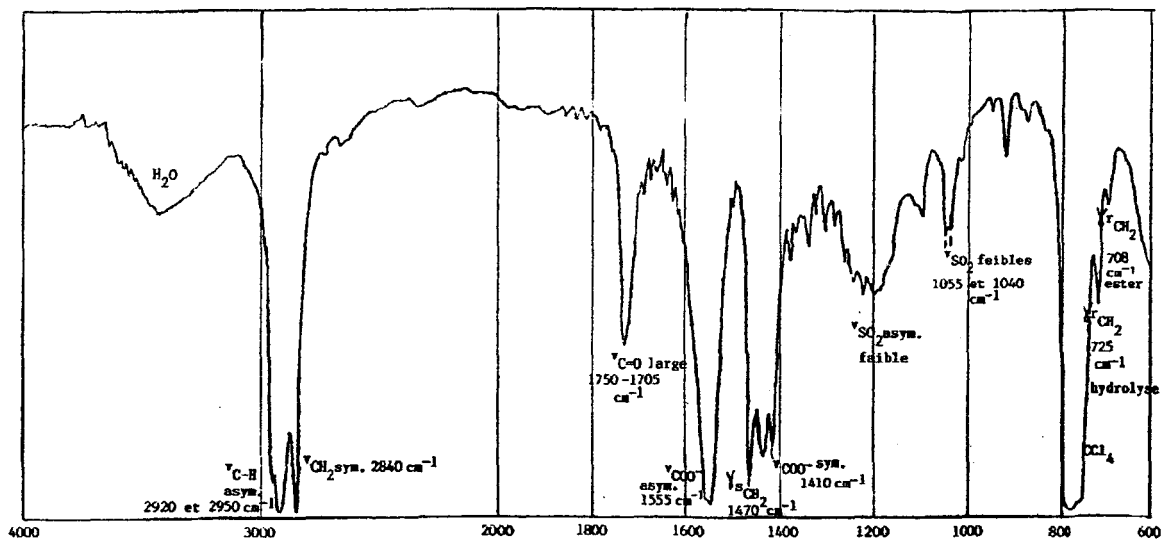
1407 cm-1 : νCOO^- symétrique.

d) Bandes caractéristiques du groupe sulfonique

1220 cm^{-1} : νSO_3 asymétrique : bande large chez les esters alpha sulfocaboxyliques salifiés ou non.
1220 cm^{-1} : νSO_3 asymétrique : bande moins chez les monosels d'acide alpha sulfocarboxyliques (entourée de quelques bandes satellites entre 1280 cm-1 et 1170 cm-1).
1260 1185 et 1165 cm^{-1} : νSO_3 asymétriques trois bandes étroites pour les sels doubles d'acide alpha sulfocarboxyliques.
1040 cm^{-1} : νSO_3 symétrique : bande caractéristique des esters alpha sulfocarboxyliques salifiés ou non.
1050 cm^{-1} : νSO_3 symétrique : bande caractéristique des sels doubles d'acides alpha sulfocarboxyliques.
1060 cm^{-1} : νSO_3 symétrique : bande caratéristique des acides alpha sulfocarboxyliques libres.
1070 cm^{-1} : νSO_3 symétrique : bande caractéristique des monosels d'acides alpha sulfocarboxyliques.
660 à 600 cm^{-1} : νS-O : une ou plusieurs bandes de valence toujours assez faibles.

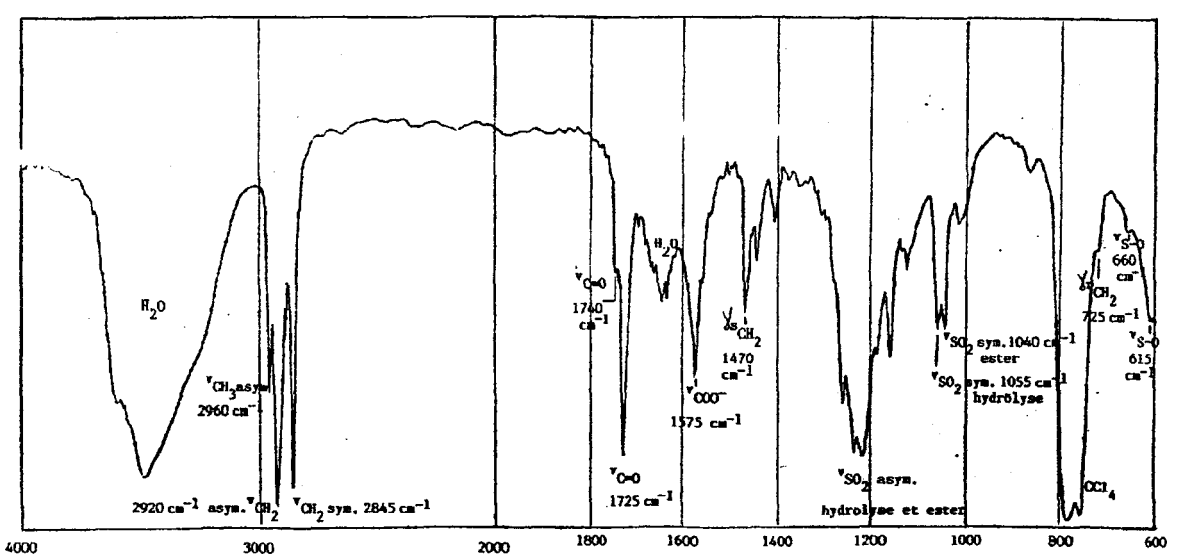
2° SPECTRES

Fig. 58 - Infrarouge de 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl heptadécane sulfonate de sodium (produit préparé par nos prédécésseurs au Laboratoire du Professeur COUTURIER).



Le produit parait fortement hydrolysé avec une bande carboxylate ionisée très importante. Le groupe sulfonate semble également avoir souffert des multiples tentatives de recristallisation à chaud si l'on compare avec nos sulfonates (voir un peu plus loin).

Fig. 59 - Infrarouge ATSURF 1000MS : Ester méthylique alpha sulfoné du commerce (coupe en C_{16}-C_{18}).



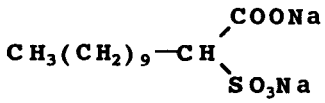
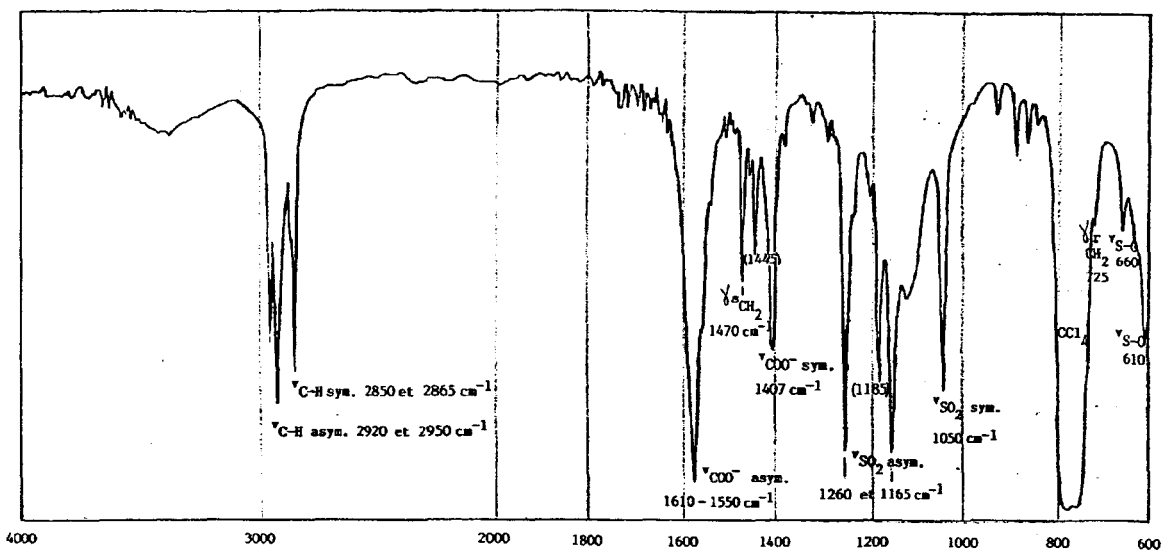


Fig. 60 - Sel de sodium double de l'acide 2-sulfododécanoique (SC12^{2}Na).



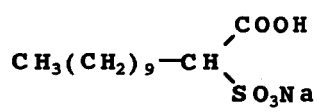


Fig. 61 - Infrarouge du monosel de sodium de l'acide 2-sulfo dodécanoique (SC 12^{1}Na)

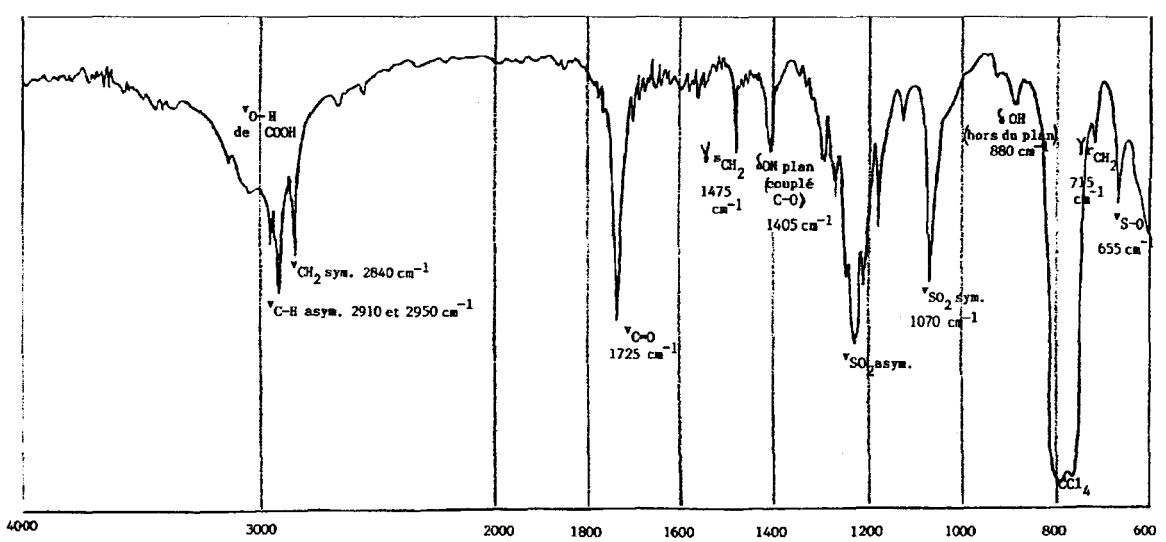


Fig. 62 - Infrarouge de l'acide octadécanoique $CH_3(CH_2)_{16}COOH$

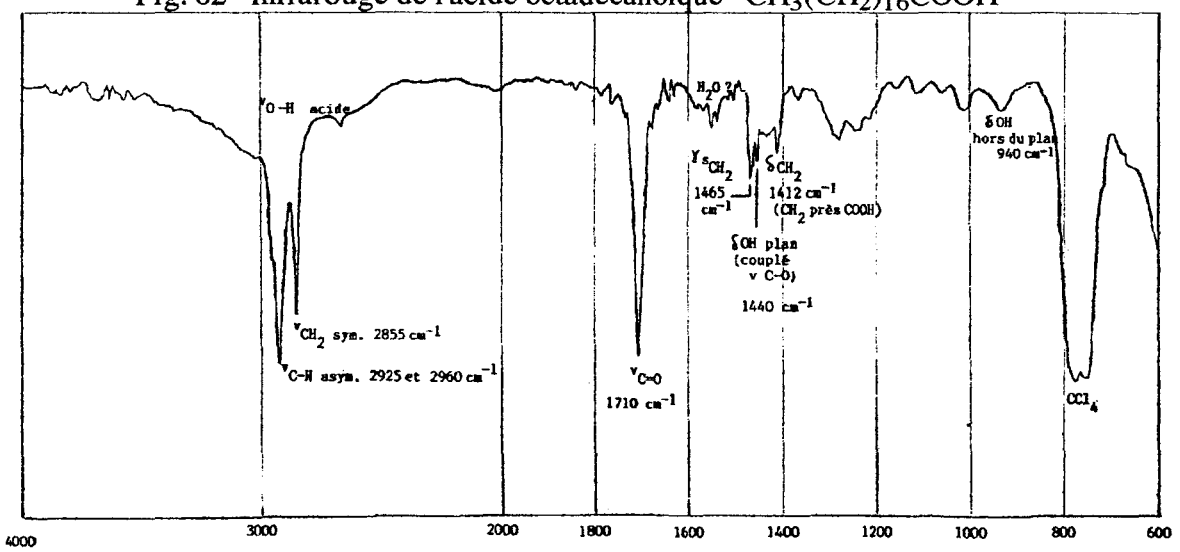
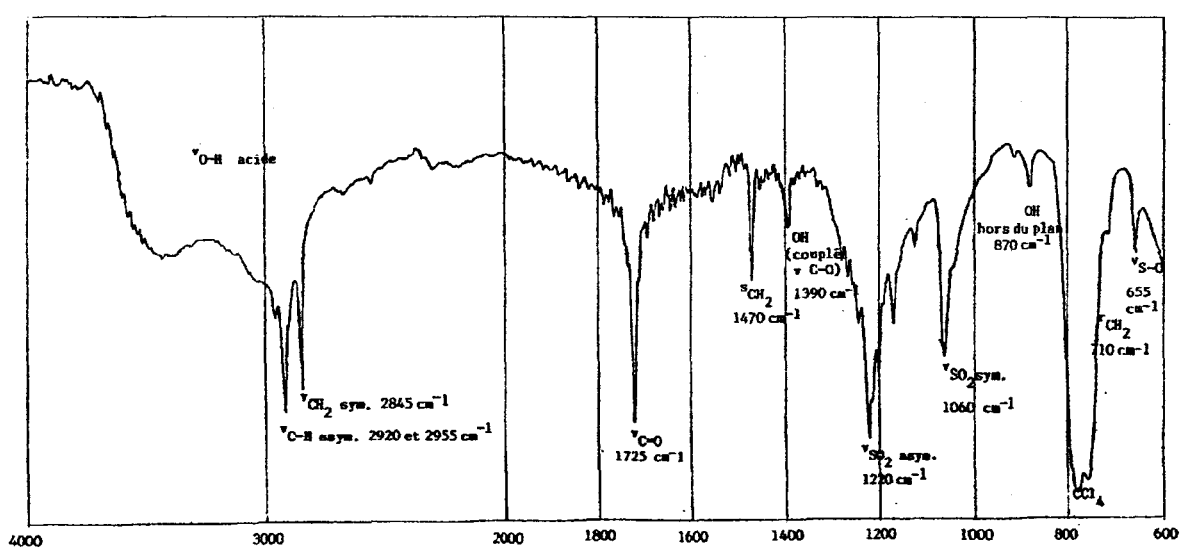


Fig. 63 - Infrarouge de l'acide 2-Sulfo octadécanoique $CH_3(CH_2)_{15}CH(SO_3H)COOH$.



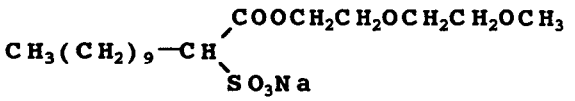
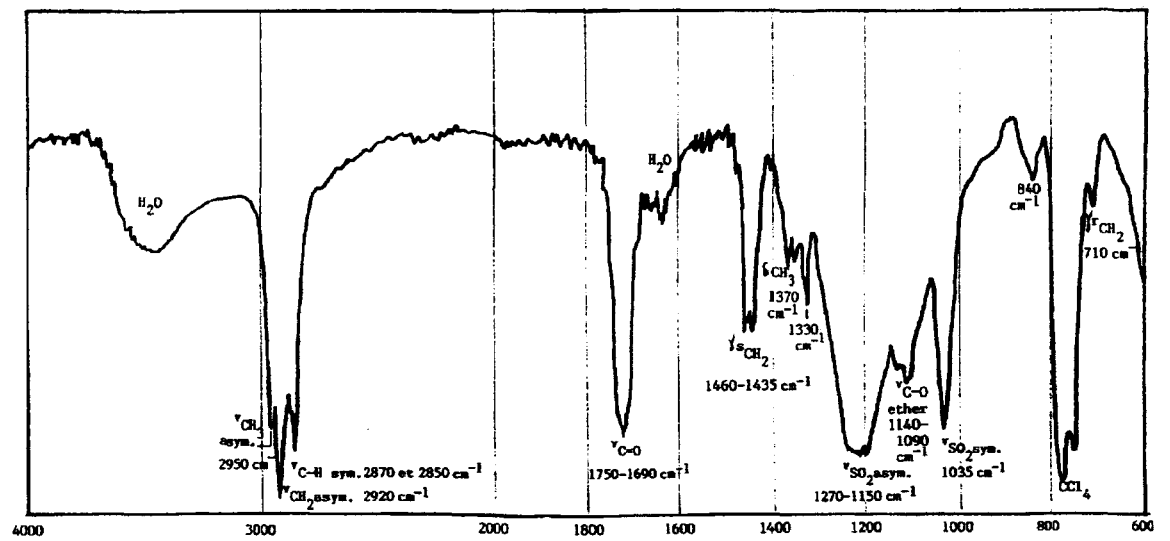


Fig. 64 - Spectre infrarouge du 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy)carbonyl undécane sulfonate de sodium.



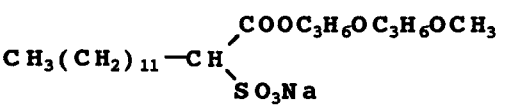
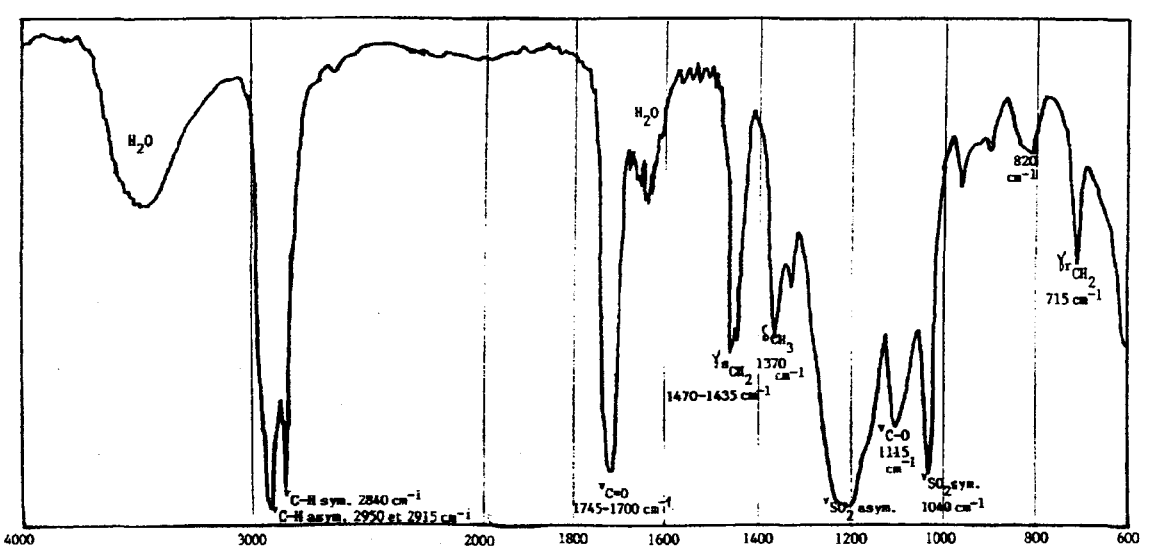


Fig. 65 - Spectre infrarouge de l'ester de l'éther monométhylique du dipropylène glycol avec l'acide 2-sulfo tetradécanoique (ester salifié SP 142Me)



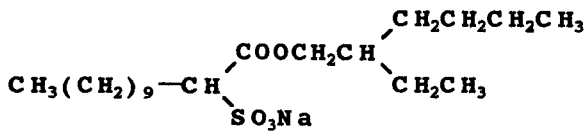


Fig. 66 - Spectre Infrarouge du 1-(2-Ethylhexyl) carbonyl undécane sulfonate de sodium.

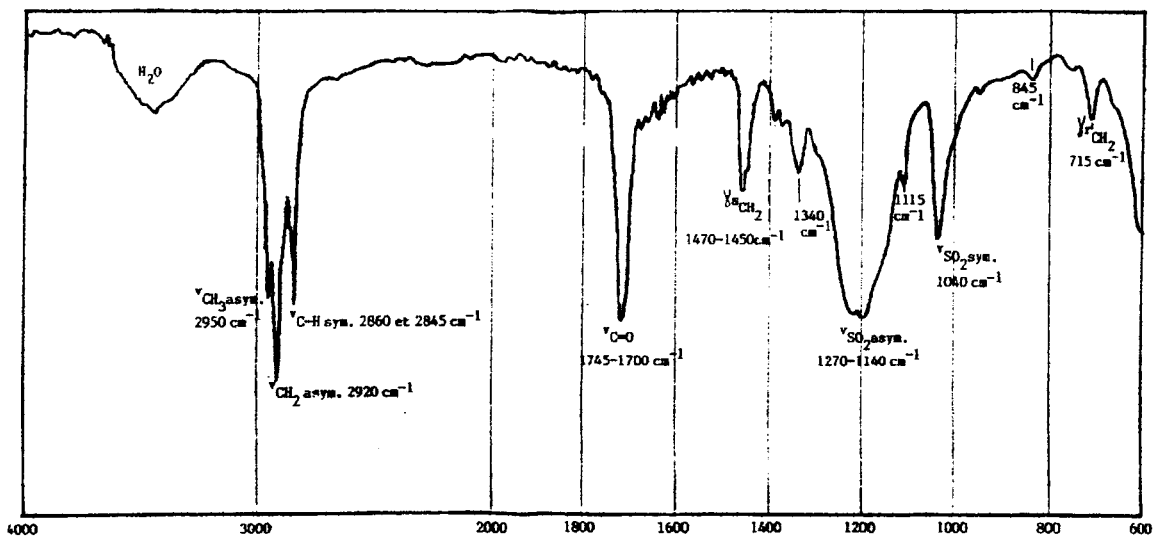
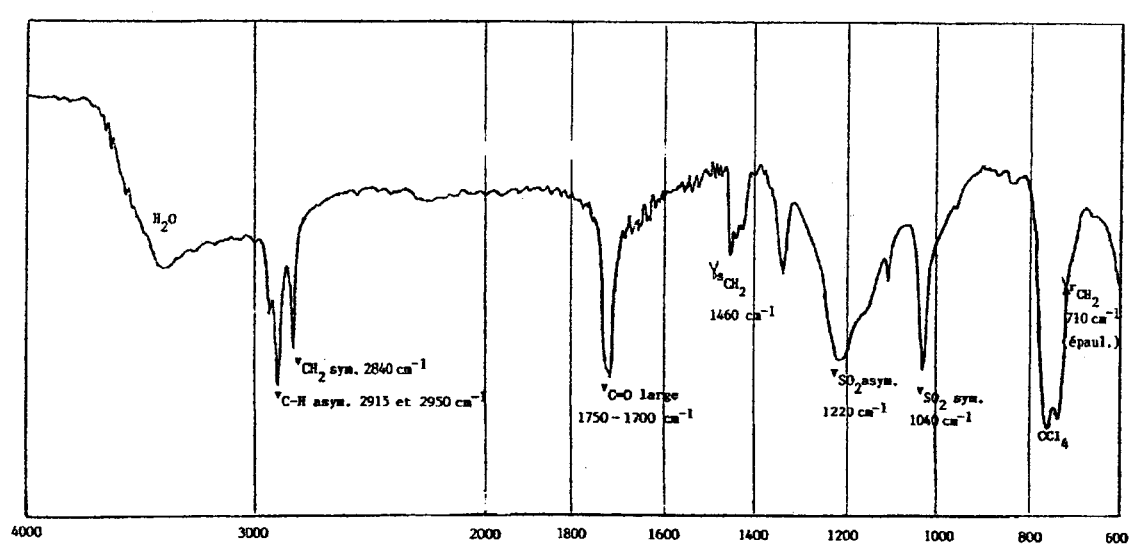


Fig. 67 - Spectre Infrarouge 1-Carbométhoxy tridécane sulfonate de sodium SE 140Me.



B. SPECTROMETRIE DE MASSE

1°Introduction

Les spectres de masse par impact électronique ne permettent pas de vérifier la masse moléculaire à cause de la faible tension de vapeur de nos produits et à cause de la fragilité du groupe sulfoné dans ces conditions.

Pour pallier à ces inconvénients, nous avons utilisé la technique de bombardement par des atomes neutres de gaz rares (FAB pour Fast Atom Bommbardment) qui s'est révélée performante pour les esters alpha sulfocarboxyliques de notre étude. Nous avons utilisé un appareil KRATOS MS 50 TC.

Dans cette technique, l'énergie cinétique d'atomes de gaz rare (xénon) est transmise aux molécules étudiées selon le processus suivant :

$Xe + 2M \text{ -----> } Xe + (M+H)^+ + (M-H)^-$ (où M est l'échantillon)

Dans le cas des agents anioniques que nous étudions, le gaz rare n'a pas même besoin de ioniser la substance. En FAB négatif, on étudiera directement les anions contenus dans le produit.

Si on inverse le champ électrique accélérateur, on peut cependant observer des cations à $(M+Na)^+$ par exemple (FAB positif).

2° RESULTATS

Avec le 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl undécane sulfonate de sodium, on obtient déjà un certain de signaux lorsqu'on travaille en FAB positif :

On observe les principaux pics moléculaires ou leur "clusters":

$(M+Na)^+ = 427$, $(2M+Na)^+ = 832$, $(M+H)^+ = 405$, $(2M+H)^+ = 810$

On observe également la rupture de la liaison ester (Mc Lafferty):

281 : $(M+H - (CH_2=CHOCH_2CH_2OCH_3))^+$
303 : $(M+Na-(CH_2=CHOCH_2CH_2OCH_3))^+$

Les fragmentations associé au groupe sulfonique sont également observées :

325 $(M+H-SO_3)$, 730 $(2M+H-SO_3)$, 347 $(M+H-SO_3)$, 752 $(2M+Na-SO_3)$
628 $(2M+H-2SO_3)$, 650 $(2M+Na-2SO_3)$, 672 $(2M+2Na-H-2SO_3)$.

Dans l'étude du même composé en FAB négatif, on observe les pics moléculaires :

381 : $(M-Na)^-$ et 784 : $(2M-Na)^-$

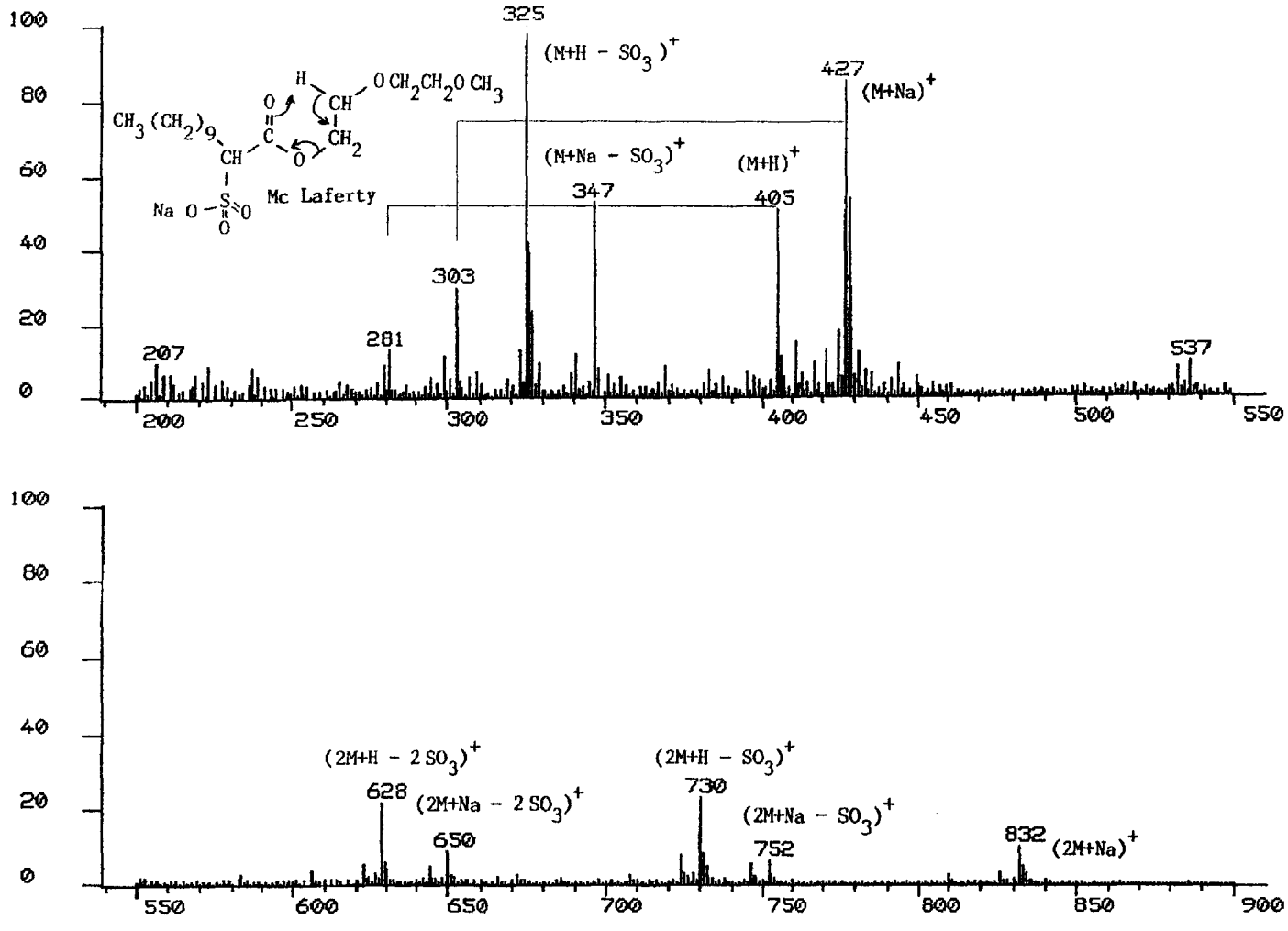


Fig. 68 - FAB Positif : 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl undécane sulfonate de sodium.

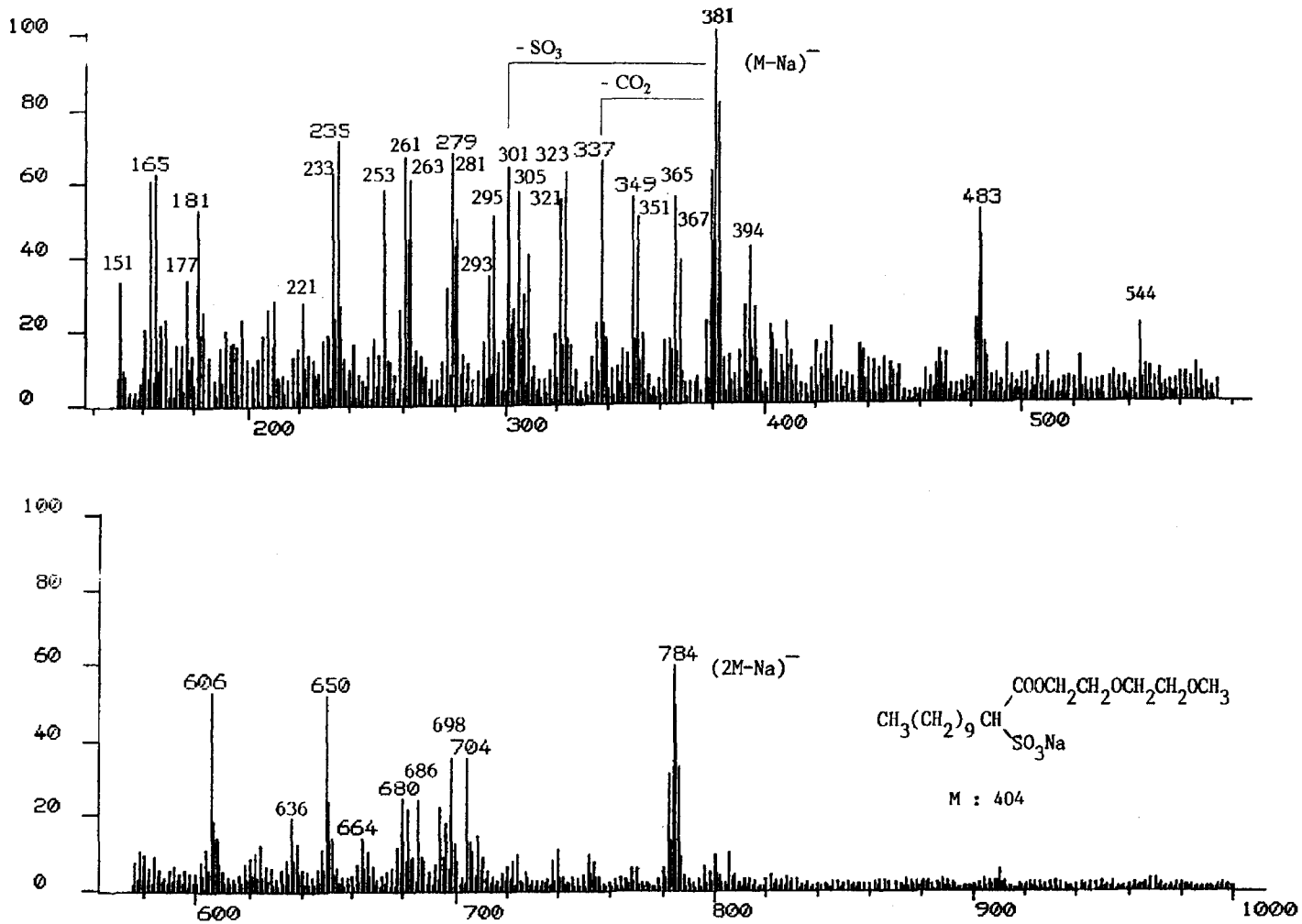
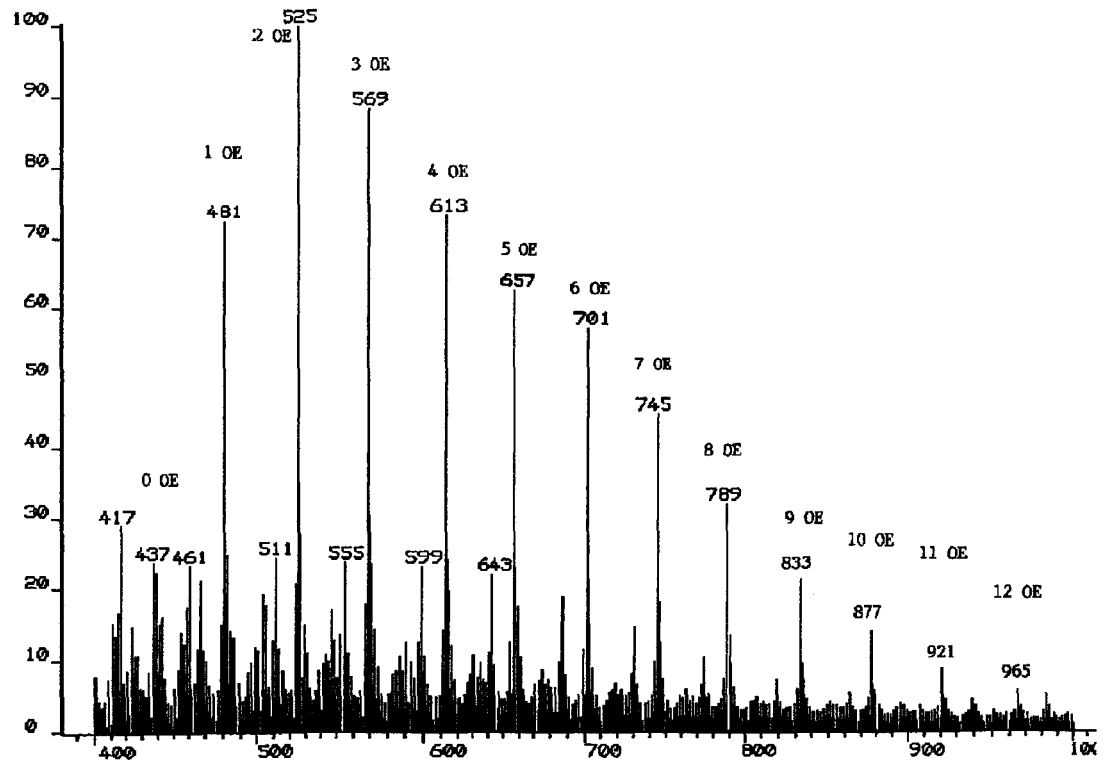


Fig. 69 - FAB Négatif : 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl undécane sulfonate de sodium.

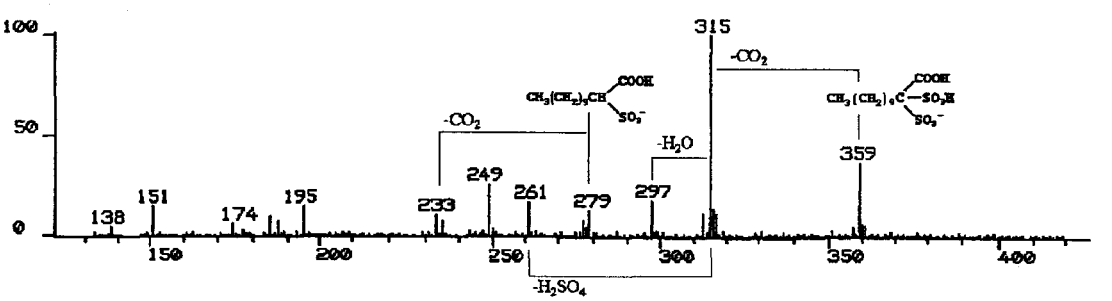
La technique FAB donne des aspects impressionnants avec les composés éthoxylés à répartition statistique [1].

Fig. 70 - FAB positif de l'ester dérivé du 2-ethylhexanol éthoxylé.



La technique FAB a également servi à montrer qu'on avait dans les sulfonations d'acides gras réalisées à trop basse température, présence d'une substance disulfonée (voir sulfonation de l'acide dodécanoique à 65°C et expériences simplex à basse température). D'après l'analyse, la substance possèderait encore la fonction carboxylique :

Fig. 71 - FAB Négatif d'impureté dans la sulfonation de l'acide dodécanoique à 65°C.



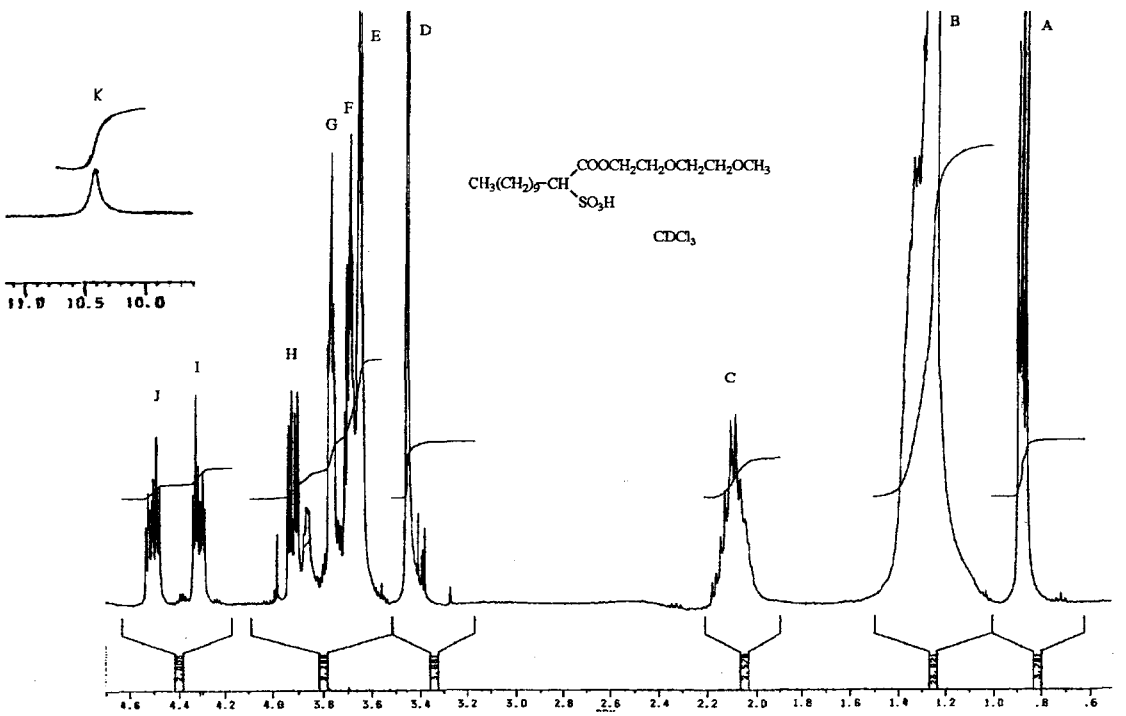
[1] FACINO R.M., CARINI M., MINGHETTI P., MONETI G., ARLANDINI E., MELIS S. " Biomed. and Environ. Mass Spectrom." 1989, 18, 673 - 689 : Direct Analysis of Different Classes of Surfactants in Raw Materials and in Finished Detergent Formulations by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry.

C. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Le matériel utilisé était un BRÜKER AM 400 fonctionnant pour le proton à 400 MHz

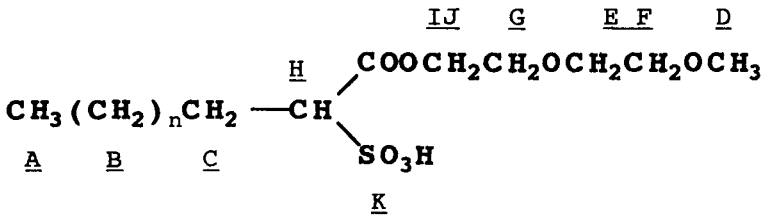
1° RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON

Fig. 72 - RMN1H du 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl alcane sulfonate acide.



Tab. 31 - Déplacements chimiques pour le 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl undécane sulfonate acide.

SIGNAL	Déplacement chimique	INTEGRATION	MULTIPLICITE
A	0,885 ppm	3	Triplet
B	1,26 ppm	fonction de n	Singulet élargi
C	2,09 ppm	2	Complexe
D	3,455 ppm	3	Sinulet
E	3,66 ppm	2	Triplet
F	3,70 ppm	2	Triplet
G	3,77 ppm	2	Complexe
H	3,93 ppm	1	Quadruplet
I	4,32 ppm	1	Complexe
J	4,49 ppm	1	Complexe
K	10,3 ppm	1	H mobile

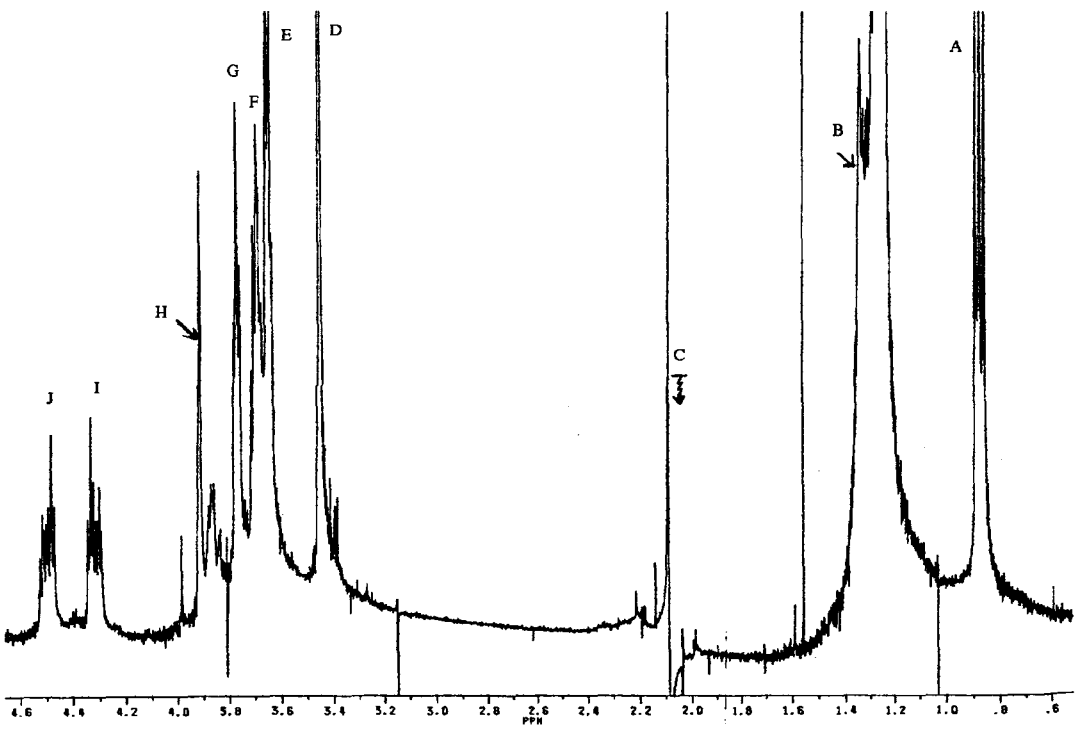


L'attribution précise des signaux est facilitée par des techniques de découplage de spin.

Les différentes expériences d'irradiation ont montré :

- que le massif H (méthyne) est effectivement lié au massif C (méthylène proche de la fonction sulfonique) : système de couplage ABX :

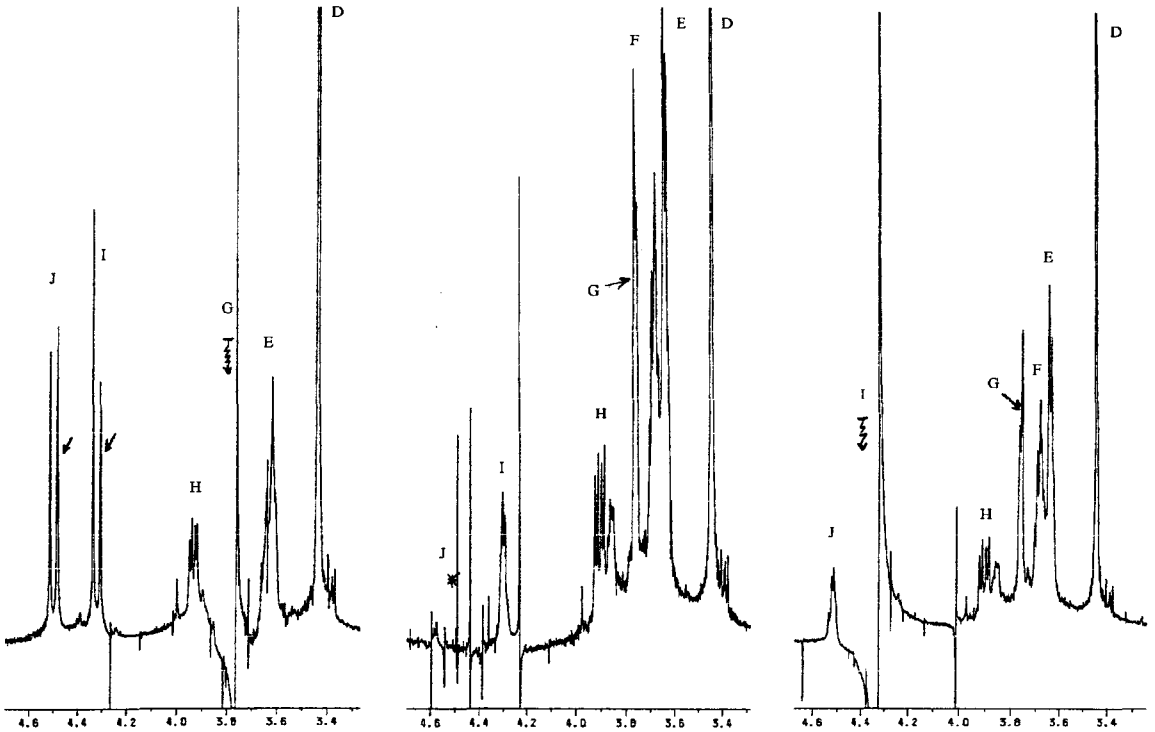
Fig. 73 - Spectre d'irradiation sélective sur le méthylène en alpha : action sur le méthyne.



- que les massif IJ et G appartiennent à une structure CH_2CH_2 : système A_2MN

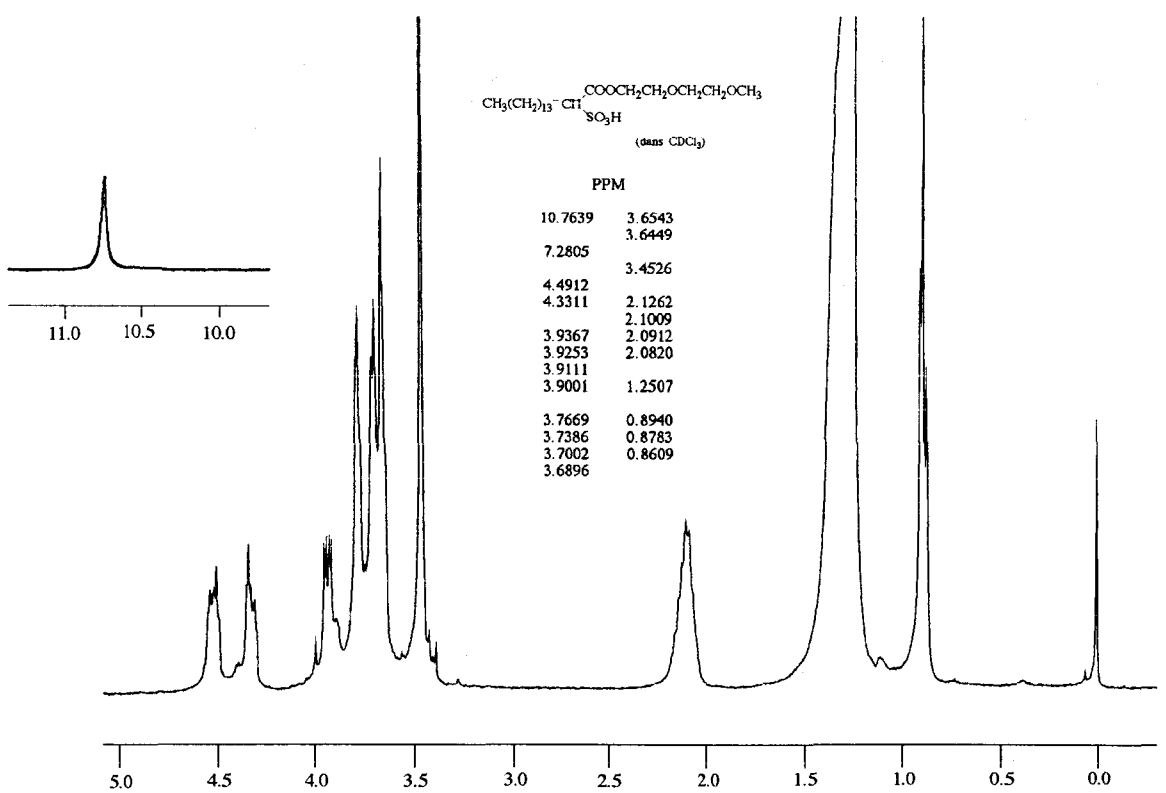
Une irradiation au centre du système IJ a une action sur le signal G qui tend alors vers le singulet. Inversement, l'irradiation du signal G simplifie l'aspect du système IJ. Celui-ci correspond donc à un méthylène dont les deux hydrogènes sont non équivalents mais couplés entre eux avec $^2J_{ij} = 12,15$ Hz (couplage géminé) :

Fig. 74 - Spectres d'irradiation : système $-CH_2CH_2-$ proche du carbonyle.



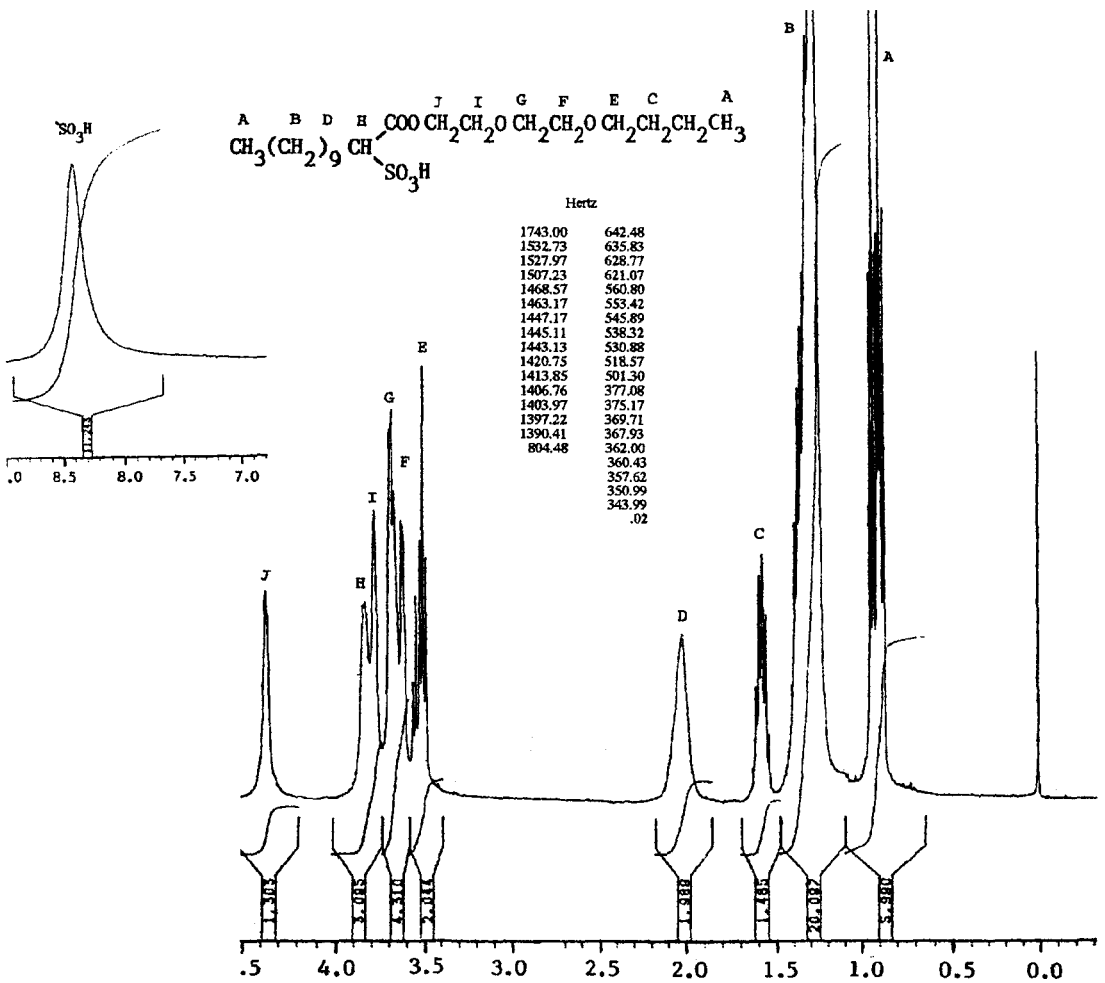
On retrouve exactement le même aspect avec d'autres esters du 2-(2-méthoxy)éthanol :

Fig.75 - Spectre RMN ^1H du 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl pentadécane sulfonate acide.



Avec les esters du 2-(Butoxy éthoxy) éthanol, les atomes d'hydrogène du méthylène proche du carbonyle ne donnent pas de système avec couplage géminé visible : on observe un singulet élargi à environ 4,4 ppm qui compte pour les deux protons en question :

Fig. 76 - Spectre RMN ^1H du 1-[2-(2'-Butoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl undécane sulfonate acide.



Pour les esters sulfonés salifiés, le spectre du proton dans le $CDCl_3$ ou même D_2O est assez décevant au point de vue de la résolution même en 400 Mhz. On observe un triplet mal résolu vers 0,9 ppm (CH_3), un large singulet vers 1,3 -1,4 ppm (méthylènes de la chaîne aliphatique), un singulet à 3,40 ppm pour le groupe méthoxy s'il est présent, un signal élargi à 2,1 ppm pour le méthylène couplé avec le méthyne qui est lui-même difficile à repérer. Le méthylène proche du carbonyle apparaît sous forme d'un seul signal large vers 4,4 ppm :

Fig. 77 - Spectre RMN1H du 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl undécane sulfonate de sodium dans le chloroforme deutéré.

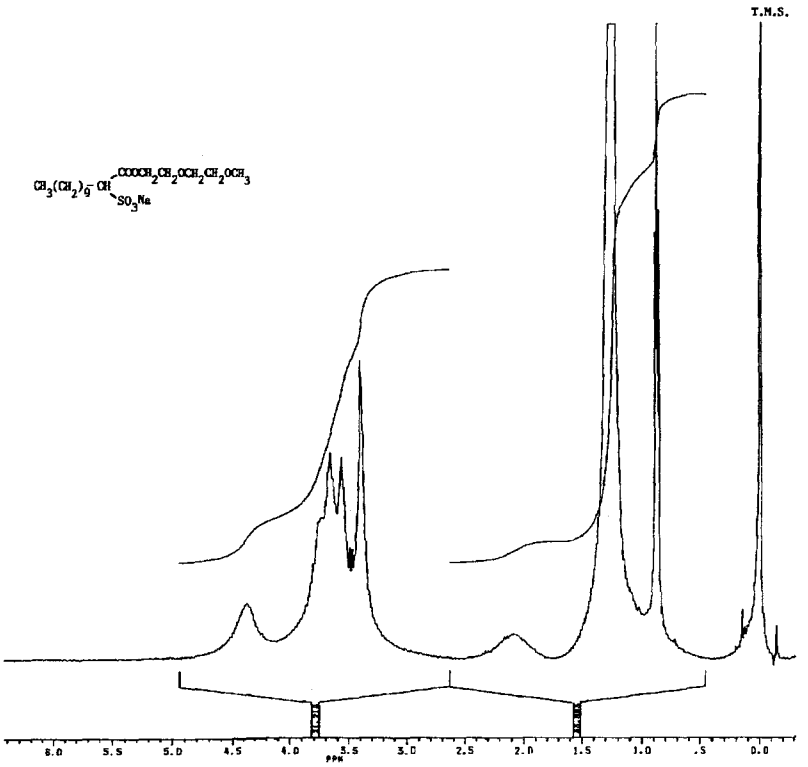
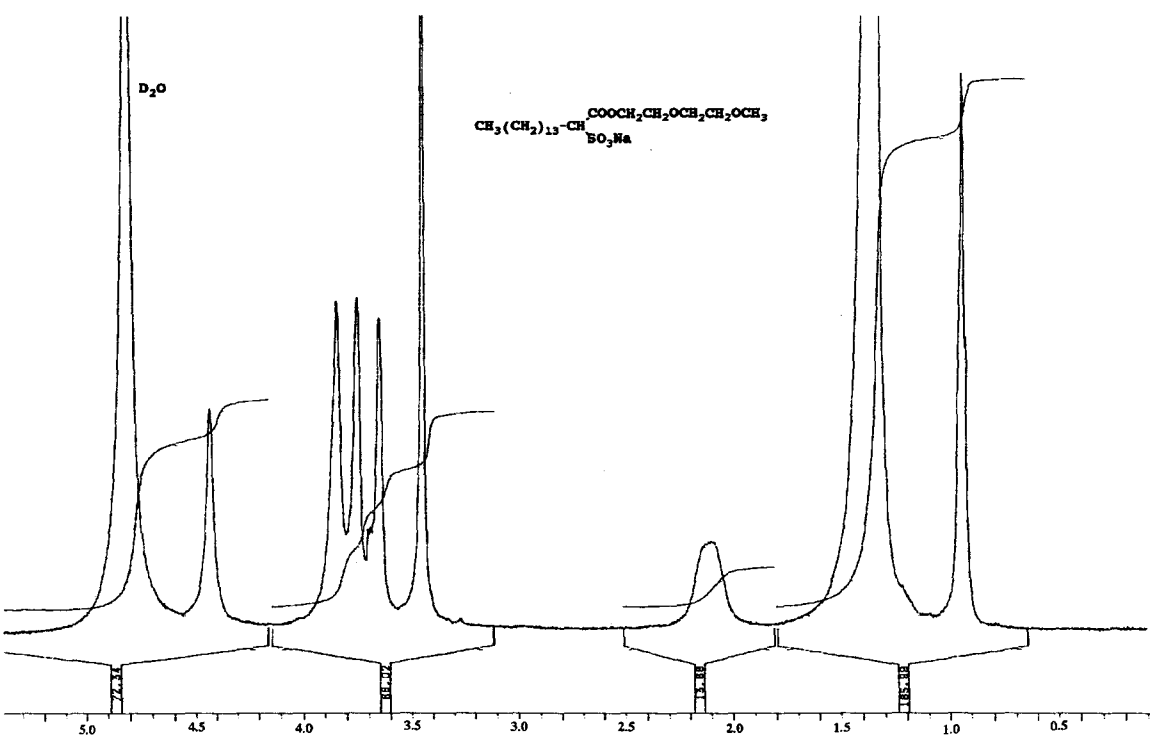


Fig. 78 - Spectre RMN1H du 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl pentadécane sulfonate de sodium dans l'eau lourde.



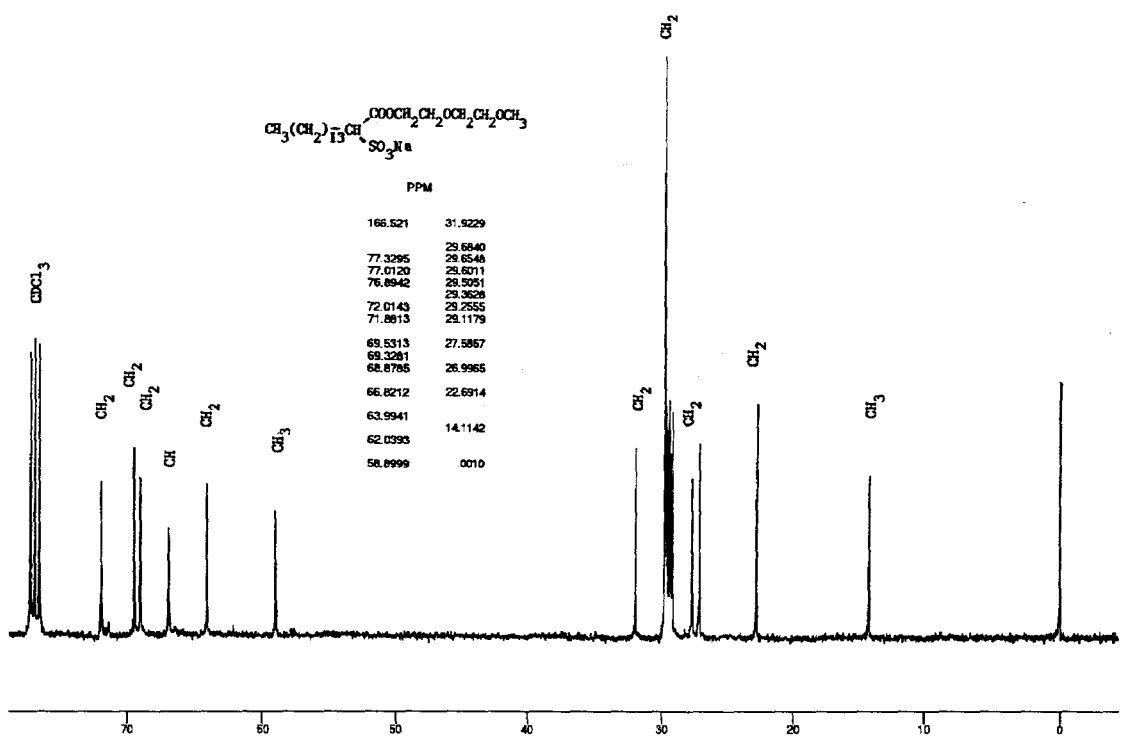
2. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU CARBONE

Les spectres réalisés avec les mêmes dérivés en ^{13}C, découplage large bande présentent trois groupes bien distincts :

- Les carbones de la chaîne hydrophobe excepté le carbone tertiaire (entre 14 et 33 ppm).
- Les carbones de la partie non éther (lorsqu'elle est présente) accompagnés du carbone tertiaire (entre 58 et 73 ppm).
- Le carbone du carbonyle qui sort au delà de 160 ppm.

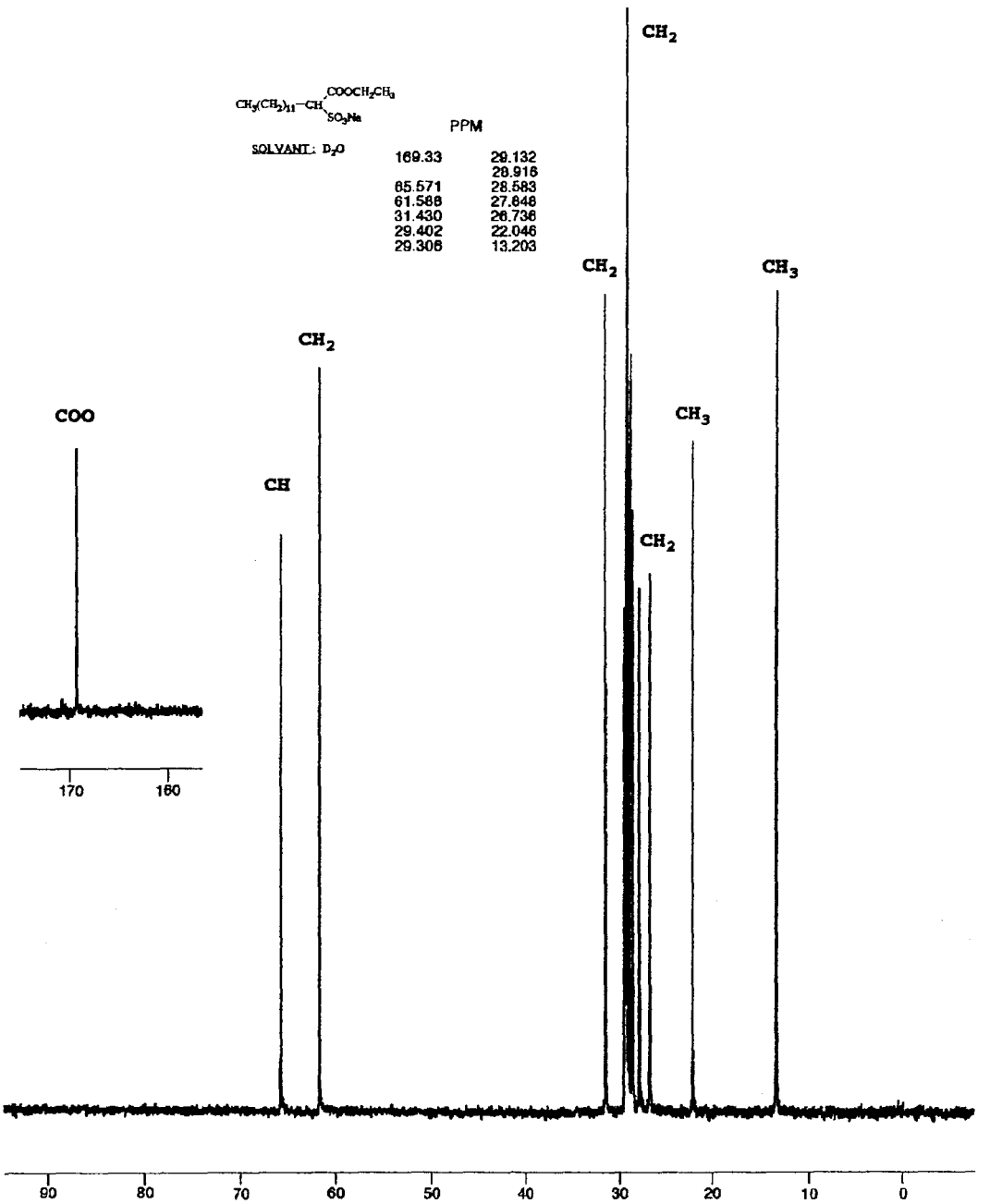
Les carbones primaires, secondaires et tertiaires sont déterminés par "OFF résonance".

Fig. 79 - Spectre du 1-[2-(2'-Méthoxy éthoxy) éthoxy] carbonyl pentadécane sulfonate de sodium.



La principale impureté visible semble être un reste de 2-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol.

Fig. 80 - Spectre du ^{13}C du 1-Carbéthoxy tridécane sulfonate de sodium (dans D_2O).



V. OPTIMISATION DE SULFONATION PAR METHODE SIMPLEX

SIMPLEX : OPTIMISATION DU RENDEMENT DE LA SULFONATION DE L' ACIDE DODECANOIQUE

1° METHODE D'OPTIMISATION SIMPLEX ET DERIVES

Il existe plusieurs variantes de la méthode SIMPLEX dont les principales sont le SIMPLEX à pas fixe et le SIMPLEX à pas variable.

Dans toute méthode SIMPLEX, on établit si on a affaire à n facteurs, un ensemble appelé "simplex" de n+1 points expérimentaux formant un polyèdre à n+1 sommets dans l'espace des paramètres. On réalise les expériences correspondant aux combinaisons de paramètres et on examine leurs réponses. Un ensemble de règles permet ensuite de faire progresser le polyèdre par itérations dans une direction favorable dans l'espace des paramètres.

Un cycle normal commence par l'ordonancement des réponses : le point dont la réponse est la pire est notée **W**, pour "worst"; le point dont la réponse est immédiatement supérieure est noté **N**, pour "next"; le point dont la réponse est la plus désirable est enfin notée **B**, pour "best". La règle de base est de réaliser une expérience en un point **R**, pour "reflected" qui sera le symétrique géométrique de **W**, par rapport à l'hyperface des n points restants.

a) Simplex à pas fixe

1er cas : R>N

C'est le cas le plus courant en début de simplex. On élimine l'ancien point W au profit de R et le cycle recommence avec le nouveau polyèdre : sélection du plus mauvais point, construction d'un symétrique, réalisation de l'expérience etc...

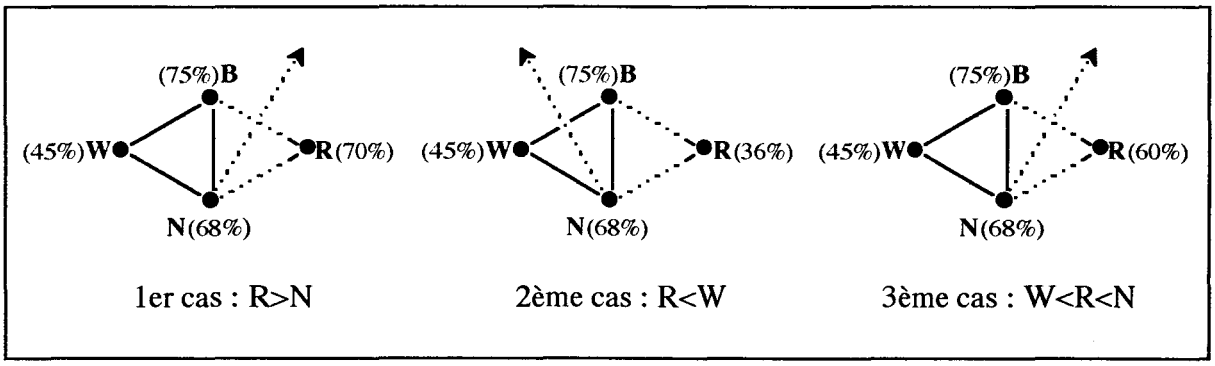
2ème cas R<W

La réponse en R est pire qu'en W (on franchit une arête ou un col dans l'espace des réponses) ou bien elle n'a pas de sens physique (on sort des limites du domaine). On rejette évidemment le point R, conserve W et on reporte tous les espoirs sur le symétrique du second plus mauvais point (N), voire du troisième plus mauvais point etc..., jusqu'à ce que l'on obtienne une direction satisfaisante à partir du polyèdre contenant W, N et B.

3ème cas W<R<N

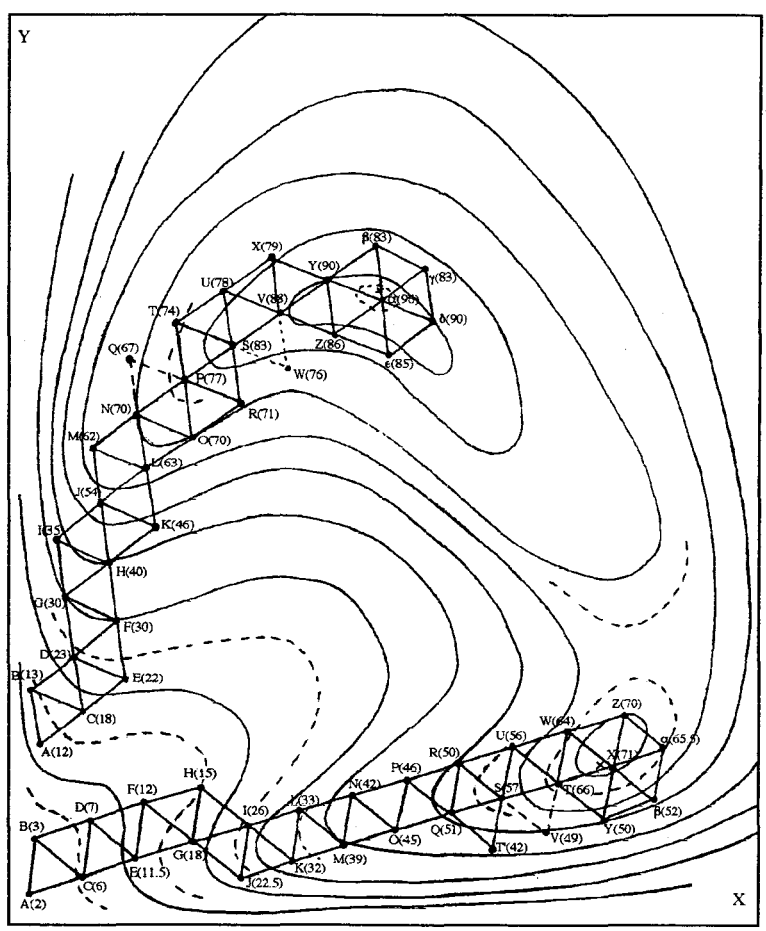
La réponse en R est quand même meilleure qu'en W. On élimine l'ancien point W au profit de son symétrique R, qui reste toutefois inférieur à N. L'évolution normale qui consiste à rechercher ensuite le symétrique du plus mauvais point dans le nouveau polyèdre contenant R, N et B est alors mise à défaut, puisque son application conduirait à reproduire l'expérience en W. C'est donc de nouveau du coté du symétrique de N qu'il faudra chercher l'évolution, mais à partir du nouveau polyèdre contenant R, N et B cette fois.

Fig. 81 - Différentes possibilités d'évolution du simplex à pas fixe (n=2 : polyèdre réduit à un triangle).



Une zone d'optimum est localisée lorsque les règles précédentes forcent le simplex à tourner autour d'un point pivot. Evidemment, la précision avec laquelle on connaîtra l'optimum sera d'autant plus élevée que la taille initiale du polyèdre sera faible. On doit cependant attirer l'attention sur le risque principal encouru si on se risque trop avant dans la réduction de format, car outre que la taille du polyèdre doit conserver une dimension suffisante pour que les variations de la réponse ne soient pas masquées par les erreurs de mesures expérimentales, on risque suivant la zone de départ de rester bloqué sur un optimum local :

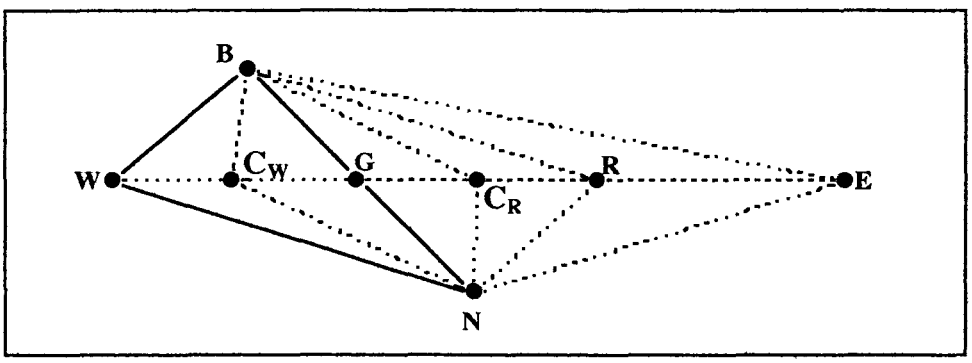
Fig. 82 - Simplex à pas fixe trop réduit avec phénomènes d'optimums locaux.



b) Simplex à pas variable

C'est pour remédier aux faiblesses du simplex à pas fixe, que NELDER et MEAD[1] ont développé une variante permettant au simplex de se dilater ou bien de se contracter de façon à permettre aussi bien l'exploration d'une grande partie de l'espace disponible, que celle plus fine du voisinage des arêtes ou points intéressants. On remarquera que dans cette méthode, un axe de progression n'est abandonné au profit d'un autre qu'après un examen relativement approfondi le long de l'axe (fig. 83).

Fig. 83 - Méthode du pas variable de NELDER et MEAD (n=2 : polyèdre réduit à un triangle).



De la même manière que dans le simplex à pas fixe, on commence par construire le symétrique **R** du point **W**. La réponse en **R** dicte ensuite la conduite à suivre.

1er cas **R>B**

La réponse du symétrique est excellente, surpassant celle de n'importe quel sommet du polyèdre en question : la direction trouvée est considérée comme très satisfaisante. On construit alors un nouveau point **E**, pour "extended" en prolongeant au-delà de R, le segment W-R d'une longueur égale à sa moitié. A ce stade, le rang de la réponse en E détermine le polyèdre suivant, N B E si la réponse en E est encore en progression (il y a dilatation du polyèdre), N B R si la réponse en E est en retrait (dilatation rejetée).

2ème cas **N<R<B**

La direction trouvée est considérée comme ni particulièrement satisfaisante ni particulièrement mauvaise. Il n'y aura ni dilatation ni contraction : le point R remplace simplement le point W dans le polyèdre suivant comme dans la méthode simplex à pas fixe.

3 ème cas **W<R<N**

---

[1] NELDER J.A., MEAD R. "Computer Journal" 1965, 7, 308-313 : A simplex Method for Function Minimization.

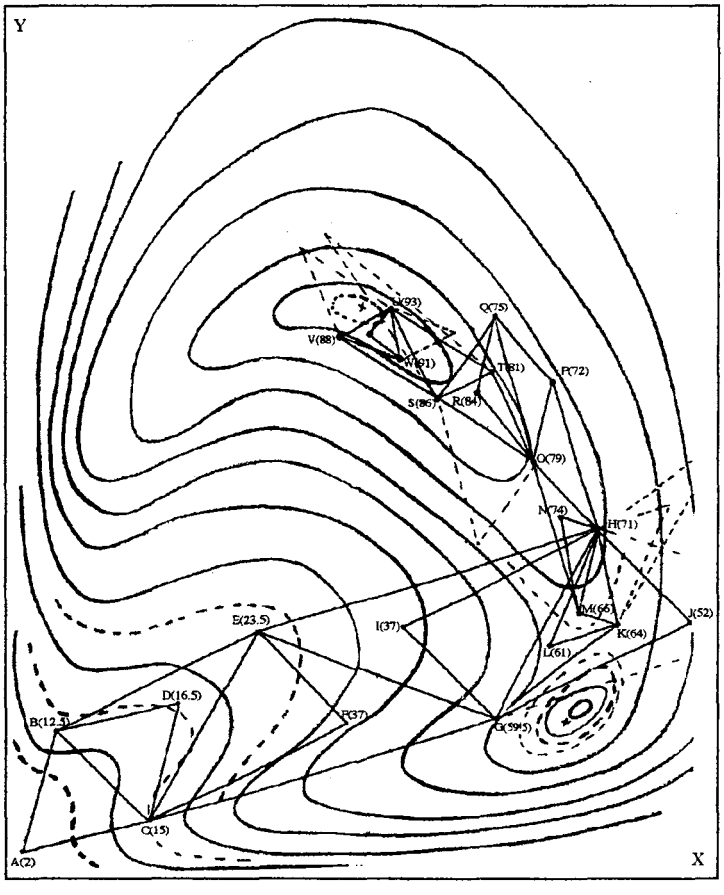
La réponse en R est plus mauvaise que celle de n'importe quel sommet du polyèdre précédent, exception faite cependant de l'ancien point W : on suspecte que R se retrouve trop excentré à cause de la taille excessive du polyèdre. On refait donc une expérience dans la même direction que R, mais un peu moins loin : typiquement au milieu du segment constitué du barycentre (noté G) qu'on vient d'utiliser et R. Le rang de la réponse en C_R (pour contracter de R) détermine le polyèdre suivant : C_R N B si la réponse en C_R est en progression (il y a contraction du polyèdre), R N B dans le cas contraire (contraction rejetée).

4 ème cas **R < W**

La réponse en R est plus mauvaise que celle de l'ancien point ou bien elle ne peut être obtenue. On construit cette fois le point C_W, pour contracté de W, situé au milieu du segment W-G. Le rang de la réponse déterminera encore une fois le polyèdre futur : C_W N B si la réponse en C_W est quelque peu meilleure que celle en W (il y a contraction du polyèdre), sinon c'est l'ancien point W qui est conservé (contraction rejetée) et on a plus qu'à rechercher un nouvel axe de progression du côté du symétrique de N, comme dans la méthode simplex à pas fixe.

L'utilisation d'un simplex à pas variable permet de diminuer considérablement le risque de blocage sur un optimum local (fig. 84) :

Fig. 84 - Simplex à pas variable dans le cas d'optimum locaux.



c) Choix du pas et de l'orientation initiaux

On doit s'efforcer (surtout dans le simplex à pas fixe) d'explorer d'abord l'espace proche du point de départ origine des axes (en faisant varier les paramètres un à un dans n expériences) afin de choisir des pas dont l'incidence sur la réponse soit à peu près comparable. Le simplex est ensuite généralement orienté de façon que l'origine des axes soit confondue avec le point de départ et que le centre du simplex soit situé sur la première bissectrice du polyèdre. Les coordonnées réelles d'un point peuvent être déterminées à partir de la matrice de coordonnées réduites[1] :

$$\mathcal{X}_{i,j} = \mathcal{X}_{1,j} + \delta_{i,j} * \Delta X_j$$

ΔX_j représente le pas de variation choisi pour le paramètre X_j et j varie de 1 à k.

$\mathcal{X}_{i,j}$ représente la coordonée réelle du point i et i varie de 1 (point de départ) à k+1.

$\delta_{i,j}$ représente la valeur réduite δ_j du point i dans la matrice de coordonnées réduites :

Paramètres :	X_1	X_2	X_3	...	X_{h-1}	...	X_j
Point 1 ou A	0	0	0	...	0	..	0
2 ou B	p	q	q	...	q	..	q
3 ou C	q	p	q	...	q	..	q
4 ou D	q	q	p	...	q	..	q
:	:	:	:	⋱	:		:
h ou H	q	q	q	...	p	..	q
:	:	:	:		:	⋱	:
k+1 point	q	q	q	...	q	..	p

où les valeurs de p et q sont les suivantes :

$$p = \frac{1}{k\sqrt{2}} \left(k-1+\sqrt{k+1} \right)$$

$$q = \frac{1}{k\sqrt{2}} \left(-1+\sqrt{k+1} \right)$$

Comme pour le choix du pas, l'opération n'a vraiment d'intérêt que pour le simplex à pas fixe, pour lequel la notion de régularité prend un sens : elle est beaucoup moins importante pour le simplex à pas variable qui subit des déformations continuelles.

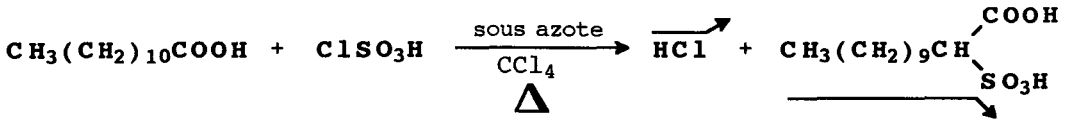
---

[1] PORTE C., DEBREUILLE W., DELACROIX A. (CNAM) "L'actualité Chimique" 1984, Oct, 45-54 et 1986, Juin-Juil., 1-11 : La méthode simplex et ses dérivés.

2° APPLICATION A LA SULFONATION DE L'ACIDE DODECANOIQUE

a) Sélection d'une réponse à optimiser

Rappel du mode opératoire type des sulfonations



Charge du réacteur avec la quantité nécessaire d'acide gras et de solvant et purge de l'air contenu dans le réacteur par un barbotage d'azote. Introduction plus ou moins rapide ensuite de l'acide chlorosulfonique, tout en maintenant la température, l'agitation et le barbotage d'azote à des niveaux qui auront été fixés pour cette opération. Changement éventuellement des consignes pour une phase plus ou moins longue dite de finition des réactions. Arrêt du chauffage, puis de l'agitation et enfin du barbotage de l'azote : on laisse la cristallisation s'accomplir au cours d'un refroidissement naturel très progressif et un repos plus ou moins long. Extraction du produit du réacteur, filtration sur fritté et lavages sur filtre par des portions de solvants purs jusqu'à obtenir un produit blanc puis essorage et enfin séchage du produit en dessicateur jusqu'à masse constante.

Où l'on démontre que le rendement en produit sec ne saurait être pris comme critère de réponse

Certains des facteurs influençant le rendement en produit isolé sec, peuvent être fixés indépendamment de toute contrainte liée au matériel : ce sont les facteurs stoechiométriques, la concentration de l'acide gras, la durée de la finition, la durée du repos pour la cristallisation. Certains autres facteurs exigent seulement une bonne maitrise du matériel, comme le bon respect des consignes de température (une, deux ou même trois valeurs pour l'addition, la finition et la cristallisation), viennent ensuite le niveau d'agitation (une ou deux valeurs pour l'addition et la finition), éventuellement le débit d'azote si on fonctionne en barbotage (une ou deux valeurs), enfin le rythme de l'addition (ou bien sa durée). On trouve enfin des facteurs beaucoup plus difficiles à maitriser, comme les quantités de solvants qui vont être utilisées pour la filtration (qui vont aussi dépendre de l'état du produit désiré et singulièrement de sa couleur), la température de la filtration et des lavages sur filtre, le rythme initial du refroidissement pour la cristallisation.

Finalement, plusieurs raisons s'additionnent, qui s'opposent à l'adoption du rendement en produit sec en tant que critère de réponse. Vu le nombre de facteurs identifiés (d'onze à quinze suivant les options), il faudrait pour s'en sortir, pouvoir enchaîner rapidement les expérimentations, ce qu'empêche malheureusement la lourdeur des opérations d'isolation. La reproductibilité des opérations d'isolation risque de toute façon de bloquer l'évolution du simplex au delà d'un certain stade d'évolution. On risque enfin d'éprouver des difficultés pour départager les cas de non-cristallisation qui ne manqueront pas de se présenter tout au début du simplex.

Où la réponse sera plutôt une formule mathématique issue d'analyses CLHP

Une bonne méthode pour éliminer les problèmes précédents, est de pratiquer une analyse par prélèvement, au plus tôt en fin de sulfonation et au plus tard avant cristallisation. Nous avons choisi une technique CLHP phase inverse, avec détection ultraviolette déjà mise au point auparavant, mais que nous avons perfectionnée en la rendant beaucoup plus rigoureuse.

Prélèvement et préparation de l'échantillon

Le volume de prélèvement est à chaque fois adapté à la concentration initiale des réactifs de façon à garantir à peu près les mêmes conditions d'élution (soit 2,5 millilitres pour une concentration initiale d'acide gras d'une mole par litre). On évapore aussitôt l'échantillon à température ambiante par un courant d'air comprimé, ce qui présente un double intérêt : refroidir pour ne pas fausser la durée de réaction et éliminer le solvant qui peut être gênant en ultraviolet. Le résidu est ensuite dissous dans 50 ml du mélange qui sera utilisé pour l'élution, à savoir méthanol/eau+0,04M Acide phosphorique = 82/18.

Formule mathématique de la réponse

Au moins deux injections sont réalisées et l'aire des pics relevés (10 microlitres et 215nm), puis, une deuxième série est réalisée de la même manière, après addition de quantités connues des acides dodécanoique (0,25 grammes, Mmolaire 200g) et alpha sulfododécanoique (0,25 grammes, Mmolaire 280g). On en déduit un rapport R1 (% molaire en réalité) :

$$R_1 = \frac{100 \times \dfrac{0{,}25 / 280}{\dfrac{\text{Aire Sulfo 2}}{\text{Aire Sulfo 1}} - 1}}{\dfrac{0{,}25 / 200}{\dfrac{\text{Aire Acide gras 2}}{\text{Aire Acide gras 1}} - 1} + \dfrac{0{,}25 / 280}{\dfrac{\text{Aire Sulfo 2}}{\text{Aire Sulfo 1}} - 1}}$$

où 200 et 280 sont resp. les masses molaires des acides dodécanoique et 2-sulfododécanoique.

Le résultat est ensuite corrigé arbitrairement pour obtenir une réponse R_2, qui tienne compte des quantités éventuelles de produit de double sulfonation.

$$R_2 = \frac{100 \times R_1}{R_1 \times \dfrac{\text{Aire Disulfo 1}}{\text{Aire Sulfo 1}} + 100}$$

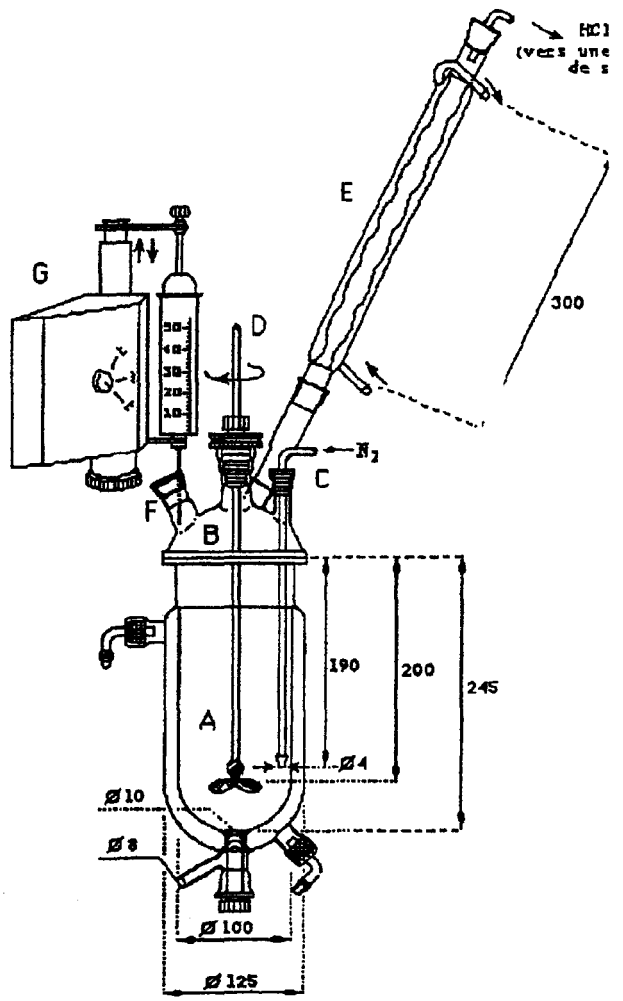
Complément de réponse : récupération de l'acide alpha sulfododécanoique

On cherchera dans la mesure du possible à récupérer le produit pur par la méthode habituelle, même si cela est effectué avec un certain décalage temporel (l'opération la plus longue est le séchage sous vide). L'écart constaté entre rendement en produit sec et réponse expérimentale permettra alors d'appréhender dans de bonnes conditions les éventuelles anomalies de cristallisation. On figera la durée (à température ambiante) de la cristallisation à une nuit, durée jugée suffisante pour un réacteur d'un litre sauf cas exceptionnel.

Matériel pour la mise en œuvre de la sulfonation

Nous disposions d'un réacteur thermostatique d'un litre de capacité et d'un bain thermostatique (1000 watts) assurant un renouvellement rapide (< 5 secondes) du fluide caloporteur. Nous avons rejeté l'ampoule de coulée traditionnelle mais par trop imprécise, pour retenir un matériel de type pousse-seringue, à piston et corps cylindrique en verre rodé et aiguille d'introduction en acier. Une fois installé dans un plan vertical, l'appareil s'est révélé d'un emploi très pratique : grâce à l'introduction de l'acide chlorosulfonique à travers un bouchon à jupe rabattable en élastomère silicone, on élimine à la fois volume mort et problèmes d'incompatibilité chimique. Enfin, nous avons aussi adopté un débimètre à bille (non représenté), pour pouvoir quantifier le dégazage par l'azote.

Fig. 85 - Matériel de sulfonation 1 litre pour optimisation simplex.



A : Réacteur thermostatique d'un litre
B : Coucercle avec joint composite "teflon"+ âme so
C : Tubbe adducteur pour l'azote
D : Joint "teflon" pour agitateur en verre 8 mm
E : Réfrigérant à boules
F : Bouchon silicone à jupe rabattable
G: Pousse-seringue mécanique

b) Sélection des variables et domaine de variation

Introduction

Un grand nombre de facteurs sont naturellement éliminés grâce au type de réponse sélectionné. D'autres simplifications ont été décidées dans un but de simplification : ainsi, nous avons adopté des consignes identiques entre phase d'addition et de finition, que ce soit pour la température ou le débit d'azote et une vitesse d'agitation fixe pour toutes les expérimentations.

Variables retenues

Nous avons finalement choisi de conserver les variables suivantes (sans préjuger de l'ordre d'importance relative) :

X_1 : Température du bain thermostatique en °C.
X_2 : Concentration de l'acide dodécanoique en moles/l.
X_3 : Durée d'addition, en minutes.
X_4 : Débit d'azote en litres/heure et mole d'HCl à éliminer.
X_5 : Durée de finition, en minutes.
X_6 : Raport stoechiométrique : agent sulfonant/acide gras.

Limitation du domaine de variation

Certaines limitations sont issues de l'expérience accumulée. Par exemple, on a constaté que la réaction de sulfonation n'était pas encore très active à la température de 65°C et que d'un autre côté, la dégradation thermique commençait à faire des ravages lorsque la température du fluide caloporteur dépassait trop largement celle d'ébullition du solvant.

L'expérience a montré également qu'il était tout à fait possible d'obtenir de bons rendements sur une durée d'une journée : cela doit nous conduire à rejeter les expériences qui conduiraient à un gain trop peu significatif pour une durée prohibitive. Enfin, la littérature montre abondamment que l'acide chlorosulfonique doit être utilisé à un ratio proche de l'unité (contrairement à l'anhydride sulfurique qui demande des rapports élevés). D'autres limites proviennent plus simplement des matériels de mesures mis en oeuvre (exemple : débits minimum et maximum d'azote). Finalement, nous avons convenu d'un domaine à explorer :

X_1	Température	:	64 - 76 °C.
X_2	Concentration	:	0,5 - 1,5 moles/l.
X_3	Addition	:	10 - 330 minutes.
X_4	Débit d'azote	:	2,66 - 108,6 lit./mole.h.
X_5	Finition	:	30 - 270 minutes
X_6	$ClSO_3H$/acide	:	0,95 - 1,05

c) Construction du simplex initial

On se propose d'utiliser la méthode simplex à pas variable avec une méthode classique d'orientation mais quelque liberté sur le choix du pas initial : dans notre variante, les limites du domaine tiennent lieu de matrice de pas initial et on opérera souvent par contraction.

Simplex initial

Point origine et variation maximum autorisée

$$\underline{A}\begin{vmatrix} \aleph_{A1} = 64 & \text{(Température en °C)} \\ \aleph_{A2} = 0,50 & \text{(Concentration en M/l)} \\ \aleph_{A3} = 10 & \text{(Addition en minutes)} \\ \aleph_{A4} = 2,66 & \text{(Azote en lit./h.mole)} \\ \aleph_{A5} = 30 & \text{(Finition en minutes)} \\ \aleph_{A6} = 0,95 & \text{(Stoechiométrie)} \end{vmatrix} \quad \Delta\begin{vmatrix} \Delta X_1 = 12 \\ \Delta X_2 = 1,00 \\ \Delta X_3 = 320 \\ \Delta X_4 = 105,94 \\ \Delta X_5 = 240 \\ \Delta X_6 = 0,10 \end{vmatrix}$$

Pour calculer les coordonnées des autres points, on utilise la matrice de coordonnées réduites :

Paramètre :	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
Expérim. A	0	0	0	0	0	0
B	p	q	q	q	q	q
C	q	p	q	q	q	q
D	q	q	p	q	q	q
E	q	q	q	p	q	q
F	q	q	q	q	p	q
G	q	q	q	q	q	p

où p et q ont les valeurs arrondies suivantes :

p = 0,901060

q = 0,193954

Exemple d'application : on calcule les coordonnées réelles du point C.

$$\underline{C}\begin{vmatrix} \aleph_{C1} = \aleph_{A1} + q.\Delta X_1 = 66,33 & \text{(Température en °C)} \\ \aleph_{C2} = \aleph_{A2} + p.\Delta X_2 = 1,40106 & \text{(Concentration en M/l)} \\ \aleph_{C3} = \aleph_{A3} + q.\Delta X_3 = 72,06 & \text{(Addition en minutes)} \\ \aleph_{C4} = \aleph_{A4} + q.\Delta X_4 = 23,21 & \text{(Azote en lit./h.mole)} \\ \aleph_{C5} = \aleph_{A5} + q.\Delta X_5 = 76,50 & \text{(Finition en minutes)} \\ \aleph_{C6} = \aleph_{A6} + q.\Delta X_6 = 0,96939 & \text{(Stoechiométrie)} \end{vmatrix}$$

d) Résultats du simplex initial et expérimentations connexes

Tab. 32 - Constitution et résultats du simplex initial.

EXP	T°C	Concentr. M/l	Addition minutes	Azote lit./h.M	Finition minutes	Stoech.	Rdt % net	ANALYSE et REPONSE (**)	R_1 R_2
A	64,00	0,50000	10,00	2,66	30,00	0,95000	0	10,033 (0,139)	**9,9**
B	74,80	0,69395	72,06	23,21	76,50	0,96939	75,8	89,559 (0,036)	**86,7**
C	66,33	1,40106	72,06	23,21	76,50	0,96939	0	34,962 (0,798)	**27,3**
D	66,33	0,69395	298,34	23,21	76,50	0,96939	58,4	79,607 (0,095)	**74,0**
E	66,33	0,69395	72,06	98,12	76,50	0,96939	0	74,581 (0,080)	**70,4**
F	66,33	0,69395	72,06	23,21	246,30	0,96939	70,1	78,895 (0,076)	**74,4**
G	66,33	0,69395	72,06	23,21	76,50	1,04010	0	65,041 (0,173)	**58,4**

(**) : Entre parenthèses, le rapport des aires disulfo/sulfo à la longueur d'onde de 215 nm.

La méthode de construction du simplex initial est ainsi conçue qu'exception faite de l'expérimentation d'origine, les paramètres varient tout au plus deux par deux : on conviendra que c'est encore trop pour analyser les résultats au premier ordre. Par chance, nous avions quelque peu limité l'amplitude de variation du facteur stœchiométrique de sorte qu'il est possible de se servir à ce stade précoce, de l'expérimentation G comme d'un point de référence (évidemment l'influence du facteur stœchiométrique sera appelée à reprendre toute son importance en fin d'optimisation)

Considérant d'abord l'effet de la température, il convient de comparer les expérimentations B et G. Le rendement net est d'emblée à peu près correct pour B (haute température) alors qu'il est nul pour G (basse température) et cela malgré le petit avantage stœchiométrique. La différence est également très élevée en ce qui concerne les réponses et nul doute qu'il faut voir là, la matérialisation d'une barrière énergétique. On note aussi que toutes les expérimentations de basse température présentent des rapports disulfonation/ monosulfonation élevés, signe que l'agent de sulfonation s'accumule dangereusement dans le milieu (régulation cinétique du taux de disulfonation).

L'effet de la concentration de travail est aussi très perceptible : il suffit de comparer les rapports disulfonation/monosulfonation, d'une part pour C et d'autre part pour toutes les autres expérimentations, pour se rappeler que les fortes concentrations favorisent les réactions bi-moléculaires.

L'effet du barbotage d'azote est sensible, mais si la réponse de E (très fort débit d'azote) est en net progrès sur celle de G (faible débit), il ne semble pas qu'on atteigne grâce à ce seul facteur, un niveau de réponse tel, qu'il puisse déjà se concrétiser par une cristallisation.

C'est l'augmentation massive de la durée d'addition avec D, ou de finition avec F, qui permet le mieux de compenser l'influence négative de la basse température. Ces deux dernières expérimentations sont du reste les seules avec B, à avoir donné lieu à une cristallisation de produit dans le milieu réactionnel. On constate cependant des disparités de rendements entre D et F : on devra vraisemblablement en chercher la cause à travers une impureté qui échappe à l'analyse CLHP : on pense ici au dégazage de l'acide chlorhydrique restant dissous, bien mieux géré avec l'expérimentation F, du fait que le dégazage couvre mieux la période où l'agent de sulfonation est présent en totalité.

Expérimentations connexes au simplex initial

Avant de passer à d'autres simplex, il faut savoir qu'en réalité on dispose d'une base de données un peu plus large que prévu pour un raisonnement au premier ordre, puisque parmi les expériences qui n'avaient pas donné de produit cristallisé après une nuit de repos, certaines ont été en fait poursuivies le surlendemain : la durée de la phase de finition était alors portée au standard de l'expérimentation F.

Tab. 33 - Expériences connexes comparées à l'expérimentation F.

EXP	T°C	Concentr. M/l	Addition minutes	Azote lit./h.M	Finition minutes	Stoech.	*Rdt % net*	ANALYSE et RÉPONSE R_1 (**) R_2
F	66,33	0,69395	72,06	23,21	246,30	0,96939	*70,1*	78,895 (0,076) **74,4**
C'	66,33	1,40106	72,06	23,21	246,30	0,96939	*52,2*	74,902 (0,124) **68,5**
E'	66,33	0,69395	72,06	98,12	246,30	0,96939	*79,0*	91,207 (0,060) **86,4**

(**) : Entre parenthèses, le rapport des aires disulfo/sulfo à la longueur d'onde de 215 nm.

On notera qu'avec la conjonction d'un temps de finition et un débit d'azote tout deux importants, l'expérimentation E' se trouve enfin pouvoir rivaliser efficacement avec B, alors qu'il y a confirmation en ce qui concerne l'impact négatif des hautes concentrations sur les résultats. Il reste qu'avec C', le rapport de disulfonation/monosulfonation parait singulièrement plus faible que ce à quoi on pouvait s'attendre au vu de l'expérimentation C : la réversibilité de la double sulfonation semble donc acquise sur une longue durée (passage d'une régulation cinétique à une régulation thermodynamique).

e) Evolution ultérieure du simplex

La plus mauvaise réponse dans le simplex initial étant celle de A, on construit le point H, symétrique par rapport à l'hyperface BCDEFG :

$$X_{Hi} = 2 * \frac{X_{Bi} + X_{Ci} + X_{Di} + X_{Ei} + X_{Fi} + X_{Gi}}{6} - X_{Ai}$$

La réponse en H étant supérieure à celles de tous les points du simplex initial, une expansion est réalisée, qui conduit au point I, mais la réponse étant en retrait, le point ne sera pas conservé.

$$X_{Ii} = 3 * \frac{X_{Bi} + X_{Ci} + X_{Di} + X_{Ei} + X_{Fi} + X_{Gi}}{6} - 2 X_{Ai}$$

Ensuite, on remarquera que c'est l'analyse seule qui permet de désigner l'expérimentation C comme étant la plus mauvaise parmi pas moins de trois cas non cristallisation. Le symétrique de C n'étant pas réalisable (concentration négative), on effectue une contraction du côté de C pour arriver en J :

$$X_{Ji} = \frac{1}{2} * \frac{X_{Hi} + X_{Bi} + X_{Di} + X_{Ei} + X_{Fi} + X_{Gi}}{6} + \frac{1}{2} X_{Ci}$$

Le plus mauvais point suivant est G(58,4). Le symétrique est rejeté, car franchement en dessous des limites fixées (stœchiométrie). On effectue donc une nouvelle contraction pour arriver à K(75,3). Le plus mauvais point suivant qui est E(70,4) subit le même sort, car le symétrique n'étant pas non plus réalisable (débit d'azote négatif), on opèrera une nouvelle contraction pour obtenir L(80,4).

A ce stade, toutes les expérimentations qui n'avaient pas donné de produit cristallisé sont éliminées. La sélection du nouveau plus mauvais point est délicate dans le simplex n°5 puisque deux points sont très proches par leur réponse : D(74,0) et F(74,4). N'étant pas encore à même de juger si la différence est réellement significative, on fait appel aux rendements en produit sec isolé qui confirment l'infériorité du point D.

Tab. 34 - Coordonnées, analyse et réponses des expériences successives.

EXP.	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	*Rdt % net*	ANALYSE et REPONSE R_1 (**) R_2
A	64,00	0,50000	10,00	2,66	30,00	0,95000	*0*	10,033 (0,139) **9,9**
B	74,80	0,69395	72,06	23,21	76,50	0,96939	*75,8*	89,559 (0,036) **86,7**
C	66,33	1,40106	72,06	23,21	76,50	0,96939	*0*	34,962 (0,798) **27,3**
D	66,33	0,69395	298,34	23,21	76,50	0,96939	*58,4*	79,607 (0,095) **74,0**
E	66,33	0,69395	72,06	98,12	76,50	0,96939	*0*	74,581 (0,080) **70,4**
F	66,33	0,69395	72,06	23,21	246,30	0,96939	*70,1*	78,895 (0,076) **74,4**
G	66,33	0,69395	72,06	23,21	76,50	1,04010	*0*	65,041 (0,173) **58,4**
H sym.A	71,50	1,12360	209,55	68,73	179,70	1,01236	*76,8*	92,411 (0,028) **90,0**
I dilat H	75,22	1,43540	309,33	101,76	254,40	1,04354	*77,4*	94,367 (0,098) **86,4**
J contr.C	67,47	1,08330	102,38	33,25	99,25	0,97887	*60,9*	86,070 (0,092) **79,7**
K contr.G	67,56	0,76220	104,90	34,08	101,15	1,00912	*63,9*	82,093 (0,109) **75,3**
L contr.E	67,67	0,76789	107,64	66,20	103,20	0,97707	*75,9*	85,816 (0,068) **80,4**
M contr.D	67,78	0,77400	204,89	32,33	105,42	0,97771	*75,7*	85,578 (0,089) **79,4**
N contr.F	67,90	0,78073	102,82	33,09	178,58	0,97841	*79,5*	88,988 (0,062) **84,3**
O sym. K	71,48	0,97896	161,54	51,52	146,41	0,95548	*81,3*	88,215 (0,029) **86,0**
P sym. J	72,91	0,62308	183,79	58,44	164,02	0,97794	*87,1*	94,795 (0,028) **92,3**
Q sym. M	74,31	0,88195	74,25	68,07	177,38	0,97917	*84,2*	90,947 (0,044) **87,4**
R sym. L	76,63	0,92623	160,36	34,82	204,33	0,98052	*87,4*	92,388 (0,035) **89,5**
S contr.N	70,75	0,82602	123,21	41,94	168,32	0,97878	*85,2*	90,409 (0,044) **87,0**
T sym. O	75,49	0,71269	112,86	46,88	177,01	1,01058	*90,6*	94,429 (0,038) **91,2**
U sym. B	72,40	1,00391	215,94	83,09	280,42	1,01039	*89,5*	96,819 (0,021) **94,9**
V contr.B	74,20	0,77144	108,03	38,18	127,48	0,97964	*88,4*	91,807 (0,037) **88,7**
W contr.S	72,46	0,83293	132,34	47,23	169,99	1,00129	*90,7*	95,903 (0,019) **94,2**

(**) : Entre parenthèses, le rapport des aires disulfo/sulfo à la longueur d'onde de 215 nm.

Tab. 35 - Constitution des différents simplex et réponses R2.

N°	EXPERIMENTATIONS ET REPONSES (R_2)							<R_2>	Ecart moyen
1	A(9,9)	B(86,7)	C(27,3)	D(74,0)	E(70,4)	F(74,4)	G(58,4)	57,30	22,11
2	H(90,0)	B(86,7)	C(27,3)	D(74,0)	E(70,4)	F(74,4)	G(58,4)	68,74	14,80
2'	I(86,4)	B(86,7)	C(27,3)	D(74,0)	E(70,4)	F(74,4)	G(58,4)	68,23	14,50
3	H(90,0)	B(86,7)	J(79,7)	D(74,0)	E(70,4)	F(74,4)	G(58,4)	76,23	7,92
4	H(90,0)	B(86,7)	J(79,7)	D(74,0)	E(70,4)	F(74,4)	K(75,3)	78,64	5,85
5	H(90,0)	B(86,7)	J(79,7)	D(74,0)	L(80,4)	F(74,4)	K(75,3)	80,07	4,82
6	H(90,0)	B(86,7)	J(79,7)	M(79,4)	L(80,4)	F(74,4)	K(75,3)	80,84	4,29
7	H(90,0)	B(86,7)	J(79,7)	M(79,4)	L(80,4)	N(84,3)	K(75,3)	82,26	4,07
8	H(90,0)	B(86,7)	J(79,7)	M(79,4)	L(80,4)	N(84,3)	O(86,0)	83,79	3,39
9	H(90,0)	B(86,7)	P(92,3)	M(79,4)	L(80,4)	N(84,3)	O(86,0)	85,59	3,62
10	H(90,0)	B(86,7)	P(92,3)	Q(87,4)	L(80,4)	N(84,3)	O(86,0)	86,73	2,72
11	H(90,0)	B(86,7)	P(92,3)	Q(87,4)	R(89,5)	N(84,3)	O(86,0)	88,03	2,20
12	H(90,0)	B(86,7)	P(92,3)	Q(87,4)	R(89,5)	S(87,0)	O(86,0)	88,41	1,87
13	H(90,0)	B(86,7)	P(92,3)	Q(87,4)	R(89,5)	S(87,0)	T(91,2)	89,16	1,82
13'	H(90,0)	U(94,9)	P(92,3)	Q(87,4)	R(89,5)	S(87,0)	T(91,2)	90,33	2,12
14	H(90,0)	V(88,7)	P(92,3)	Q(87,4)	R(89,5)	S(87,0)	T(91,2)	89,44	1,49
15	H(90,0)	V(88,7)	P(92,3)	Q(87,4)	R(89,5)	W(94,2)	T(91,2)	90,47	1,80

Le symétrique de D n'étant pas réalisable (temps d'addition négatif), on effectue une contraction, qui donne M(79,4), puis F est éliminé à son tour avec une contraction qui aboutit à N(84,3). La taille du simplex s'étant ajustée, l'évolution normale peut reprendre : K(75,3) est d'abord remplacé par son symétrique O(86), puis, c'est au tour des points M(79,4) et J(79,7) d'être départagés grâce aux rendements nets. Finalement, c'est J qui est d'abord remplacé par son symétrique P(92,3), lequel devient le meilleur point obtenu jusqu'alors. D'après les règles d'évolution, on devrait ensuite procéder à une expansion, mais l'opération est repoussée parce que l'on sort franchement des limites. La réponse du symétrique du point M sera nettement plus commune avec Q(87,4), cependant qu'à ce stade (simplex 10), toutes les réponses ont passé la barre symbolique des 80 points et que l'écart moyen est descendu en dessous des 3 points.

Le plus mauvais point suivant est L(80,4) qui sera encore remplacé par son symétrique R(89,5) accepté malgré une température plus que limite. Le symétrique du point N(84,3) sera par contre rejeté, car en dehors des limites (T° Eb solvant cette fois trop nettement dépassée), on procède à une contraction qui ne fournit qu'une progression modeste avec S(87,0) mais qui provoque une nouvelle chute de l'écart moyen.

Le plus mauvais point suivant qui est O(86,0) est remplacé par son symétrique T(91,2). Le stade suivant voit l'élimination de B(86,7), qui était le dernier point survivant du simplex initial. L'application stricte des règles d'évolution (conjonction de temps d'addition et de finition trop longs) conduit à ne pas retenir le point symétrique (U(94,9) : tout de même réalisé pour information), au profit d'une contraction V(88,7). Enfin, la dernière opération sera elle-même une contraction, qui verra le point S(87,0) remplacé par W(94,2).

Les stades suivant auraient certainement vu l'élimination de Q(87,4) puis V(88,7) et ensuite R(89,5) (ou plutôt H(90,0) qui semble en fait inférieur à cause d'un rendement en produit sec anormalement faible).

f) Analyse globale des résultats

Evolution de la réponse

On note une évolution favorable de la réponse. Le simplex final contient quatre points sur sept dont la réponse atteint ou dépasse la barre symbolique des 90 et surtout l'homogénéité de résultat est bonne avec un écart moyen inférieur à 2. C'est là que le gain apparaîtra-t'il le plus significatif par rapport au simplex initial.

Analyse de la convergence de chaque facteur

On peut difficilement apprécier le regroupement des expérimentations dans un espace à trois dimensions puisque pas moins de vingt combinaisons de trois facteurs sont possibles. Par contre, on peut étudier chaque facteur pris isolément (fig. 86a, 86b, 86c).

Fig. 86a - Evolution (Temp. et N_2) trait plein : moyenne pour le simplex, en hachuré : l'écart type.

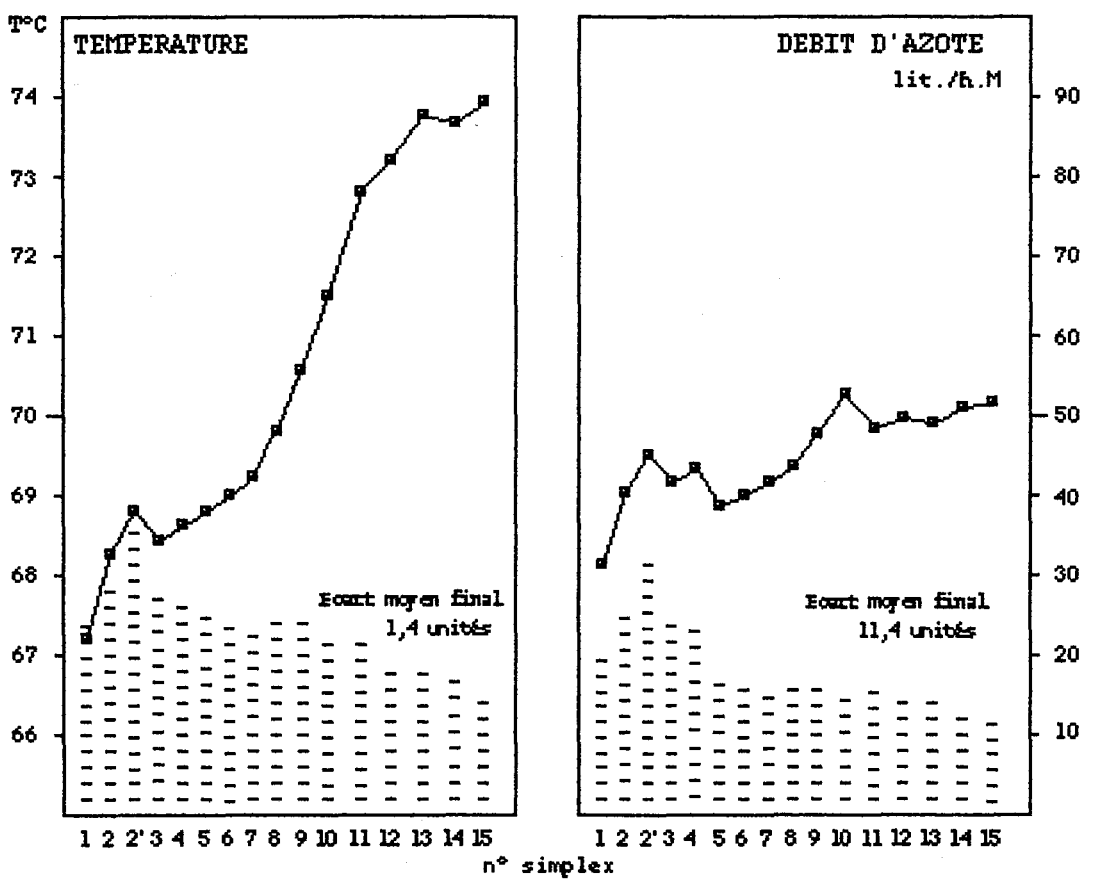
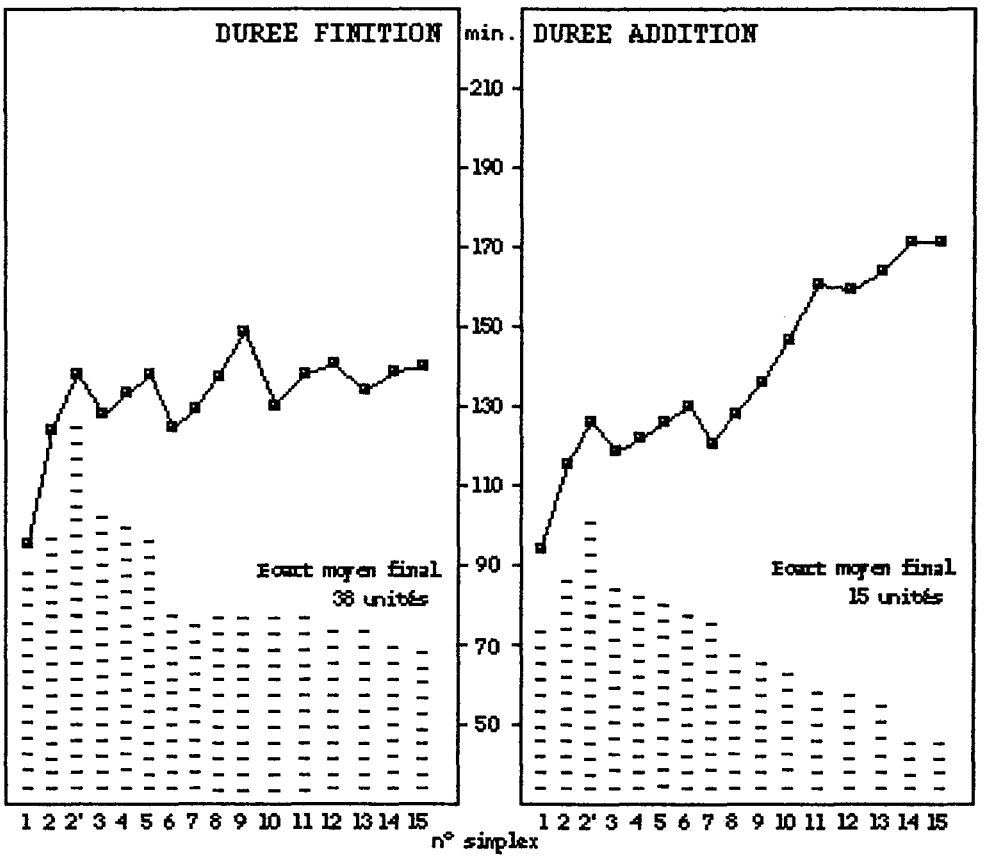


Fig. 86b - Evolution (Durées) trait plein : moyenne pour le simplex, en hachuré : l'écart type.



Température

L'évolution est la plus rapide et la plus régulière de tous les paramètres observés : tout indique donc qu'on a affaire à un paramètre très influent, voire dominant. Le rythme de progression se ralentit considérablement à l'approche de l'optimum.

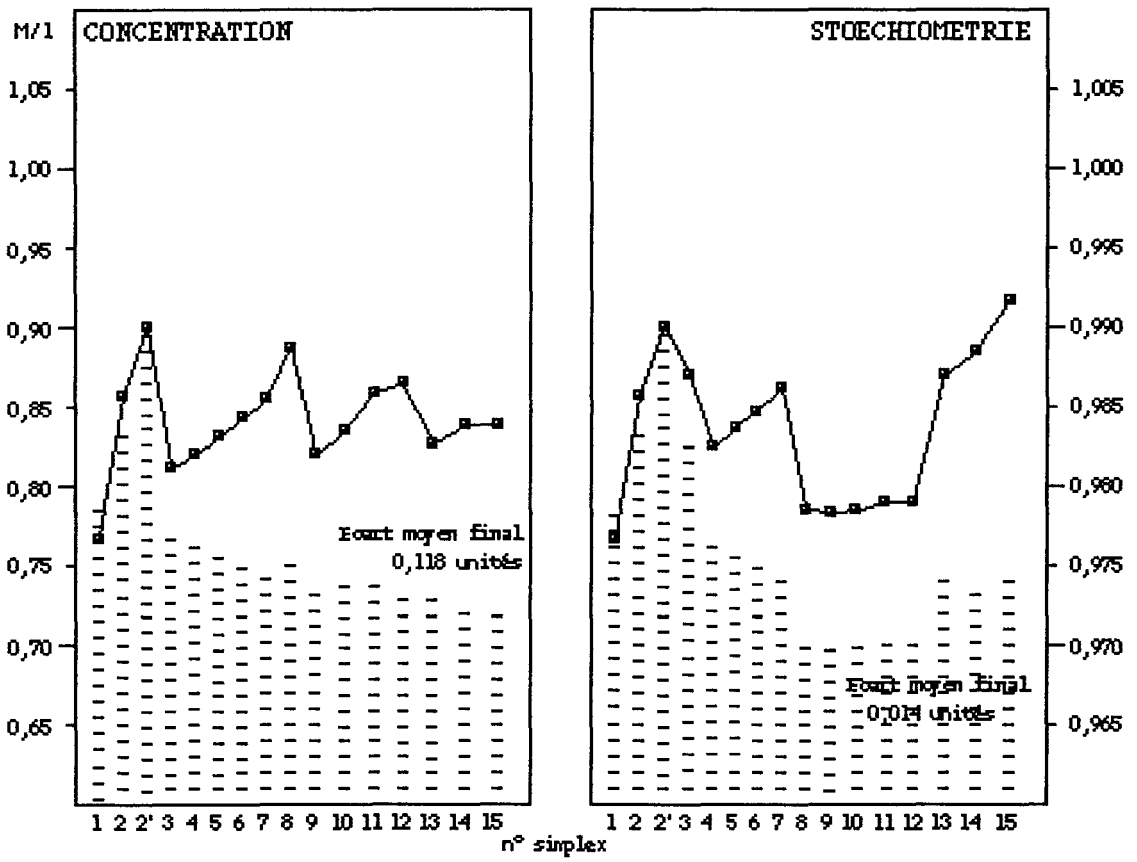
Concentration et durée de finition

On se rapproche d'une valeur optimum, mais avec de larges oscillations qui vont s'amortissant. Apparemment, on a affaire ici à des paramètres qui subissent des variations imposées par des paramètres beaucoup plus influents qu'eux, l'écart type final reste important.

Durée d'addition et débit d'azote

La progression de ces paramètres se produit avec quelques à coups, mais ce ne sont quand même pas les larges oscillations observées précédemment. Il semble qu'on ait affaire à des paramètres assez influant. L'évolution du débit d'azote est presque superposable à celle de la durée d'addition.

Fig. 86c - Evolution (Conc. et Stœch.) trait plein : moyenne pour le simplex, en hachuré : l'écart type.



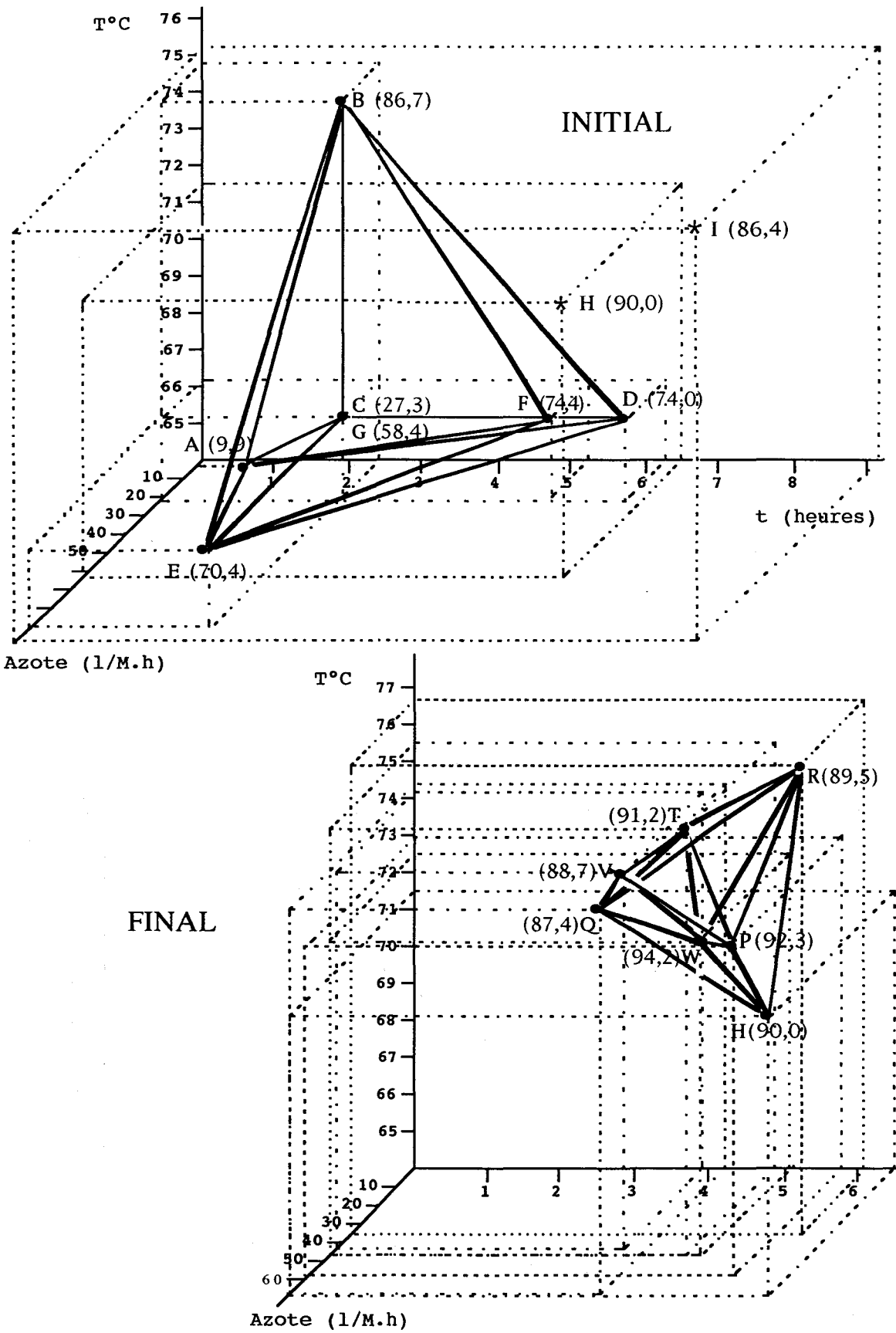
Stœchiométrie

La progression d'un paramètre peut être enfin complètement erratique. Soit l'influence du paramètre est vraiment faible ou bien le pas adopté est trop faible : visiblement, c'est cette dernière raison qu'il faut invoquer pour expliquer l'évolution du facteur stœchiométrique. On note cependant une tendance récente à rejoindre la stœchiométrie théorique, qui proviendrait justement du fait que le pas des autres facteurs commence seulement à s'ajuster.

Représentations en trois dimensions

Grâce aux résultats précédents, nous avons choisit la combinaison de facteurs qui fait le mieux ressortir la progression des facteurs dans l'espace, la température, le débit d'azote, et réunie sous le vocable temps, la somme des durées d'addition et de finition. On reconnaîtra qu'entre les simplex initiaux et finaux, la progression et le regroupement dans l'espace, s'ils sont sensibles, restent toutefois très modérés. Les surfaces d'isoréponses semblent relativement espacées et on se rappellera (expérimentation U), qu'elles s'étendent sans doute vers les durées allongées (fig. 87) :

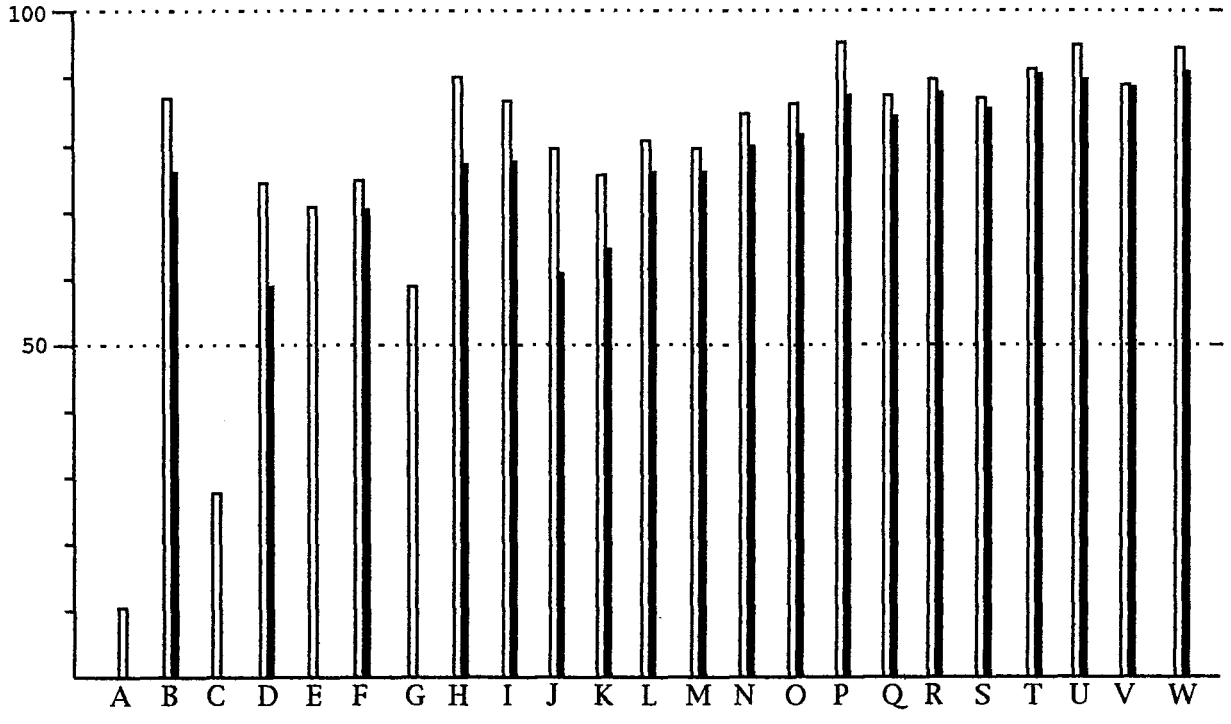
Fig. 87 - Simplex initial + points H et I/ simplex final (avec les réponses).



Différentiel réponse-rendement en produit sec

Au chapitre des réussites, on observe que le différentiel réponse-rendement va s'amenuisant, ce qui est le signe d'une cristallisation de plus en plus efficace (fig. 88) : le pari semble donc à priori gagné, d'avoir remplacé dans l'optimisation, le rendement en produit sec par une réponse calculée sur la base d'analyses CLHP.

Fig. 88 - Réponses R_2 et rendements nets (barres respectiv. claires et foncées).



Il est aussi possible de calculer les concentrations d'un certain nombre d'espèces chimiques présentes avant cristallisation pour déterminer à partir de quel niveau les impuretés sont vraiment gênantes (tab. 36).

Dans un premier groupe relativement homogène de 4 expérimentations, caractérisées par un bas niveau de concentration des impuretés : PTWU, on retiendra que l'efficacité optimum de la récupération de produit est observée pour une concentration d'acide alpha sulfoné comprise entre $0,575 < 0,650 < 0,784$ mole/litre.

On trouve ensuite un groupe de 7 expérimentations : BENVSQR, pour lesquelles la concentration de l'impureté "acide non sulfoné" est environ double de celui de la série précédente (le niveau des autres impuretés restant stable ou en légère augmentation). L'efficacité de la récupération parait toujours liée à la concentration de l'acide alpha sulfoné : celle-ci parait devoir être maintenant comprise entre $0,658 < 0,684 < 0,718$ mole/litre.

Si on compare deux à deux et à concentrations sensiblement égales d'acide alpha sulfoné, certaines expérimentations du premier et deuxième groupe, on s'aperçoit que le doublement de la concentration de l'impureté acide non sulfoné n'a pas eu d'impact pour les fortes concentrations de travail (W/Q) alors qu'il apparaît plus sensible pour les moyennes et faibles concentrations de travail (V/N et surtout B/P). Pour les expérimentations P et E', il apparaît aussi que le résultat aurait pu être meilleur si la stœchiométrie avait été plus favorable (l'intégralité de l'agent de sulfonation semble avoir été consommé).

Tab. 36 - Concentrations avant cristallisation (les expérimentations sont classées par niveaux d'impuretés croissants) et efficacité comparée de la récupération d'acide alpha sulfoné.

EXP(R_2)	Conc. acide alpha sulfoné C_1 =	Conc. acide disulfoné C_2 =	Conc. acide non sulfoné C_3 =	Concentration résidu d'acide chlorosulfonique	Efficacité récup. acide alpha sulfoné
	$\aleph_2 R_2/100$	$\aleph_2 R_1$(**)/100	$\aleph_2$-(C_1+C_2)	$\aleph_2\aleph_6$-(C_1+2C_2)	*Rdt %* /R_2
P(92,3)	0,57510	0,01654	0,03144	0	0,9437
T(91,2)	0,64997	0,02557	0,03714	0,01911	0,9934
W(94,2)	0,78462	0,01518	0,03313	0,01903	0,9628
U(94,9)	0,95271	0,02041	0,03079	0,02081	0,9431
B(86,7)	0,60165	0,02237	0,06992	0,02631	0,8743
E'(86,4)	0,59957	0,03797	0,05640	0	0,9143
N(84,3)	0,65816	0,04307	0,07950	0,02506	0,9430
V(88,7)	0,68427	0,02620	0,06097	0,01906	0,9966
S(87,0)	0,71864	0,03286	0,07452	0,02414	0,9793
Q(87,4)	0,77086	0,03529	0,07583	0,02514	0,9634
R(89,5)	0,82898	0,02995	0,06730	0,01931	0,9765
L(80,4)	0,61738	0,04481	0,10570	0,04278	0,9440
M(80,4)	0,61456	0,05895	0,10049	0,03138	0,9534
0(86,0)	0,84191	0,02504	0,11201	0,04338	0,9453
F(74,4)	0,51630	0,04191	0,13604	0,07319	0,9422
I(86,4)	1,24018	0,13274	0,06247	0	0,8958
H(90,0)	1,01124	0,02907	0,08329	0,06810	0,8533
K(75,3)	0,57394	0,06820	0,12006	0,05881	0,8486
D(74,0)	0,51352	0,05248	0,12795	0,05422	0,7892
C'(68,5)	0,95973	0,13013	0,31121	0,13819	0,7664
J(79,7)	0,86339	0,08578	0,13413	0,02546	0,7641
E(70,4)	0,48854	0,04140	0,16400	0,10136	0
G(58,4)	0,40527	0,07808	0,21060	0,16034	0
C(27,3)	0,38249	0,39089	0,62768	0,19390	0
A(9,9)	0,04950	0,00697	0,44353	0,41155	0

(**) = Aire disulfo/ aire sulfo à 215 nm.

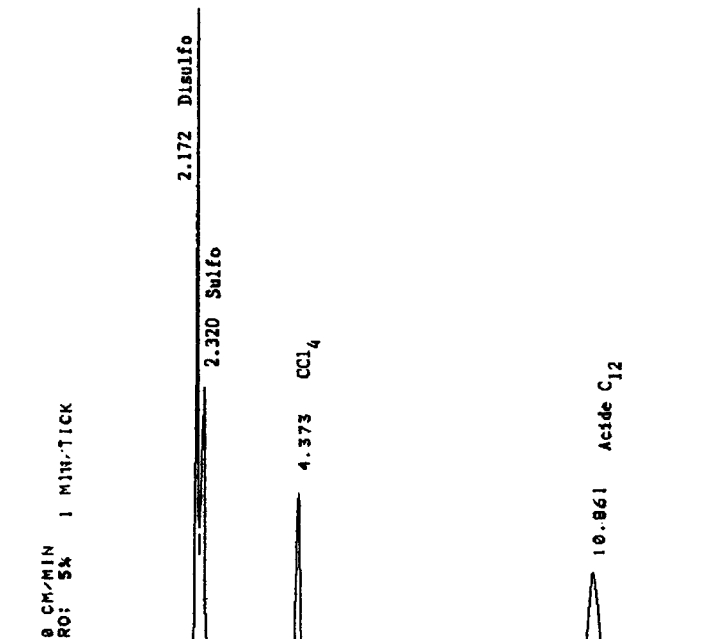
Au delà des deux premiers groupes d'expérimentations que nous avons retenues, il devient difficile de distinguer des groupes bien homogènes sur le plan des impuretés et nous avons retenu un classement en fonction de l'efficacité seulement de la récupération de l'acide alpha sulfoné.

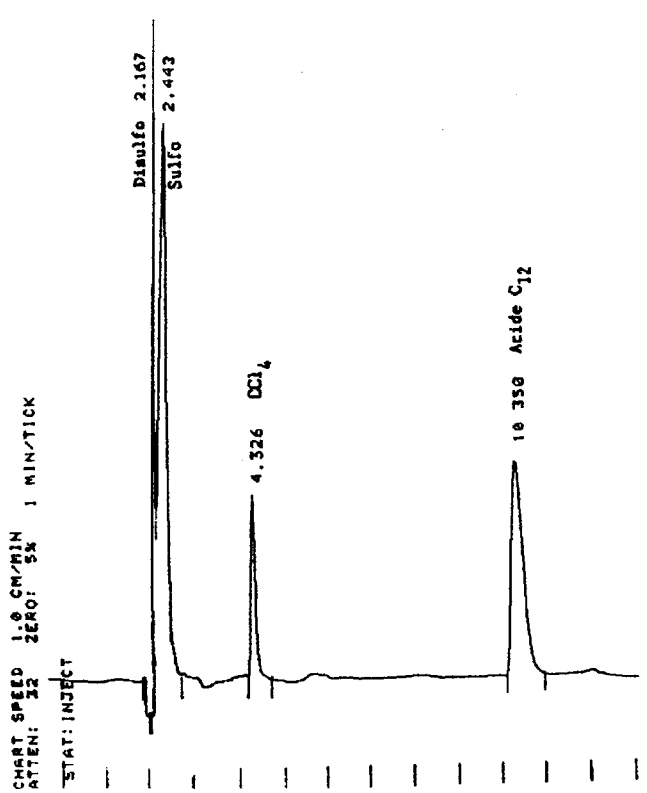
Ainsi dans un troisième groupe constitué des expérimentations : LMOF, le fait que la concentration en acide alpha sulfoné se trouve dans une zone adéquate pourrait expliquer que malgré des taux d'impuretés en augmentation sensible, les expérimentations L et M présentent des taux de récupérations convenables mais que penser de O ou F qui sont tout aussi convenables mais qui sont en dehors de la bonne zone de concentration optimum de l'acide alpha sulfoné : là, il faut se rappeler qu'il nous manque les concentrations d'acide chlorhydrique dissous qui doivent certainement jouer un rôle.

Pour la plupart des autres expérimentations, c'est le taux d'avancement de la réaction qui est trop faible ou bien la réaction s'est dirigée vers la formation de l'acide disulfoné en trop grande quantité comme pour G, I et C (température trop faible et/ou concentration trop forte) ou bien se sont divers handicaps qui se cumulent. Cette dernière observation montre bien le type de difficultés auxquelles on se heurte dès que l'on essaie de déterminer le seuil critique à ne pas dépasser pour telle ou telle impureté.

g) Exemples d'analyses CLHP

Fig. 89 - Analyse de la sulfonation C (Chromatogrammes sans et avec rajouts de réactifs et produits).





TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEPH.

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		2.3769	1.921	18488	BB
2		18.7608	2.167	145927	BV
3		50.8123	2.442	395233	VB
4		6.3355	4.326	49279	BB
5		21.7145	10.350	168902	BB
TOTALS:		100.0000		777829	

MULTIPLIER: 1.00000

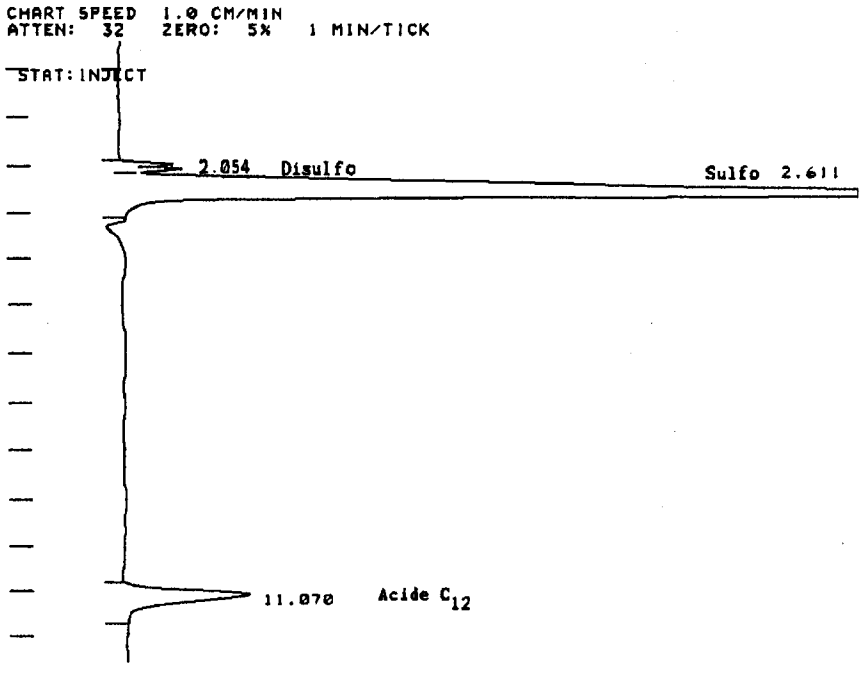
NOTES:
COLONNE NUCIB INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH : 18/82
DETECTION 215 NM
SULFONATION C
INJECT. 10 MICROLITRES
PREL. 1.784 ML
+0.25G LAUR. +0.25G SULF.LAUR.

TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS
CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEPH.

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		3.8935	1.922	21535	BB
2		28.1281	2.172	155579	BV
3		35.2351	2.320	194888	VV
4		5.3268	2.590	29463	VB
5		10.1996	4.373	56415	BB
6		17.2169	10.861	95228	BB
TOTALS:		100.0000		553108	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NUCIB INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH : 18/82
DETECTION 215 NM
SULFONATION C
INJECT. 10 MICROLITRES
PREL. 1.784 ML



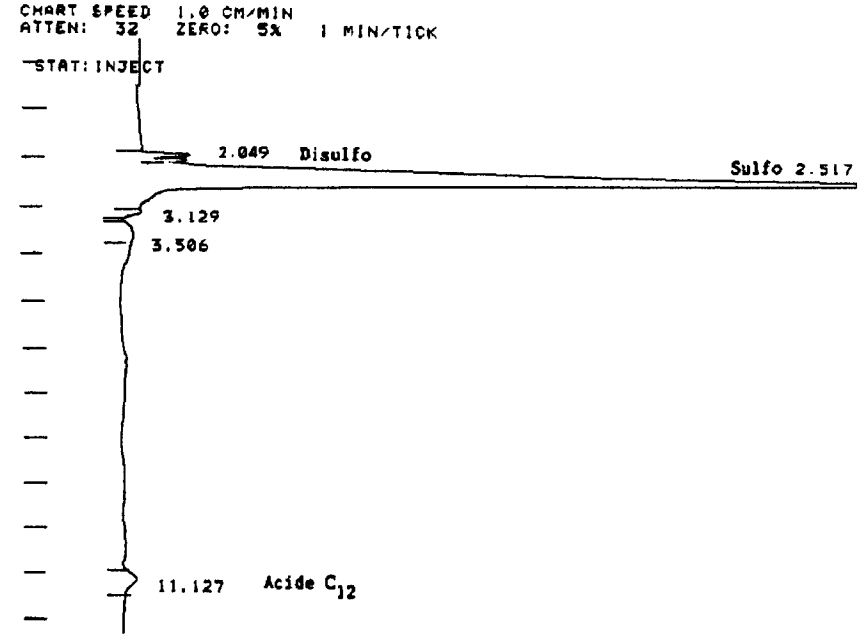
TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEPH.

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		1.4489	1.949	11409	BV
2		1.6108	2.054	12684	VV
3		85.3578	2.611	672119	VB
4		11.5833	11.070	91209	BB
TOTALS:		100.0000		787421	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH : 18/82
DETECTION 215 NM
SULFONATION U
INJECT. 10 MICROLITRES
PREL. 2.5 ML
+ 0.25G SULF. LAUR. + 0.25G LAUR.



TITLE: ACIDES SULFONIQUES ET ESTERS

CHANNEL NO: 1 SAMPLE: ACID.SULF. METHOD: STEPH.

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1		1.9394	1.952	10892	BV
2		1.9765	2.049	11100	VV
3		93.8035	2.517	526805	VV
4		0.3353	3.129	1883	T
5		0.6718	3.506	3773	BB
6		1.2735	11.127	7152	BB
TOTALS:		100.0000		561605	

MULTIPLIER: 1.00000

NOTES:
COLONNE NVC18 INVERSE
ELUANT : EAU+0.04M H3PO4/CH3OH : 18/82
DETECTION 215 NM
SULFONATION U
INJECT. 10 MICROLITRES
PREL. 2.5 ML

Fig. 90 - Analyse de la sulfonation U (Chromatogrammes sans et avec rajouts de réactifs et produits).

VI. CONCLUSION

Les acides alpha sulfo carboxyliques cristallisables, intermédiaires dans la synthèse des esters désirés, ont été obtenus dans le tétrachlorure de carbone, par action d'acide chlorosulfonique sur les acides carboxyliques saturés selon une procédure inédite, dont l'efficacité a été confirmée par les résultats d'une étude d'optimisation "SIMPLEX" du rendement.

Une méthode d'estérification des acides alpha sulfocarboxyliques par les alcools alkoxylés ou autres alcools plus classiques, a ensuite été mise au point, qui utilise la Chromatographie Liquide à Haute Pression (CLHP) phase inverse, pour suivre de manière très précise le taux d'avancement de la réaction.

La même technique devait également servir à vérifier que la méthode sèche originale que nous avons développé pour la neutralisation de la fonction sulfonique de l'ester acide, évitait bien toute rupture de la liaison ester. L'identité des esters salifiés devait encore être confirmée par un faisceau de différentes techniques spectroscopiques incluant la Spectrométrie de Masse FAB, la Spectrométrie Infrarouge ainsi que la Résonance Magnétique nucléaire.

Nous avons aussi montré, que grâce à des choix précis de la structure alkyle et/ou alkoxyle des esters, on pouvait obtenir à l'état pur, soit des agents dispersants des savons calcaires, soit des tensio-actifs particulièrement mouillants, soit encore des détergents plus ou moins moussants.

L'étude des propriétés tensio-actives des esters synthétisés, devait en particulier démontrer la supériorité des structures non ioniques, par rapport à tout ce qui est connu du comportement des esters méthyliques alpha sulfonés dans les milieux aqueux chargés en électrolytes, acides ou bases.

ANNEXE 1 : TENSIO-ACTIFS : MODE D'EMPLOI

A. INTRODUCTION AUX TENSIO-ACTIFS

1° PHYSICO-CHIMIE DES INTERFACES

a) Surface et interface : définition

On utilise habituellement le terme de surface, pour désigner une zone de contact entre un gaz (système désordonné) et une phase condensée. Le terme d'interface, d'un emploi plus général, désigne de la même manière, la zone de contact entre deux phases quelconques. On parlera donc suivant les cas de phénomènes superficiels ou interfaciaux.

b) Origine des phénomènes d'interface

Les phénomènes d'interface prennent leur origine dans les interactions moléculaires. A l'intérieur d'une phase condensée, chaque molécule est soumise à l'attraction de toutes les molécules environnantes : au total, les actions ont un effet statistique nul dans toutes les directions. Au contraire, les molécules constituant l'interface sont soumises à une action plus ou moins asymétrique.

Le cas le plus flagrant est celui des surfaces liquides ou solides : on rappellera simplement qu'il existe au bas mot un rapport d'environ mille pour un, entre le volume molaire d'un gaz et celui de n'importe quelle phase condensée. Les molécules d'une surface sont terriblement désavantagées énergétiquement, ce qui fait qu'un liquide par exemple aura tendance à limiter l'extension de sa surface par rapport à son volume (il adoptera la forme d'une sphère en apesanteur).

Le même raisonnement n'est pas valable lorsqu'on a affaire à une interface entre deux liquides immiscibles. Dans une interface eau/hydrocarbure par exemple, il est clair que c'est dans les différences de nature des interactions physiques et chimiques qui règnent dans chaque phase, qu'il faut rechercher l'origine de l'asymétrie dans laquelle se trouvent les molécules constituant l'interface.

On sait ainsi que les liaisons physiques (ou "liaisons de Van der Valls") sont pour la plupart, constituées d'attraction entre dipôles : soit que les molécules aient un moment dipolaire permanent de par leur constitution chimique comme l'eau, l'ammoniac etc...("forces de Keesom"), soit qu'elles se polarisent par induction sous l'effet de molécules dipolaires ("forces de Debye"), soit que sous l'effet des fluctuations de position des noyaux et des électrons, elles présentent à chaque instant un moment dipolaire bien qu'apparaissant neutre en moyenne (forces dites de dispersion ou "forces de London" typiques des hydrocarbures).

A coté de cela, il existe aussi nombre de liaisons chimiques qui peuvent jouer un rôle important dans les phénomènes d'interface. On aura garde d'oublier que la "liaison hydrogène"

existant entre l'atome d'hydrogène d'une molécule et un atome très électronégatif et peu volumineux (O, F, N) d'une autre molécule peut créer des associations entre les molécules d'un liquide. L'existence d'ions dans un liquide entraînera aussi des attractions ou des répulsions avec d'autres ions ainsi que des phénomènes de polarisation et de solvatation. Enfin, les liaisons métalliques peuvent parfois jouer un rôle de premier plan (mercure).

c) Thermodynamique des phénomènes d'interface

La thermodynamique des interfaces est une science délicate. Pour définir les grandeurs les plus utiles, il vaut mieux se limiter dans un premier temps au cas simple de la surface plane d'un liquide pur.

Tension superficielle et énergie libre superficielle d'un liquide pur

La tension superficielle est une grandeur intensive, que l'on peut définir, comme la force requise par unité de longueur superficielle, pour la dilatation d'un élément de surface. On peut également dire que la tension superficielle est une mesure de l'énergie libre superficielle par unité d'aire de la surface considérée :

Si on exerce en effet, un effort F, sur une membrane de largeur D, de façon à l'étirer d'une quantité x dans la direction et le sens de l'effort, le travail dépensé par unité d'aire sera égal à :

$$W = Fx / xD \text{ (travail)} \qquad (1)$$

Lequel rapport se simplifie finalement en :

$$\gamma = F / D \text{ (tension superficielle)} \qquad (2)$$

Ainsi, le travail à fournir par unité de surface crée s'exprime finalement par le même chiffre que la tension superficielle dans un système cohérent :

- Systeme d'unité	CGS	MKS
- Tension superficielle	dyne/cm	N/m
- Travail par unité de surface	erg/cm^2	J/m^2

Remarques : La tension superficielle et le travail par unité de surface crée, exprimés en millinewton par mètre et en millijoules par mètre carré donnent les mêmes chiffres que dans le système C.G.S.

Adsorption aux interfaces et micellisation des tensio-actifs dans l'eau

Par principe, tout traitement thermodynamique doit considérer le bilan du système dans son entier. Chaque fois qu'on crée ou supprime une interface, on met en jeu du travail pendant que s'opèrent des déplacements de matière. Ce qui n'a pas d'importance avec un liquide pur devient alors fondamental en cas de mélange : on ne peut éviter de faire intervenir ici le potentiel chimique.

Afin de traiter le problème des transferts de matière, GIBBS[1] et quelques autres chercheurs ont défini des "grandeurs d'excès" rapportées à l'unité d'aire de l'interface. L'une des formules des plus rigoureuses est celle de GUGGENHEIM[2] , qui s'applique au cas des solutions contenant un grand nombre de solutés :

$$-d\gamma = \sum_i \left(\Gamma^{\sigma}_i - \frac{x_i \Gamma^{\sigma}_L}{1 - \sum_i x_i} \right) d\mu_i \qquad (3)$$

avec
- x_i = Fraction molaire du composant i
- μ_i = Potentiel chimique du composant i
- γ = Tension superficielle ou interfaciale
- Γ^{σ}_i = Conc. superficielle du composant i
- Γ^{σ}_L = Conc. superficielle du solvant

L'intérêt de la formule (3) est que l'expression entre parenthèses est invariante quel que soit l'endroit ou on situe l'interface.

Cette relation qui peut sembler un peu hermétique au premier abord, signifie en clair que si un corps dissous abaisse la tension superficielle (voire interfaciale) d'une solution, c'est qu'il y a adsorption, autrement dit, accroissement anormal de la concentration d'un ou de plusieurs solutés à la surface libre.

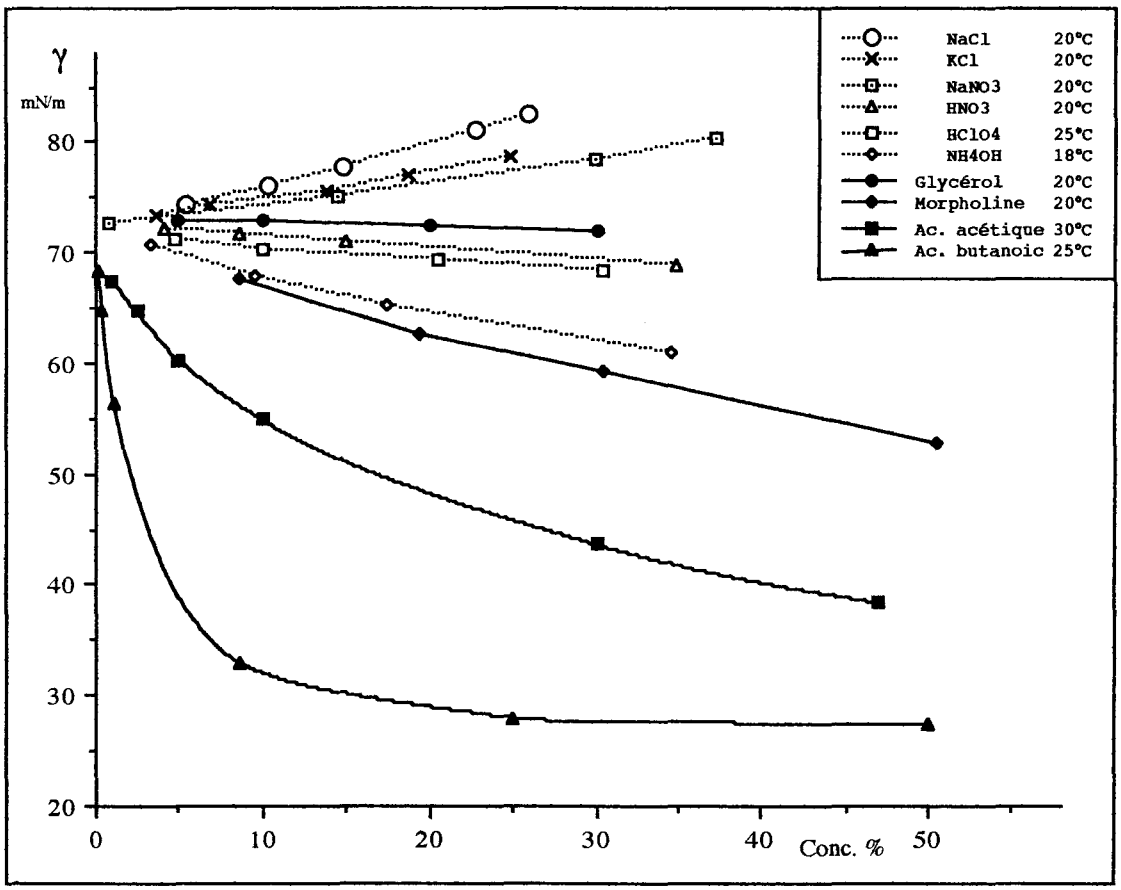
Il est cependant rare que l'on ait besoin d'une relation aussi pesante. On verra que dans le cas des tensio-actifs, qui comme leur nom l'indique, sont des substances capables d'agir puissamment sur les tensions interfaciales des systèmes même à de très faibles concentrations, on peut se permettre diverses simplifications.

Adsorption aux interfaces

Si la plupart des substances minérales modifient la tension superficielle de l'eau d'une manière régulière avec la concentration, le cas est déjà plus rare avec les composés organiques.

On notera que les molécules organiques peu différenciées et fortement hydrosolubles comme le glycérol par exemple, se comportent un peu à la manière des solutés minéraux alors que les choses changent du tout au tout dès que la molécule présente une certaine anisotropie, comme avec l'acide acétique ou surtout l'acide butanoique (fig. 1) :

Fig. 1 - Tensions superficielles de quelques solutions aqueuses binaires[3].



Il semble qu'on se soit aperçu assez tôt que les phénomènes de non linéarité était liés à l'allongement des chaînes hydrocarbonées.

Déjà en 1891, TRAUBE[4] travaillant entre autres sur la série normale des alcools aliphatiques, avait remarqué que la concentration requise pour obtenir une réduction de tension donnée, devait être divisée par un facteur trois environ, à chaque fois que le nombre de carbones augmentait d'une unité : la notion de tensio-actif était née.

En 1917, LANGMUIR[5] formulait son hypothèse de l'isotherme d'adsorption, comme quoi certaines de ces molécules devaient s'accumuler à la surface jusqu'à atteindre une saturation de celle-ci :

$$\sigma = \sigma^{\circ}\, KC(1+KC) \qquad \text{avec} \begin{cases} C = \text{Concentration dans la solution (M/m}^2\text{)} \\ \sigma = \text{Densité superficielle du soluté (M/m}^2\text{)} \\ \sigma^{\circ} = \text{Densité superficielle à saturation (M/l)} \\ K = \text{Constante d'équilibre (T, P constants)} \end{cases} \qquad (4)$$

Bien évidemment, l'équation d'état de la surface des solutions (3), se simplifie d'une manière radicale si on suppose qu'on travaille sur des espèces ayant déjà atteintes leurs limites d'adsorption :

$$- d\gamma = \sum_i \Gamma_i^\circ d\mu_i \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Gamma_i^\circ = \text{Conc. d'excès limite du soluté i en moles/m}^2 \\ \gamma = \text{Tension superficielle (interfaciale) N/m} \\ \mu_i = \text{Potentiel chimique du composant i} \end{cases} \qquad (5)$$

Si on a de surcroît affaire à un soluté unique non dissociable (cas des tensio-actifs dits non ioniques), il est facile de remplacer le potentiel chimique dans la formule précédente, ce qui donne :

$$- d\gamma = RT\,\Gamma^\circ\, d(\text{Ln } c) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Gamma^\circ = \text{Conc. d'excès limite en moles/m}^2 \\ \gamma = \text{Tension superficielle (interfaciale) en N/m} \\ R = \text{Constante des gaz parfaits en J/mole.°K} \\ T = \text{Température absolue en °K} \\ c = \text{Concentration du soluté en moles/litre} \end{cases} \qquad (6)$$

La situation est évidemment plus complexe avec les tensio-actifs ioniques tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques ou bien encore avec les chlorures ou bromures d'amines grasses quaternarisées.

On admettra, car il serait un peu long de reprendre ici les démonstrations, que c'est essentiellement à travers la modification des coefficients d'activité que la concentration du contre-ion agit sur la tension superficielle et non pas tellement sur la valeur de l'adsorption de l'ion principal, qui elle se modifie assez peu si on est déjà à saturation (la valeur de l'adsorption change par contre suivant la nature du contre-ion et notamment sa valence)[6] :

$$- d\gamma = RT\Gamma^\circ\, d\left[\text{Ln } (C' f_\pm^2)\right] \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \gamma = \text{Tension superf. (interfaciale) en N/m} \\ \Gamma^\circ = \text{Adsorption de l'ion principal en mole/m}^2 \\ C' = \text{Concentration du contre-ion en mole/litre} \\ f_\pm = \text{Coeff. d'activité (théorie de Debye-Hückel)} \\ R = \text{Constante des gaz parfait en J/mole °K} \\ T = \text{Température absolue en degrés °Kelvin} \end{cases} \qquad (7)$$

Pour vérifier qu'on a bien saturation avec un tensio-actif (qu'il soit ionique ou non), il suffira en général de relever la tension superficielle des solutions en fonction du logarithme de la concentration : on sera surpris de voir que la plupart du temps, la relation (6) s'applique assez bien pour une plage de concentration assez étendue (à vrai dire, l'expérience marche tellement bien que certains chercheurs du début du siècle en étaient arrivé à se douter que des lois logarithmiques étaient à l'oeuvre, mais sans en avoir la preuve formelle[7]).

La construction graphique de la droite de saturation présente encore un autre intérêt, qui est de permettre le calcul de l'aire moyenne qu'occupe une molécule de tensio-actif au niveau de l'interface :

$$A = \frac{1}{N \cdot \Gamma^{\circ}} \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} \Gamma^{\circ} = \text{Conc. d'excès limite en moles/m}^2 \\ N = \text{Nombre d'Avogadro} \\ A = \text{Aire par molécule de tensio-actif en m}^2 \end{cases} \qquad (8)$$

L'examen de ce qui se passe pour les très faibles valeurs adsorptions n'est pas dénué d'intérêt non plus : c'est là qu'on peut en principe mesurer la variation d'énergie libre standard d'adsorption[8] :

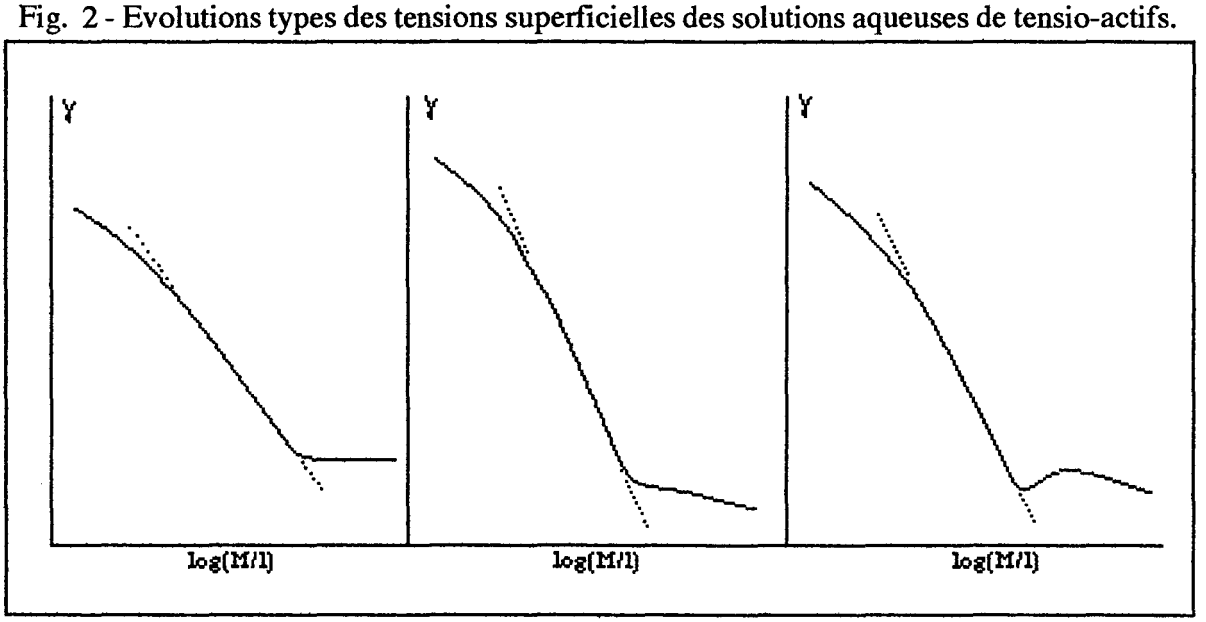
$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - RT \, Ln \left(\frac{d\gamma}{dc} \right)_{\gamma \longrightarrow \gamma_o} \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} \gamma_o = \text{Tension superficielle du solvant} \\ \gamma = \text{Tension superficielle de la solution} \\ c = \text{Concentration de la solution (M/l)} \end{cases} \qquad (9)$$

Malheureusement, ce type de recherche exige d'avoir à disposition des méthodes de mesure des tensions superficielles très sensibles et qui sont assez peu répandues.

Phénomène de micellisation

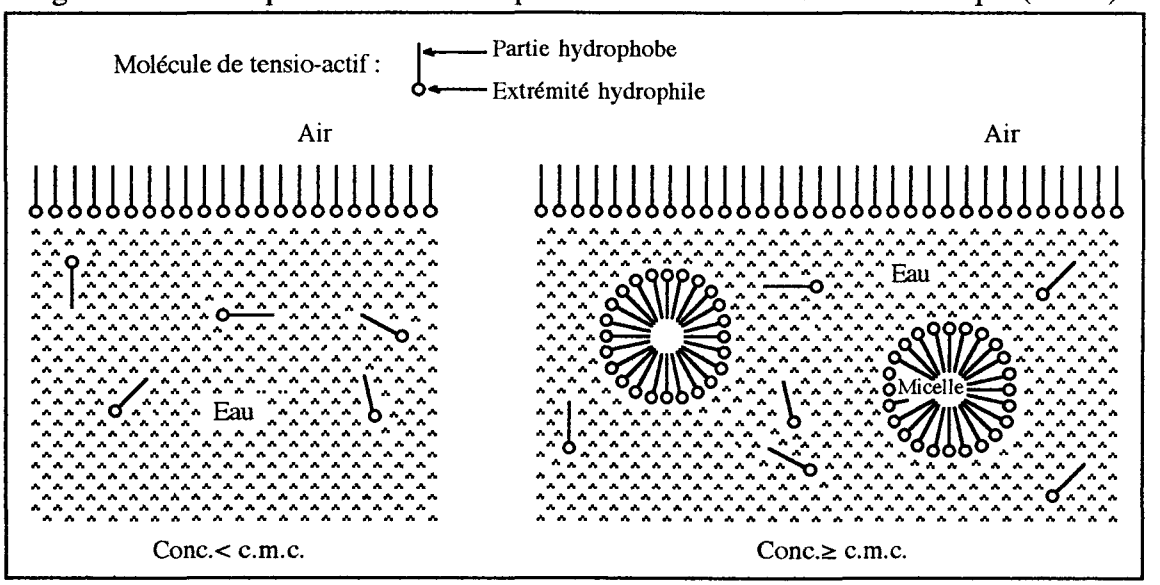
Les quelques approximations que l'on est obligé de faire dans la théorie de l'adsorption, ne suffisent pas à expliquer à elles seules, les singularités que l'on observe presque toujours à partir d'une certaine concentration, lorsqu'on porte graphiquement les tensions des solutions de tensio-actifs en fonction du logarithme des concentrations (Fig.2) :

Fig. 2 - Evolutions types des tensions superficielles des solutions aqueuses de tensio-actifs.



On sait maintenant que si les tensions de telles solutions n'évoluent plus guère de manière significative passé un certain seuil de concentration, appelé concentration micellaire critique (ou CMC), c'est que la masse aqueuse donne lieu à la formation de micelles, sortes d'agrégats dans lesquels les molécules de tensio-actifs s'associent en grand nombre de façon à ne plus présenter vers l'eau que leurs extrémités hydrosolubles (Fig.3) :

Fig. 3 - Structures présentes avant et après la concentration micellaire critique (c.m.c.).



A vrai dire, la représentation classique des micelles par des sphères parfaites que nous avons reprise dans le but de ne pas surcharger la figure, est par trop idéaliste : il faut bien imaginer qu'on peut avoir, suivant le tensio-actif considéré, de structures plus ou moins ovoïdes, discoïdes, cylindriques ou bien encore lamellaires. Il convient de voir dans les micelles, non pas des structures figées, mais des édifices échangeant constamment les molécules qui les constituent avec la solution : en clair, cela veut dire que la valeur de la concentration micellaire critique obéira à une loi d'équilibre thermodynamique et sera caractéristique du tensio-actif considéré dans les conditions opératoires.

Influence de la partie hydrophobe :

La modélisation de l'influence de la partie hydrophobe d'un tensio-actif sur sa CMC ne pose pas de problème à condition de faire quelques approximations.

Pour un tensio-actif de structure linéaire $CH_3(CH_2)_nW$ dans laquelle W désigne la partie hydrophile, on supposera d'abord qu'on peut diviser l'énergie libre de micellisation en plusieurs énergies libres dites de transfert, des différentes parties de la structure vers la micelle :

$$\Delta G_{mic} = \Delta G_{tr}(W) + \Delta G_{tr}(-CH_3) + n\,\Delta G_{tr}(-CH_2-) \qquad (10)$$

On admettra ensuite qu'à l'intérieur d'une même série homologue, les termes de transfert correspondant à la partie hydrophile d'une part et au groupe terminal de la partie hydrophobe d'autre part, varient assez peu pour une plage limitée de la valeur de n.

En adoptant enfin un modèle de loi d'action de masse pour décrire l'équilibre entre molécules isolées et micelle, on écrira :

$$d\,Ln(CMC) = \frac{\Delta G_{tr}(-CH_2-)}{RT} \cdot dn \qquad \text{avec} \begin{cases} CMC = \text{Concentration micellaire critique M/l} \\ R = \text{Constante des gaz parfaits J/mole °K} \\ T = \text{Température absolue en degrés °Kelvin} \\ n = \text{Nombre de motifs méthylène} \end{cases} \qquad (11)$$

On retiendra donc que pour une même famille de tensio-actifs homologues, le logarithme des concentrations micellaires critiques varie approximativement comme le nombre de carbone de l'homologue On pourra déterminer graphiquement la valeur de l'énergie libre de transfert d'un motif méthylène pour une famille de tensio-actif considérée, et la comparer avec les données de la littérature rassemblées par LIN[9].

Influence des électrolytes sur les tensio-actifs ioniques

Avec les tensio-actifs ioniques se pose le problème du degré d'association du contre-ion. A un faible degré d'association correspondra de sérieux problèmes de répulsion électrique entre les ions portant les chaînes hydrophobes, ce qui explique que la micellisation d'un tensio-actif ionique sera toujours plus tardive que celle d'un tensio-actif non ionique (à longueur de chaîne aliphatique équivalente il va de soi).

Comme on ne peut guère entrer ici dans les détails mathématiques du phénomène en question, nous avons préféré modéliser l'influence des électrolytes grâce à une approche tout aussi valable d'après nous : celle de la loi d'action de masse, qu'on appliquera à l'équilibre de formation de la micelle ionique :

$$n \text{ ions tensio-actifs} + p \text{ contre-ions} \rightleftharpoons \text{micelle}$$

$$K = \frac{a_m}{(a)^n (a')^p} = e^{-\frac{\Delta G^\circ_{mic}}{RT}} \qquad \text{avec} \begin{cases} \Delta G^\circ_{mic} = \text{Energie libre standard pour la formation de la micelle} \\ a = \text{Activité en ion tensio-actif} \\ a' = \text{Activité en contre-ion} \\ a_m = \text{Activité pour la micelle} \end{cases} \qquad (12)$$

Si on confond à l'équilibre la valeur de la CMC avec l'activité des ions tensio-actifs et si on considère que la micelle est une phase à part entière ($a_m = 1$), il vient :

$$Ln\,(CMC) = + \frac{\Delta G^\circ_{mic}}{nRT} - p/n\ Ln\,(a') \qquad (13)$$

Ceci explique que tous les chercheurs à partir de CORRIN et HARKINS[10] aient trouvé que la concentration micellaire critique d'un tensio-actif ionique variait en sens inverse de la concentration totale en contre-ions.

On notera encore que le rapport p/n ou degré d'association du contre-ion sur la micelle, qui apparaît sous un certain nombre d'aspects dans la littérature[9,11], augmente avec la valence du contre-ion : un cation calcium est ainsi mieux retenu par un acide gras sulfonique qu'un cation sodium (avec les acides carboxyliques, le calcium est même si bien retenu qu'il précipite un carboxylate de calcium, malheureusement inexploitable la plupart du temps en tant qu'agent tensio-actif).

Effet des électrolytes sur les tensio-actifs non ioniques

Ici, la discussion est loin d'être close : la seule chose qui parait sûre, est que les effets sont de toute façon très faibles : MUKERJEE[12]. penche plutôt pour un simple effet de relargage des chaînes hydrophobes des tensio-actifs, alors que d'autres chercheurs[13,14] tiennent pour probable que les tensio-actifs riches en liaisons éther, développent des ions hydroxoniums en milieu aqueux : à l'appui de cette hypothèse, ils auraient noté qu'un changement d'anion dans les électrolytes affectait beaucoup plus la CMC de ces tensio-actifs qu'un changement de cation.

d) Phénomènes de mouillance

Adhésion sur les surfaces non rugueuses (abrégé)

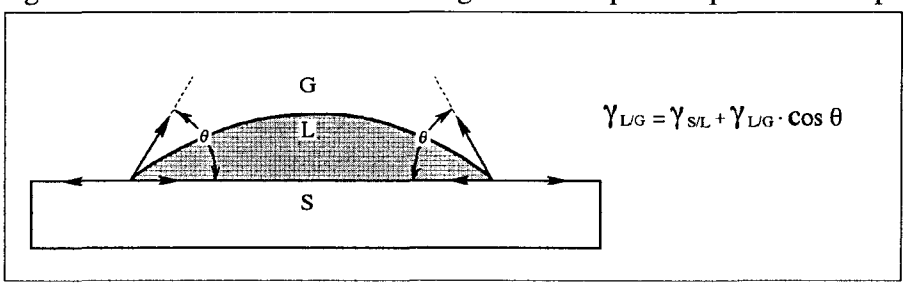
La mouillance est ici définie en terme d'énergie d'adhésion liquide/solide par unité d'aire. Cette grandeur représente le travail qu'il faudrait fournir par unité d'aire, pour séparer le solide du liquide ou en d'autres termes, pour remplacer une interface solide/liquide par deux surfaces, dont l'une est solide, l'autre liquide (équation dite de DUPRE[15,15]) :

$$W_a = \gamma_{S/G} + \gamma_{L/G} - \gamma_{S/L} \qquad (15)$$

L'énergie d'adhésion est d'autant plus forte que la tension interfaciale solide/liquide est plus faible. Le problème est qu'on ne sait pas très bien mesurer directement, ni cette tension interfaciale ni même la tension superficielle du solide.

Dans la pratique, on peut heureusement faire appel à la mesure de l'angle de contact ou angle de raccordement solide/liquide, tel qu'il est défini dans le modèle de YOUNG[15,25] :

Fig. 4 - Modèle de YOUNG d'une goutte de liquide déposée sur un plan.



(16)

Une fois que l'on rapproche les deux équations, on obtient une troisième équation ne contenant plus que des grandeurs que l'on sait mesurer directement, à savoir la tension superficielle du liquide et l'angle de contact :

$$W_a = \gamma_{L/G}(1 + \cos\theta) \qquad (17)$$

On peut cependant éprouver de sérieuses difficultés pour réaliser la mesure expérimentale de l'angle de raccordement solide/liquide. Il faut d'abord déposer une quantité de liquide très petite sur le solide, de façon à pouvoir négliger l'aplatissement dû à l'accélération de la pesanteur. Il est conseillé de recourir à un système d'agrandissement de l'image, projection par transparence ou mieux micro-photographie. Les mesures restent de toute façon entachées d'une certaine erreur, car on se heurte à un problème d'hystérésis assez gênant, les angles avançant et reculant donnant rarement les mêmes valeurs.

Si on a affaire à un matériau transparent et suffisamment façonnable, il est aussi possible de mesurer l'ascension du liquide dans un tube capillaire : si on connaît déjà la tension superficielle du liquide, on peut calculer l'angle de raccordement solide/liquide au lieu de le mesurer directement :

$$\gamma_{S/L} = \frac{g\ r\ h\ (\rho_L - \rho_G)}{2 \cos\theta} \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} g = \text{Accélération due à la pesanteur (N/g)} \\ r = \text{Rayon du tube capillaire (m)} \\ h = \text{Hauteur de l'ascension capillaire (m)} \\ \rho = \text{Masse volumique des fluides (g/m}^3\text{)} \\ \theta = \text{Angle de raccordement solide/liquide} \end{cases} \qquad (18)$$

La difficulté réside ici dans la fabrication d'un capillaire à partir du matériau dont on désire étudier la mouillabilité. La méthode est par ailleurs limitée aux matières transparentes.

Bien d'autres méthodes[15,25] que nous n'aborderons pas ici, ont été développées pour se libérer de ces contraintes. Nous avons préféré nous intéresser plutôt au problème du mouillage des textiles par les tensio-actifs.

Textiles : méthodes par immersion

On a depuis longtemps remarqué qu'il ne suffit pas qu'une solution de tensio-actif présente une faible tension superficielle pour que le mouillage d'un textile opère lorsqu'on procède à son immersion. Dans ce genre de test, l'aspect cinétique de phénomènes tels que la pénétration des interstices capillaires par les liquides et le déplacement de l'air occlus, joue un rôle fondamental. Aussi, les tensio-actifs à structure moléculaire purement linéaire qui donnent des films d'adsorption assez rigides, seront presque toujours désavantagés par rapport à ceux, dans lesquels la masse moléculaire est répartie entre deux chaînes aliphatiques plus courtes et qui donnent des films désorganisés mais mobiles.

e) Phénomènes de moussage

Introduction

Le moussage est une des caractéristiques les plus communes des tensio-actifs, au point que le commun des utilisateurs, confond encore très souvent, capacité de moussage avec efficacité de nettoyage. L'idée, profondément ancrée dans les esprits, provient assurément d'un temps, où le lavage des textiles s'effectuait à la main avec du savon : l'absence de moussage était alors l'indice d'une eau particulièrement dure, ce qui signifiait qu'on avait intérêt à forcer sur la quantité de produit si on voulait obtenir un nettoyage à peu près correct, c'est-à dire grossièrement jusqu'à ce que le moussage réapparaisse.

L'apparition de tensio-actifs synthétiques beaucoup moins sensibles au calcaire, puis surtout le développement du lavage en machine, devaient rendre caduc le raisonnement initial. Les évolutions de mentalité s'effectuant toujours avec un certain retard, il est probable qu'il persistera encore longtemps une demande significative en produits fortement moussants, en particulier dans le domaine des produits d'hygiène corporelle.

Formation et structure d'une mousse

On peut dire que les mousses sont des ensembles essentiellement aériens de minces lames de liquide délimitant des cellules gazeuses et qui sont formés par la juxtaposition étroite de bulles initialement indépendantes parce que dispersées dans un liquide.

Il apparaît ainsi que toutes les mousses passent initialement par le stade de l'émulsion gazeuse. L'occlusion de bulles de gaz dans le liquide peut être le résultat d'une perturbation plus ou moins intense de la surface du liquide, mais on peut aussi, avoir délibérément introduit du gaz sous la surface du liquide par soufflage à travers une substance poreuse. On notera encore que certains gaz peuvent avoir été préalablement dissous dans le liquide sous pression ou bien être le résultat d'une réaction chimique.

Au moins deux conditions doivent être respectées pour qu'une émulsion de gaz puisse se transformer en mousse sous l'action de la gravitation. La première est presque évidente qui est relative à la présence de substances tensio-actives en proportion suffisante dans le liquide : on conçoit que seule une solution au moins micellaire de tensio-actif, dispose de réserves telles

quelles lui permettent de faire face à l'énorme augmentation d'interface qui correspond à la formation d'une mousse. Rien ne sert enfin, qu'une adsorption se produise effectivement sur chaque interface nouvellement crée, si la structure moléculaire même des molécules adsorbées, empêche que le film formé soit suffisamment compact et rigide : à formule brute équivalente, les molécules de tensio-actif ne présentant aucun branchement seront donc favorisées.

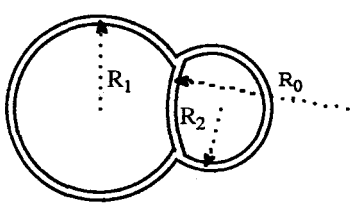
PLATEAU[16] a montré qu'en raison même de l'existence de la tension superficielle, des cellules gazeuses en interaction étroite n'avaient pas d'autre choix que d'adopter la forme de polyèdres plus ou moins réguliers. La disposition correspond sans aucun doute à une stabilisation énergétique qui même si elle est minime, explique la capacité des mousses récemment formées à encaisser sans trop de dommages des perturbations limitées.

Stabilité et facteurs de rupture d'une mousse

Les mousses restent malgré tout des édifices fondamentalement instables sur la durée. Trois processus principaux sont à l'oeuvre qui réduisent fatalement leur durée de vie : il s'agit de la redistribution des tailles de cellules, du drainage du liquide par gravitation et enfin des ruptures des films âgés qui peuvent à elles seules précipiter la rupture de films encore viables.

Le premier effet est du au fait que la pression interne des cellules varie en sens inverse de leur taille (loi de LAPLACE). Le gaz diffuse lentement des cellules les plus petites vers les plus volumineuses : finalement la polydispersité des mousses tend à croître au cours du temps. Dans le cas de deux bulles aériennes en contact, les équations dites de LAPLACE relient les courbures des différentes interfaces avec les pressions régnant dans les cellules (fig. 5) :

Fig. 5.- Equations de LAPLACE pour deux bulles aériennes en contact[17].



$$P_1 = Pe + 4\gamma/R_1$$
$$P_2 = Pe + 4\gamma/R_2$$
$$R_0 = R_1R_2/(R_1-R_2)$$

avec

- Pe = Pression exterieure (Pascal)
- γ = Tension superficielle (N/m)
- (le facteur 4 est parce qu'il y a 2 interfaces G/L pour chaque paroi)
- R_i = Rayons de courbure (m)

(19)

Le drainage du liquide par gravitation a pour principal effet de réduire la distance séparant les interfaces constituant la double paroi des cellules de la mousse, augmentant d'autant les risques de coalescence ou de rupture des cellules. La viscosité de la solution joue ici un rôle de premier plan et l'influence de la température est elle-même considérable.

La rupture des films âgés dépend d'un grand nombre de facteurs internes ou externes : hétérogénéités liquides ou solides dans la solution (par exemple des savons de calcium insolubles en suspension), mouvements de convection et humidité de l'air, poussières etc... Avec les tensio-actifs anioniques généralement réputés pour leur pouvoir moussant souvent supérieur à celui des non-ioniques, la stabilité de la mousse est améliorée par un phénomène de répulsion électrostatique des films d'adsorption en vis-à-vis dans la double paroi séparant les cellules.

BU LILLE I

f) Phénomènes relatifs aux états fortement divisés : colloïdes

Généralités

Le terme de colloïde se réfère à un état de division de la matière dans lequel des particules dispersées dans un milieu continu possèdent la particularité qu'une au moins de leur dimension se compte en micromètres, plus rarement en nanomètres.

Approche thermodynamique des colloïdes

D'une manière générale, qu'on veuille préparer une dispersion (solide dans liquide) ou une émulsion (liquide dans un autre liquide), le mélange des phases n'est pas spontané : la stabilité des colloïdes est rarement d'ordre thermodynamique. Cela peut s'expliquer en examinant de quoi est faite l'énergie libre de séparation d'un colloïde (pour simplifier on supposera que les diverses contributions sont indépendantes) :

$$\Delta G_{sep} = \Delta G_p + \Delta G_E + \Delta G_{\pm} + \Delta G_{\gamma} \qquad (20)$$

Un premier terme concerne l'influence des forces de pesanteur (séparation verticale des phases suivant leur densité) : on surestime généralement son effet néfaste.

Le deuxième terme serait plutôt bénéfique puisqu'il est relatif à l'entropie du système : plus il y a de particules par unité de volume et plus il y a de désordre.

Un autre terme bénéfique réside dans les phénomènes de répulsion à courte distance entre particules en suspension (effets électrostatiques essentiellement mais parfois aussi stériques en relation avec les films de tensio-actifs adsorbés).

Le terme le plus critique est bien sûr relatif à l'augmentation d'énergie libre interfaciale du système. Comme un gramme de colloïde peut parfois représenter jusqu'à plusieurs mètres carré d'interface, le terme d'énergie libre interfaciale l'emportera presque toujours sur tous les autres (il peut seulement être rattrapé par le terme entropique dans le cas excessivement rare où la taille moyenne des particules descend au niveau du nanomètre : il s'agit alors de "micro-émulsions", thermodynamiquement stables).

Emulsions et Système HLB

Généralités sur les émulsions

Dans l'industrie lourde, on fait aujourd'hui de plus en plus souvent appel à des systèmes d'émulsion, plus particulièrement avec le type huile dans l'eau (H/E), dans le but de limiter au maximum les risques écologiques associés à l'usage des divers solvants organiques. Le type inverse eau dans huile (E/H) se rencontre plutôt dans les domaines de l'alimentaire, la pharmacopée et surtout dans les cosmétiques.

Choix des tensio-actifs : les systèmes HLB

En ce qui concerne les tensio-actifs, les spécialistes des émulsions utilisent volontiers le système HLB ("Hydrophile Lipophile Balance"). Ce système, imaginé GRIFFIN[18] en 1949, consiste à attribuer à chaque tensio-actif non ionique, une valeur calculée d'après la masse relative des parties hydrophile et hydrophobe de la structure moléculaire :

$$HLB_G = 20 \text{ (Masse partie hydrophile / Masse moléculaire totale)} \qquad (21)$$

La connaissance de cette valeur HLB est d'un intérêt immédiat, du fait que dans le domaine des émulsions, chaque liquide non miscible à l'eau possédera désormais un " HLB requis", c'est à dire que les émulsions de ce liquide dans l'eau auront plus de chances d'être stables, lorsque le tensio-actif utilisé aura un HLB égal au " HLB requis" :

Tab. 1 - HLB requis (précision ±1) pour des émulsions de type huile* dans l'eau [19]

Huile de coton·····	6	Laurylamine·····	12	Décanol·····	15
Vaseline·····	7-8	Chlorobenzène·····	13	Benzène·····	15
Paraffine chlorée··	8	Benzoate d'éthyle···	13	Cyclohexane·····	15
Cire d'abeille·····	9	Nitrobenzène·····	13	Styrène·····	15
Paraffine.minérale·	10	Dodécanol·····	14	Acide dodécanoique··	16
Acetate de décyle··	11	Huile de ricin·····	14	Acide linoléique.....	16
Stéarate de butyle··	11	Pétrole naphta·····	14	Carbone tétrachlorure	16
Huile min. aromat.	12	Diéthylaniline·····	14	Acide ricinoléique·····	16
Lanoline anhydre··	12	Nonylphénol·····	14	Acide oléique·····	17

* Pour les émulsions inverses, eau dans huile, les "HLB requis" évoluent entre 4 et 6.

Attention : l'équation (21) n'a guère été prévue pour être utilisée avec les tensio-actifs anioniques, à cela une raison simple : le pouvoir hydrosolubilisateur des groupes hydrophiles ionisés est la plupart du temps beaucoup plus fort, que ce que laisse entendre le seul examen de la masse de ces groupes.

Un autre système HLB a donc été élaboré pour les tensio-actifs ioniques. En 1957, DAVIES[20] suggéra qu'on utilise une formule par incréments dans laquelle entreraient diverses contributions structurales (tab. 2) :

$$HLB_D = 7 + \sum \text{(Contributions)} \qquad (22)$$

Tab. 2 - Valeurs contributives pour le HLB de DAVIES.

Groupes hydrophiles			Motifs hydrophobes		
- OSO_3Na	sulfate	+38,7	- CH_3	méthyle	- 0,475
- COOK	carboxylate	+21,1	- CH_2-	méthylène	- 0,475
- COONa	carboxylate	+19,1	- CH<	méthyne	- 0,475
- SO_3Na	sulfonate	+11,0	- CH=		- 0,475
- N<	amine tertiaire	+9,4			
- COO -	ester	+2,4			
- COOH	acide libre	+2,1			
- OH	alcool libre	+1,9			
- O -	ether	+1,3			

On remarquera que ce système a été conçu pour donner une valeur HLB=1 à l'acide oléique et une valeur HLB = 40 au dodécyl sulfate de sodium, deux tensio-actifs qui sont tout deux à structure excessivement simple : la formule de calcul est donc à manier avec précaution en cas de chaînes hydrophobes ramifiées, multiples ou bien lorsque la molécule porte plus qu'un groupe fortement hydrophile.

Un autre signe est l'aspect des solutions aqueuses du tensio-actif : à la température ordinaire, un tensio-actif donne des solutions limpides pour un HLB supérieur ou égal à 13, des dispersions translucides entre 11 et 12, des dispersions d'aspect laiteux entre 7 et 10, puis des dispersions franchement grossières entre 5 et 6. En cas de doute, il reste toujours possible d'estimer la valeur HLB d'un tensio-actif expérimentalement, en se servant de la notion de "HLB requis" (tab. 1) et en étudiant la stabilité d'émulsions. On ajoutera que certains chercheurs ont tenté de relier la valeur HLB d'un tensio-actif avec sa concentration micellaire critique[9]. Ce qui est sur, c'est que Ln (CMC) et HLB évoluent de concert à l'intérieur d'une même famille de tensio-actifs homologues, c'est-à- dire linéairement en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonnée. La comparaison de tensio-actifs appartenant à des familles différentes est beaucoup plus discutable.

Enfin, on notera que les systèmes HLB peuvent servir pour bien d'autres choses que les émulsions : ainsi, on a remarqué qu'en général, la valeur HLB d'un tensio-actif bon mouillant vis-à-vis des textiles, évoluait entre 7 et 9, alors que celui des détergents évoluait généralement entre 13 et 15.

En plus des tensio-actifs, les spécialistes utilisent volontiers toutes sortes d'émulsifiants, au premier rang desquels on trouve des substances existant dans la nature : gommes (produits épaississants) et des protéines (coagulants), mais aussi de plus en plus des polymères artificiels.

Pouvoir détergent

On perçoit rapidement l'intérêt que peut avoir la présence de tensio-actifs dans une action de nettoyage ou détergence, puisque les salissures sont autant d'interfaces potentielles à investir. Les performances des détergents pour le lavage du linge dépendent donc de multiples paramètres liés les uns aux autres : mouillage, dispersion, émulsion etc...

Les salissures sont composées de substances variées telles que les corps gras, les protéines, les pigments et d'autres particules colorées qui présentent des propriétés adhésives différentes sur les étoffes. La composition chimique de la fibre, la structure de l'étoffe et l'apprêt influenceront fortement l'adhésion de la saleté sur le linge : il peut y avoir de grandes différences quant à l'élimination des salissures, si l'objet souillé est du coton apprêté ou non, de la laine, du nylon, du polyester, des fibres polyacryliques, etc... Certaines caractéristiques qui reflètent l'usure possible causée aux articles par les produits de lavage, n'apparaissent qu'après vingt-cinq lavages et quelque fois plus, l'effet sur les couleurs est également difficile à estimer à cause de la grande diversité des teintures et des colorants.

En définitive, bien que les tensio-actifs rentrent effectivement dans la composition des détergents, il vaut mieux éviter de faire l'amalgame : la détergence est l'affaire des spécialistes de la formulation, le tensio-actif est celle du chimiste qui crée la molécule.

Pouvoir dispersant des savons de calcium

Généralités

Il est un fait que les sels alcalins d'acides gras carboxyliques sont des tensio-actifs performants tant qu'on reste en eau douce : l'oléate de sodium surtout combine une capacité rarement atteinte par un autre tensio-actif, d'abaissement des tensions superficielles, de mouillage des surfaces et en même temps de détergence. Il est également reconnu comme étant particulièrement biodégradable puisque d'origine biologique (grâce à quoi l'usage du savon a persisté jusqu'à nos jours dans le secteur de l'hygiène corporelle).

La seule limitation du savon réside dans sa très faible tolérance aux cations alcalino-terreux. Aussi, la faculté de prévenir la précipitation des savons en eaux calciques (et/ou magnésiques) est-elle une des propriétés devant être examinée avec le plus grand intérêt, pour chaque tensio-actif nouvellement synthétisé. Plusieurs signes avant-coureurs montrent qu'à terme, le savon reprendra son rang parmi les détergents pour machine[21,22].

Mécanismes de la dispersion des savons calcaires

Notion de micelles inverses

Il est bien admis aujourd'hui que la précipitation des savons calcaires est un phénomène qui commence par la formation de micelles inverses, c'est-à-dire de micelles dans lesquelles les parties carboxylates pointent vers l'intérieur et non l'extérieur comme c'est le cas normalement. Aux pH supérieurs à 4, les cations divalents se lieraient avec une paire d'anions carboxylate, ce qui influerait sur la courbure finale des agrégats à pH plus élevé[23].

La précipitation aux concentrations usuelles des tensio-actifs s'explique facilement à partir du moment où on admet le principe de micelles inverses (hydrophobes), soit que la taille et la forme de ces micelles évolue vers le lamellaire avant de donner lieu à la précipitation, soit qu'on ait une simple agglomération de micelles inverses conservant leur forme initiale.

Prévention de la précipitation des savons calcaires

Première hypothèse : formation de micelles mixtes

La plupart des tensio-actifs seraient capables de former avec le savon, des micelles mixtes dont l'inversion serait prévenue grâce à un phénomène stérique. La viabilité thermodynamique de micelles d'aspect normal serait aussi favorisée par l'écartement des charges électrostatiques.

En admettant que le processus en question est le seul mécanisme à l'oeuvre, il est difficile d'expliquer pourquoi certains agents tensio-actifs n'ont besoin d'être présents qu'à l'état de traces (2 à 3% parfois) pour prévenir la précipitation des savons calcaires : l'explication "stérique/électrostatique" ne tient en effet que si on admet un ratio important de tensio-actif étranger présent.

Deuxième hypothèse : dispersion d'agrégats

Les agents tensio-actifs agiraient aussi par adsorption et finalement dispersion d'agrégats de micelles inverses de savon calcaire.

Cette explication aurait l'avantage de mieux "coller" avec certains faits observables. Ainsi, il est à noter qu'on obtient rarement des solutions limpides dans ce genre d'expérience, mais seulement des aspects translucides, ce qui indique une taille des particules bien au delà de ce qu'une simple micelle inverse sphérique peut atteindre (de 100 à 200 Angströms) : des expériences de filtration montrent par ailleurs que sur des membranes de porosité 0,8 à 1,2 microns, la moitié environ des matières tensio-actives sont retenues alors que les filtrats obtenus sur des membranes de porosité de 0,05 microns, semblent dépourvus de toute activité[24].

Conclusion personnelle

Il est vraisemblable selon nous, qu'on ait deux types de dipersants de savons calcaires : certains tensio-actifs, mal disposés à s'adsorber de manière efficace sur les micelles inverses, n'agiraient que s'ils ont présents en grande quantité en formant effectivement des micelles mixtes avec le savon. D'autres tensio-actifs, lorsque présents en faibles quantités, seraient en plus capables d'agir efficacement par adsorption et dispersion.

2° METHODES D'ESSAIS

a) Mesures de solubilité

Mesures en eau déionisée

L'établissement de courbes complètes de solubilité des tensio-actifs anioniques est surtout utile pour les tensio-actifs très peu solubles[25]. Dans le cas des tensio-actifs infiniment solubles à la température ordinaire, on préfère parler de la température de Kraft. Il s'agit de la température en-dessous de laquelle une solution aqueuse à x% du tensio-actif commence à précipiter : cette mesure est notamment importante pour les opérations de stockage.

La température de trouble est une notion qui concerne uniquement les tensio-actifs non ioniques à base d'oxyde d'éthylène[26]. Il s'agit de la température au-dessus de laquelle une solution aqueuse du tensio-actif devient hétérogène, du fait de la destruction des liaisons hydrogènes entre l'eau d'une part, et les fonctions éther du tensio-actif.

Tolérance au calcium

La connaissance de la tolérance aux eaux calcaires des tensio-actifs anioniques est de grande importance, parce que la formation de sels insolubles influence défavorablement la plupart des utilisations pratiques.

On peut théoriquement utiliser n'importe quel sel soluble de calcium, pour précipiter l'agent de surface, mais le contre-ion réputé le moins perturbant est l'acétate.

La procédure de WILKES et WICKERT[27], consiste à "titrer", 40 ml de solution à 5 g/l de l'agent de surface, dans un bécher de 100 ml avec une solution de titre connu d'acétate de calcium. Le degré d'obscurcissement de la solution, qui empêche juste de lire des lignes dactylographiées à travers le bécher donne le point final du "dosage ". On doit utiliser des solutions d'acétate de calcium suffisamment concentrées pour que le volume final dans le bécher ne dépasse pas 45 ml. La concentration finale en calcium dans le bécher, donne la tolérance, calculée en ppm de $CaC0_3$.

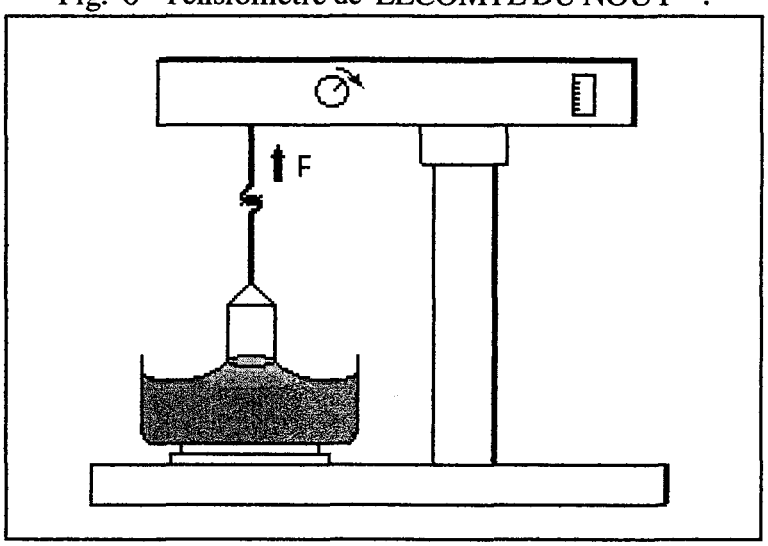
La méthode ne permettant guère de mesurer des tolérances supérieures à 5000 ppm, nous avons été dans certains cas, amenés à utiliser un mode opératoire inversé, consistant à additionner à la burette, une solution à 5g/l du tensio-actif à étudier, dans un bécher contenant une masse connue d'acétate de calcium pulvérulent. On forme évidemment une sorte de boue au début, ce qui fait qu'on doit de préférence utiliser une agitation mécanique et laisser un certain intervalle de temps entre les ajouts. Au bout d'un certain nombre d'ajouts, on obtient une suspension qui finalement s'éclaircie vraiment à la goutte près.

b) Méthodes de mesure des tensions superficielles et interfaciales

Un grand nombre de méthodes et de dispositifs ont été imaginés pour mesurer les tensions superficielles et interfaciales : on pourra en avoir un bon aperçu en consultant diverses sources[28,29] .

Nous n'avons utilisé qu'un seul type de méthode, d'ailleurs homologuée pour la mesure des tensions superficielles et/ou interfaciales des solutions de tensio-actifs[3031], et qui consiste à mesurer l'effort d'arrachement d'une membrane liquide par un anneau en platine très fin, suspendu à une balance de torsion (fig. 6) :

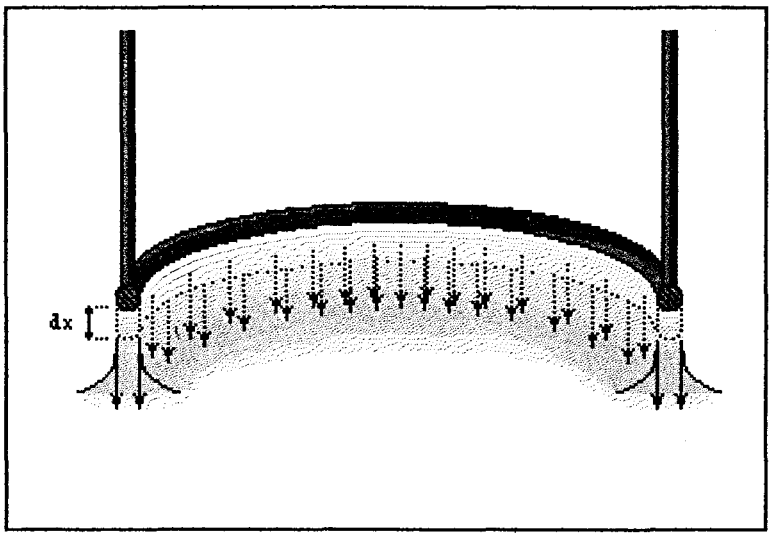
Fig. 6 - Tensiomètre de LECOMTE DU NOÜY[32].



L'anneau est d'abord immergé sous la membrane liquide dont on veut mesurer soit la tension superficielle, soit la tension interfaciale. En déplaçant ensuite à l'aide d'une vis, de haut en bas, la plate-forme sur laquelle est posée la cuve contenant le liquide, on amène l'anneau à se détacher très lentement, soit de la surface de la solution, soit de l'interface des deux liquides (il est ici recommandé d'utiliser ici une cuve cylindrique de taille suffisante pour éviter les effets de bords). En même temps, on imprime au fil de la balance une torsion qui fait équilibre à l'effort exercé sur l'anneau, de telle sorte que le fléau de la balance reste immobile.

Au moment de la rupture du contact de l'anneau avec l'interface liquide, on peut considérer que l'angle de raccordement des ménisques sur le corps de mesure est suffisamment proche de la verticale, pour que ce qu'on mesure, soit assimilable à la somme des forces superficielles (ou interfaciales) qui s'appliquent sur les contours intérieurs et extérieurs du corps de mesure (Fig. 7) :

Fig. 7 - Forme des ménisques au moment de l'arrachement.



A une élévation élémentaire dx, correspond alors une augmentation élémentaire de l'aire de l'interface assez simple à calculer puisque c'est celle d'un très court cylindre vertical (aire interne + externe) : on peut assimiler alors théoriquement la tension superficielle (interfaciale) au travail des forces par unité d'aire crée :

$$\gamma = f \cdot \frac{F \cdot dx}{4\pi R \cdot dx} = f \cdot \frac{F}{4\pi R} \qquad \text{avec} \begin{cases} \gamma = \text{Tension superf. ou interf. (N/m)} \\ F = \text{Force d'arrachement en Newton} \\ R = \text{Rayon de l'anneau en mètre} \\ f = \text{Facteur de correction} \end{cases} \qquad (14)$$

Dans la pratique, il est rare qu'on ait à se servir de l'équation (14), car la plupart des constructeurs étalonnent leur matériel d'une manière très précise (le facteur de correction f est une fonction du rapport du rayon de l'anneau à celui du fil[33]). Il suffit en général de lire la tension directement sur le vernier. En cas de doute, il est toujours possible de mesurer la tension superficielle de l'eau pure ou d'autres liquides à la température du laboratoire et de comparer avec des tables. En réalité, la vraie difficulté des mesures provient plutôt de la préparation des échantillons.

Dilutions :

Dans une série de mesures à effectuer pour différentes concentrations en tensio-actif, il vaut mieux éviter de préparer une solution diluée à partir d'une autre solution déjà fortement diluée et au repos depuis longtemps (phénomènes d'adsorption aux interfaces). L'eau utilisée doit être au moins déminéralisée ou mieux distillée voire bidistillée, mais surtout contrôlée périodiquement, par conductimétrie par exemple ou plus simplement par mesure de sa tension superficielle.

Contaminations :

L'emploi de bouchons en caoutchouc est à proscrire absolument, car leur fabrication fait appel à des substances tensio-actives qui peuvent être libérées dans les solutions. La surface des solutions est également extrêmement sensible aux contaminations par les poussières atmosphériques ou par les vapeurs de solvants manipulés à proximité. Le matériel doit être reconditionné à chaque fois que l'on change de substance à étudier. Le mieux est de passer la verrerie au mélange sulfochromique bouillant, qui attaquera pratiquement tous les composés carbonés courants (sauf siliconés), puis de rincer à l'eau distillée jusqu'à tension superficielle constante.

Durées :

Dans le cas des fortes dilutions, certains phénomènes tels que l'adsorption aux interfaces étant très ralentis, les surfaces liquides mettent un certain temps à retrouver leur équilibre après une perturbation : il faut donc faire plusieurs mesures à intervalle de temps réguliers. De même, pour la mesure des tensions interfaciales, on doit prendre garde au fait que la saturation mutuelle des phases n'est pas un phénomène instantané. Personnellement, nous avons préféré faire des mesures tous les quarts d'heure jusqu'à stabilisation des chiffres, plutôt que de retenir une méthode d'agitation quelconque qui serait génératrice de mousse ou d'émulsion.

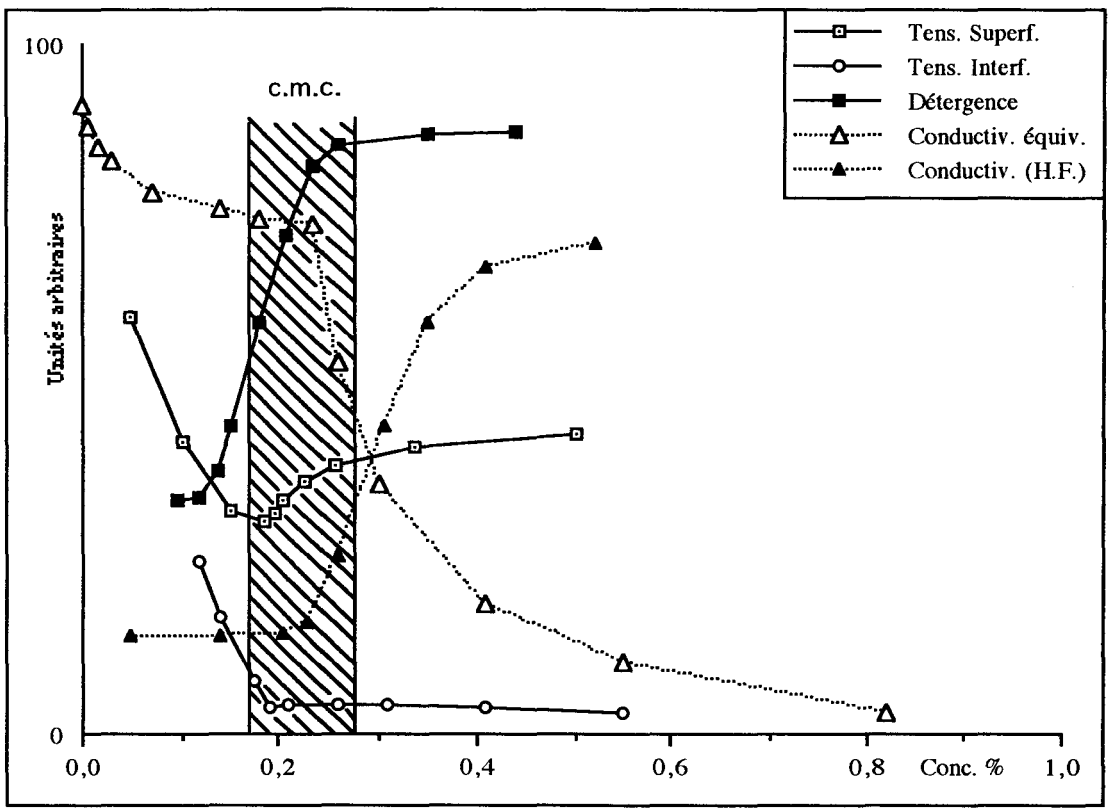
Tous ces problèmes font, qu'il peut être quand même assez laborieux d'établir les courbes des tensions superficielles dans leur intégralité pour une famille entière de tensio-actifs, surtout si on multiplie les conditions de température et de dureté de l'eau ou bien si on cherche les tensions interfaciales des solutions aqueuses des tensio-actifs vis-à-vis de liquides variés.

c) Méthodes de mesure des concentrations micellaires critiques

La méthode par mesure des tensions constitue la norme la plus souvent adoptée[34], mais il faut savoir qu'un certain nombre d'opérateurs utilisent aussi la particularité qu'ont certaines substances colorées de présenter des spectres d'adsorptions différents suivant qu'on se place dans un milieu plutôt aqueux (cas des solutions pré-micellaires de tensio-actif) ou bien organique (cas des solutions micellaires de tensio-actif : le colorant se retrouve solubilisé à l'intérieur des micelles) : les effets sont parfois trop faibles pour être perçus à l'oeil nu et il vaut mieux la plupart du temps utiliser un spectrophotomètre assez précis [35].

Si on dispose du matériel nécessaire, on peut aussi mesurer la conductivité équivalente des solutions de tensio-actifs[36], ou encore toute autre propriété physico-chimique suffisamment affectée par le phénomène de micellisation (fig. 8) :

Fig. 8 - Propriétés physico-chimiques de solutions de dodécyl sulfate de sodium[37].



d) Pouvoir mouillant

Toutes les méthodes par immersion se ressemblent dans leur principe : on étudie l'influence de la concentration en agent mouillant, sur le temps au bout duquel une pièce de coton écru, plongé de force sous la surface du liquide, commence à s'enfoncer d'elle-même, au fur et à mesure de l'élimination de l'air occlus avec les fibres.

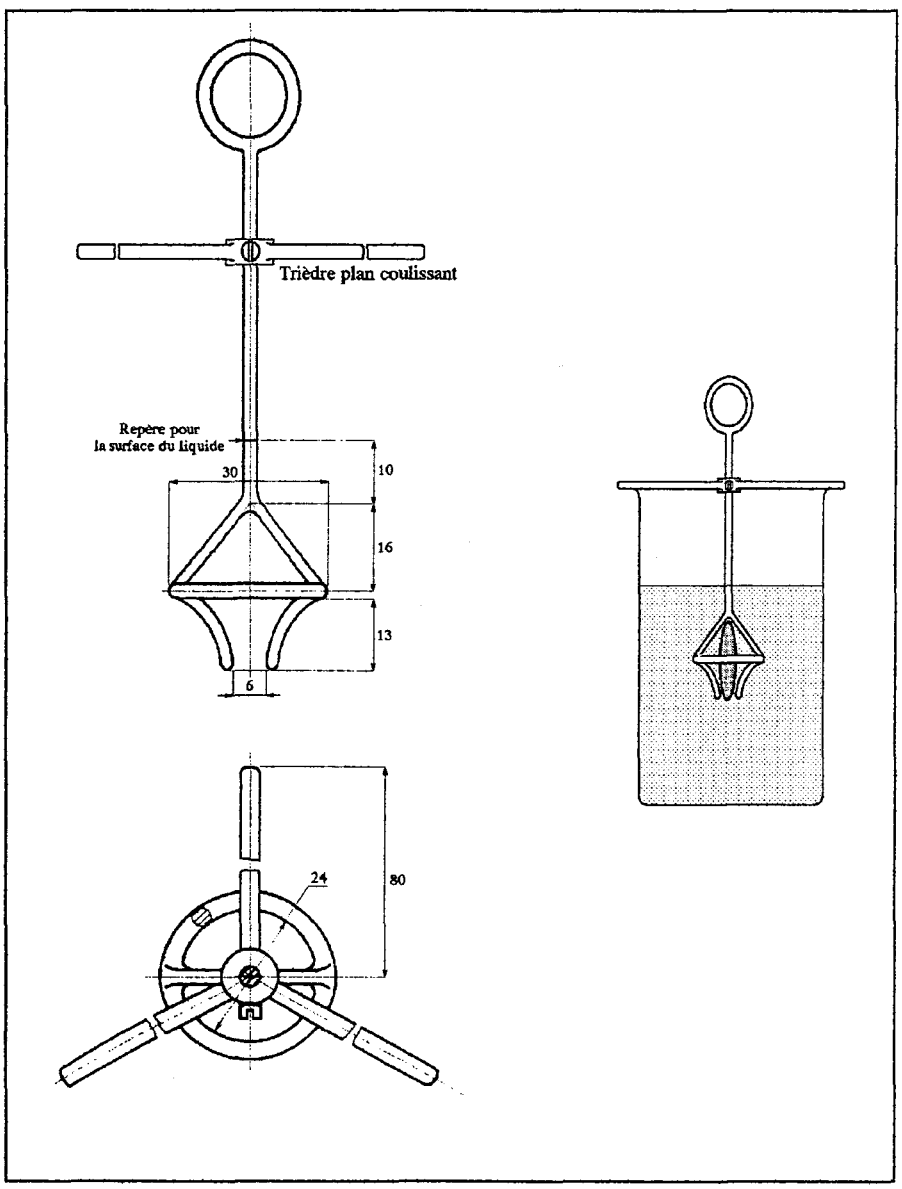
Dans la norme française que nous avons retenue pour nos mesures, les échantillons sont de petits disques de trois centimètres de diamètre fabriqués à l'emporte-pièce dans du tissu de coton écru normalisé EMPA 501, et que l'on plonge sous la surface de la solution à étudier, à l'aide d'un dispositif destiné à le maintenir à une profondeur précise (fig. 9).

Au départ de la manoeuvre d'immersion, il est recommandé d'utiliser une pince pour maintenir l'échantillon en position entre les ergots du guide d'immersion car il ne faut en aucun cas manipuler l'échantillon avec les doigts, lesquels pourraient déposer des substances affectant grandement les résultats (corps gras ou au contraire traces de tensio-actif). Comme les tissus ont souvent tendance à s'enrouler sur eux-mêmes au cours du mouillage, il est également indispensable de bien repérer le sens du tissage au départ de façon à ce que l'enroulement s'effectue selon l'axe vertical et non selon un axe transverse, auquel cas, l'échantillon risquerait de rester prisonnier dans le dispositif d'immersion.

Dans cette méthode, on enclenche le chronomètre au moment où la partie inférieure du disque touche la solution et on l'arrête lorsque le disque commence de s'enfoncer de lui-même. Pour chaque concentration, on fait bien sur la moyenne arithmétique de plusieurs mesures, puis on détermine graphiquement la concentration en tensio-actif correspondant à un temps de mouillage de cent secondes. On doit également mentionner la température des essais, la dureté de l'eau et toute présence d'additif (bases, acides etc...).

On notera qu'une deuxième norme qui consiste à utiliser des tensio-actifs étalons[38], peut être utilisée en cas de doute sur la provenance d'un tissu (les allemands par exemple utilisent des trames différentes pour leurs tissus normalisés, ce qui donne des temps de mouillage plus courts d'environ 30%).

Fig. 9 - Mesure du pouvoir mouillant : dispositif d'immersion[39].



Chez les anglo-saxons, on utilise un système beaucoup plus simple pour l'immersion : l'échantillon est seulement relié par un fil de lin à une ancre de 40 grammes et le tout est ensuite immergé dans une éprouvette de 500 ml. Le chronomètre n'est pas déclanché lorsque l'échantillon touche le liquide mais seulement au moment où le fil se tend.

Dans la méthode la plus ancienne dite de DRAVES[40], l'échantillon en question est un simple écheveau d'exactement 5 grammes de fibres de coton non tissées, qui est accroché par son milieu au fil à plomb. L'échantillon est en outre lesté en son milieu d'une masselotte de 3 grammes. Il faut noter qu'en raison du lest, cette méthode donne des temps de mouillage entre six et sept fois plus courts que ce que l'on obtient dans la norme française.

Dans la méthode de SHAPIRO[41], c'est une bandelette de coton tissé de 9 pouces de long sur un peu plus d'un pouce de large, qui est reliée à une de ses extrémités au fil à plomb. L'échantillon porte cette fois une masselotte d'un gramme seulement. On retiendra que malgré cette adaptation, la méthode de SHAPIRO donne des temps de mouillage d'à peine un tiers supérieurs à ceux que donnent la méthode de DRAVES : elle est donc encore difficilement compatible avec les méthodes européennes.

e) Pouvoir moussant

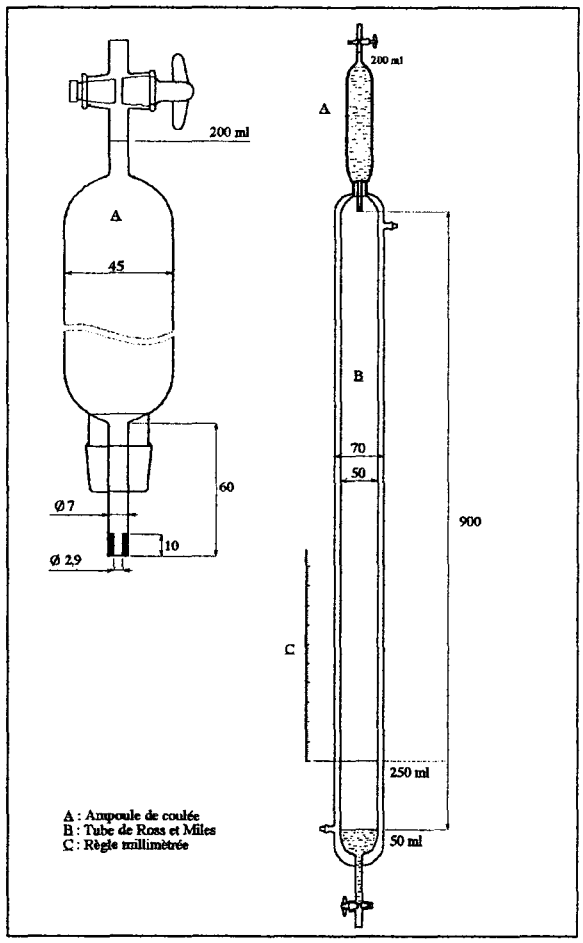
Un certain nombre d'appareils ont été développés pour la mesure du pouvoir moussant (méthode par soufflage à travers des parois poreuses, méthode d'agitation à base d'hélice ou bien de disque perforé à mouvement alternatif etc...).

Dans la méthode américaine de ROSS et MILES[42], de loin la mieux répandue à travers le monde, on mesure la hauteur de mousse obtenue après la chute, dans un tube d'une hauteur fixée, d'une solution d'agent tensio-actif dans une solution de la même composition (fig.10).

Le mode opératoire est on ne peut plus simple : 50 ml de solution sont placés au fond d'un tube cylindrique vertical thermostaté et 200 ml de solution à la même température sont placés dans une ampoule spéciale, en haut du tube. Un chronomètre (non représenté) est déclanché à la fin de l'écoulement et on mesure la hauteur de mousse initiale (en mm), puis après 30 secondes et enfin au bout de 5 minutes. Les conditions expérimentales sont relevées avec précision : concentration en tensio-actif, température, présence d'additifs éventuels.

(Nous signalerons au passage que nous avons préféré utiliser cette méthode américaine originale pour nos propres essais de tensio-actifs, plutôt qu'une version françisée[43], pour laquelle on ne dispose pas encore de véritable base de données comparatives).

Fig. 10 - Appareil de ROSS et MILES pour la mesure du pouvoir moussant.



f) Pouvoir dispersant des savons calcaires

Méthode acidimétrique

La méthode normalisée française de mesure du pouvoir dispersant des avons de calcium est une méthode acidimétrique[44]. Nous ne la décrirons que d'une manière succincte pour la simple raison que nous ne l'avons pas retenue.

Après maintien du mélange oléate de sodium-dispersant-eau calcique pendant une heure à la température d'essai (durée pendant laquelle le savon calcique ayant flocculé se rassemble à la surface), on doit titrer la solution sous-jascente au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique de titre connu et en présence de vert de bromocrésol, pour savoir quelle quantité de savon est restée en solution. On recommence avec plus ou moins d'agent dispersant jusqu'à trouver quelle est la quantité minimale nécessaire pour que 95% au-moins du savon initial reste effectivement acessible au titrage.

Méthode de Borghetty - Bergmann[45]

C'est une méthode visuelle de l'éclaircissement d'une solution d'oléate de sodium placée en milieu calcique par addition d'agent dispersant : le résultat est donné en grammes d'agent dispersant nécessaire pour disperser 100 grammes de savon. Avec cette méthode, nous avons pu obtenir une précision d'au moins le demi-gramme sans apprentissage particulier.

On travaille avec une solution mère d'oléate de sodium à 5g/l dont on prélève 10 ml pour les placer dans une éprouvette de 25 ml. On ajoute ensuite x ml d'une solution d'agent dispersant à 2,5 g/l, puis 2 ml d'une eau de dureté précise (60/40 Ca-Mg sous forme de chlorures : 3330 ppm équiv. $CaCO_3$). Enfin, on complète à 20 ml avec de l'eau distillée (ce qui revient au final à travailler avec 2,5g/l de savon et 333 ppm d'équiv. $CaCO_3$) et on agite en retournant simplement l'éprouvette une vingtaine de fois. Suivant la présence ou l'absence de dépôt, on recommence l'expérience avec des quantités supérieures ou inférieures d'agent tensio-actif jusqu'à trouver la quantité juste suffisante pour qu'aucune matière en suspension ne soit plus visible. Le pouvoir dispersant du tensio-actif est alors donné par la multiplication de x (ml de tensio-actif) par le chiffre 10.

g) Pouvoir détergent

Rien que pour les textiles, on compte en France pas moins de quatre normes permettant de guider les utilisateurs dans leurs essais de détergence[46,47,48,49].Un certain nombre de lessiviers utilisent de véritables machines à laver le linge, d'autres utilise aussi un LaunderOmètre, appareil simulant plus ou moins bien, les cycles d'un lavage classique[50].

Le chimiste que nous sommes, s'est contenté de tests très simples de détergence en milieu basique, milieu qui nous a semblé judicieux du fait que nos produits sont en majorité des esters. Comme il est conseillé en pareil cas (méthode non normalisée) nous avons choisi un détergent de référence peu sensible aux bases et réputé pour sa haute efficacité : un nonylphénol éthoxylé (9 OE pour les spécialistes).

Les échantillons utilisés (de simples carrés des tissus de coton graphité EMPA 101, 10x10 cm) sont agités magnétiquement 30 minutes à 50°C, dans un bécher forme haute contenant un litre d'une solution constituée de 5 g du tensio-actif étudié et 5 g de carbonate de sodium. Les échantillons sont ensuite rincés sous l'eau courante, séchés à l'étuve vers 80°C, puis enfin examinés visuellement pour être classés les uns par rapport aux autres.

B. LES DIFFERENTES CLASSES DE TENSIO-ACTIFS

1° CLASSES DE TENSIO-ACTIFS

a) Tensio-actifs anioniques

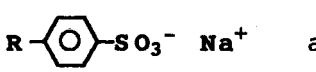
Carboxylates

$RCOO^- \ Na^+$ acides gras saturés ou non

On pense que les sels alcalins d'acides gras sont utilisés depuis l'antiquité, au moins sous une forme empirique et pour l'usage de quelques privilégiés seulement. Au début du XIX ème siècle, la fabrication s'industrialise en même temps que la consommation s'élève avec les standards d'hygiène. Bientôt l'huile d'olive du bassin méditerranéen ne suffit plus et on fait appel aux corps gras d'origine tropicale : huile de palme ou de noix de coco.

De nos jours, l'usage du savon classique s'est progressivement réduit dans les pays occidentaux à la seule hygiène corporelle, parce qu'à la faveur de pénuries cycliques de matières premières, d'autres tensio-actifs anioniques sont apparus dont le comportement en eaux calcaire est bien meilleur.

Alkylbenzènes sulfonates

 avec R = C_{12}-C_{14} habituellement

La classe des alkylbenzènes sulfonates est de loin la plus importante quant au tonnage utilisé dans les poudres détergentes. Ces produits sont obtenus par alkylation du benzène en présence de catalyseurs, suivie de sulfonation. La première génération était constituée du tétrapropylène benzène sulfonate (T.P.B.S.), pratiquement remplacé de nos jours par les alkylbenzènes sulfonates linéaires (L.A.S.), dont la biodégradabilité est plus facile.

Alcanes sulfonates

$R\text{-}SO_3^- \ Na^+$ avec R = C_{14}-C_{18} saturé ou non

Cette classe est assez disparate puisqu'on trouve réunis sous ce vocable des structures aussi bien saturées qu'insaturées. Les alpha oléfines supérieures issues de l'éthylène par le procédé Ziegler, fournissent par addition de bisulfite de sodium, des alcanes sulfonates linéaires saturés hautement appréciés, mais le rendement est faible. Les alpha oléfines sulfonates (A.O.S.) beaucoup plus récents, sont obtenus par sulfonation directe des mêmes alpha oléfines. Il s'agit en fait d'un mélange complexe beaucoup moins apprécié mais nettement moins cher, de sulfonates béta insaturés (majoritaires) et de béta hydroxysulfonates (minoritaires). A coté de cela, les n-paraffines fournissent par sulfooxydation, des sulfonates saturés mais branchés donc peu biodégradables.

Alkylsulfates

$$R\text{-}OSO_3^- \; Na^+ \quad \text{avec } R = C_{12}\text{-}C_{18}$$

Les produits de cette classe ne doivent pas être confondus avec les précédents, car ils sont obtenus par sulfatation d'alcools, c'est-à-dire que le soufre est ici lié à l'oxygène et non pas directement au carbone. Concernant l'origine des alcools, l'essentiel de la demande est encore fourni par les corps gras naturels via la réduction chimique d'esters méthyliques d'acide gras naturels, mais on est de plus en plus obligé de recourir aux alcools synthétiques : "oxo" (hydroformylation d'alpha oléfines) et surtout "alfol" (oligomérisation d'éthylène via les organo aluminiques, suivie de coupure oxydante) dont la structure linéaire est mieux assurée.

Alkyl éthers sulfates

$$R\text{-}(OCH_2CH_2)_nOSO_3^- \; Na^+ \quad \text{avec } n = 2\text{-}3 \text{ et } R = C_{12}\text{-}C_{14}$$

Une mention spéciale doit être faite pour les alkyl éthers sulfates, qui sont obtenus par sulfatation d'alcools préalablement éthoxylés. Ces tensio-actifs anioniques tolèrent assez bien les cations divalents et sont à la base de nombreux produits moussants.

Autres tensio-actifs anioniques

Il existe quelques autres filières plus ou moins développées, comme le naphtalène sulfonate (en voie d'abandon) ou les sulfosuccinates (en quasi stagnation) et d'autres dont la marche est ascendante comme les esters phosphoriques et surtout les esters méthyliques alpha sulfocarboxyliques sur lesquels nous nous étendrons plus en lieu utile.

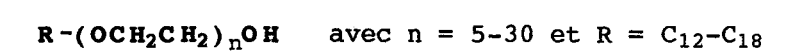
b) Tensio-actifs non ioniques

On a surtout affaire ici, à des produits obtenus par condensation contrôlée d'oxyde d'éthylène sur les alkylphénols et divers alcools gras d'origine naturelle.

Alkylphénols éthoxylés

Ils ont grandement facilité le développement des détergents pour machines, grâce à leur pouvoir moussant nettement inférieur à celui de la plupart des tensio-actifs anioniques. D'un rapport efficacité/coût très intéressant, on peut leur reprocher de ne plus être aujourd'hui à la pointe des exigences de la biodégradabilité. Il faut signaler de plus que certains anciens produits, en principe retirés des gammes, possédaient des restes hydrocarbonés ramifiés et non linéaires.

Alcools gras éthoxylés



En raison de leur biodégradabilité nettement meilleure et malgré leur prix de revient légèrement supérieur, les éthoxylats réalisés à partir d'alcools gras d'origine naturelle tendent à supplanter les alkylphénols éthoxylés pour la plupart de leurs usages.

Autres éthoxylats

Les acides gras éthoxylés et les éthoxylats de monoesters de polyols (glycérol et sorbitol surtout), sont produits dans des tonnages restreints. La demande concerne plutôt des produits à faible et moyen degré d'éthoxylation, qui sont utiles en tant qu'émulsifiants, solvants d'huiles essentielles, adjuvants de viscosité, lubrifiants etc...

On trouve des éthoxylats dont la partie hydrophobe est formée en partie ou complètement d'un condensat d'oxyde de propylène, voire d'oxyde de butylène, plus rarement d'un oxyde d'alkylène supérieur. La biodégradabilité n'est généralement pas au rendez-vous, étant donné que chaque élément étranger ainsi intégré représente un branchement.

Non ioniques non éthoxylés

La plupart ne présentent qu'une affinité très limitée pour l'eau : ce sont les mono et diéthanolamides d'acides gras (stabilisants de mousse) et les esters de sorbitol (émulsifiants). Récemment est apparue une nouvelle famille de non ioniques : grâce à la taille variable de leur partie hydrophile, les alkyl polyglycosides seront en principe capables de répondre à différents types d'utilisations.

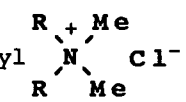
c) Tensio-actifs cationiques et amphotères

Nous présentons d'une manière conjointe ces deux catégories de tensio-actifs du fait qu'elles présentent certaines similitudes. A cause notamment de la présence dans la structure carbonée, d'un groupe ammonium sur lequel sera situé une charge électrique positive, les deux catégories de tensio-actifs font appel sensiblement aux mêmes types de chaînes grasses.

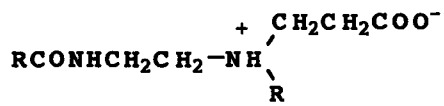
Lorsqu'on fait réagir des acides gras avec des diamines plus ou moins substituées, on obtient des amidoamines (formes ouvertes) ou des imidazolines (formes hétérocycliques) à restes alkyles. D'un autre côté, il est encore plus facile d'obtenir de simples amines grasses à partir des mêmes acides gras (via les nitriles et réduction chimique). N'importe lequel de ces trois types de corps azotés peut ensuite être transformé soit en cationique soit en amphotère. Dans le premier cas, il suffit de quaternariser la structure par alkylation, alors que pour les amphotères c'est un peu plus délicat, car il faut introduire un groupement anionique de façon à atteindre une structure de zwittérion.

Les formules suivantes ne prétendent pas représenter la multiplicité des structures possibles. Il faut savoir cependant que le chlorure de dialkyldiméthylammonium représente un tonnage important à cause de ces propriétés d'adoucissant pour le linge.

Chlorure de dialkyl dimethyl ammonium



Amidoamino propionate



2° BIODEGRADABILITE DES TENSIO-ACTIFS

a) Mécanismes de la biodégradabilité

Introduction

La biodégradabilité d'un agent de surface est une dégradation moléculaire résultant des actions complexes des organismes vivants présents dans les milieux naturels. Il y a destruction de l'agent de surface et disparition progressive de ses propriétés.

L'étude des mécanismes de la dégradation biologique permet de montrer que le principal facteur provoquant un ralentissement ou un arrêt de l'attaque des micro-organismes est le degré de ramification des chaînes hydrocarbonées et la présence de noyau aromatique. Un accroissement excessif de la longueur de la chaîne éthoxylée si elle est présente, conduit aussi à un ralentissement sensible de la vitesse de biodégradabilité des agents de surface.

D'une manière générale, il se produit d'abord une absorption des agents de surface par les micro-organismes, puis une métabolisation plus ou moins complexe, c'est-à-dire dégradation et utilisation éventuelle de certains motifs dans la structure même de la cellule. Il y a également hydrolyse des groupes hydrophiles responsables des propriétés tensio-actives.

Méthyl-oxydation

Il s'agit de l'attaque, par certains micro-organismes, des hydrocarbures à haut poids moléculaire, avec raccourcissement progressif et formation d'acide selon le schéma suivant :

$$R(CH_2)_nCH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow R(CH_2)_nCH_2CH_2-O-OH$$

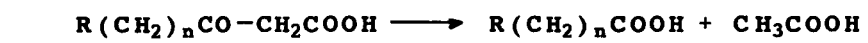
$$R(CH_2)_nCH_2CH_2-O-OH \longrightarrow R(CH_2)_nCH_2-O-OH \longrightarrow R(CH_2)_nCOOH$$

Béta-oxydation

Sur un acide gras provenant de l'hydrolyse de lipides, ou de la méthyl-oxydation, l'action enzymatique se traduit par la perte de deux hydrogènes :

$$R(CH_2)_nCH_2CH_2COOH \longrightarrow R(CH_2)_nCH=CH-COOH \xrightarrow{H_2O} R(CH_2)_nCHOH-CH_2COOH$$

Le mécanisme se poursuit par une déshydrogénation de l'alcool secondaire en cétone, puis rupture au niveau du groupement carbonyle selon :

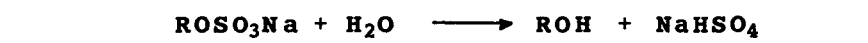


$$R(CH_2)_nCO-CH_2COOH \longrightarrow R(CH_2)_nCOOH + CH_3COOH$$

Le processus se poursuit avec ce nouvel acide jusqu'au stade ultime en gaz carbonique et eau. En réalité, ces réactions peuvent être freinées ou stoppées quand la chaîne hydrocarbonée est ramifiée.

Dégradation de la fonction tensio-active par hydrolyse biologique

Cette attaque est provoquée par l'action d'estérases. Cette hydrolyse enlève toute propriété tensio-active au produit et en particulier sa capacité de moussage. Malheureusement, cette réaction est très lente lorsque la chaîne lipophile est ramifiée :



$$ROSO_3Na + H_2O \longrightarrow ROH + NaHSO_4$$

Dégradation des dérivés non-ioniques

Les mécanismes les plus probables s'effectuent selon deux processus : oxydation du groupe hydrocarboné (déjà vu) et hydrolyse de la chaîne d'oxyde d'éthylène :

$$CH_3(CH_2)_n(OCH_2CH_2)_pOCH_2CH_2OH \longrightarrow HOOC-(CH_2)_n(OCH_2CH_2)_{p-1}OCH_2CH_2OH$$

Cette hydrolyse s'accompagne d'une formation d'éthylène glycol biodégradable et d'un raccourcissement progressif des deux chaînes hydrophobes et hydrophiles. Un accroissement excessif de la longueur de la chaîne éthoxylée (>25 OE) conduit cependant à un ralentissement sensible de la vitesse de biodégradabilité.

Lorsqu'il s'agit des alkylphénols éthoxylés, la dégradation globale est beaucoup plus difficile et aboutit à un acide benzoique qui doit subir l'oxydation aromatique.

Oxydation aromatique

L'oxydation aromatique de l'acide benzoique, du phénol et de leurs dérivés, s'effectue en présence d'enzymes, avec formation de catéchol. On obtient ensuite une transformation en acide dicarboxylique par ouverture du noyau aromatique puis, en acide cétonique lui-même redevable de la béta-oxydation :

$$\longrightarrow HOOC(CH_2)_6COOH \longrightarrow HOOC(CH_2)_4COCH_2COOH$$

b) Tests de biodégradabilité actuels

Il ne faut pas confondre les procédures de test, qui déterminent les conditions opératoires sous lesquelles l'action des micro-organisme doit se développer, avec les méthodes analytiques par lesquelles on peut apprécier la disparition et/ou l'apparition des substances chimiques.

Analyses

Méthodes s'applicant à l'étude de la biodégradabilité primaire

On peut tout d'abord étudier la disparition des propriétés tensio-actives (capacité de moussage, tensions superficielles). La méthode est assez peu sensible mais présente l'avantage de pouvoir s'appliquer à n'importe quel type de tensio-actif, anionique, non ionque ou même amphotère.

Pour les types anioniques, on dispose d'une véritable méthode de dosage (méthode M.B.A.S. pour Methylene Blue Active Substance[51]) : il suffit d'extraire les solutions aqueuses du tensio-actif par le chloroforme en présence de bleu de méthylène (on forme une paire d'ion avec ce colorant cationique) et de mesurer la densité optique des solutions chloroformées sur un spectrophotomètre. On peut ainsi suivre la dégradation de solutions dont la concentration initiale peut être aussi basse que 5 ppm quoique certains préfèrent travailler avec 20 ppm.

On estime en général que ces méthodes suffisent pour suivre la dégradation jusqu'à ce que les molécules ne contiennent plus que quatre à six carbones dans leur chaîne aliphatique principale.

Méthodes s'applicant à l'étude de la biodégradabilité finale

Si on connait avec précision les apports de nutriments, ou lorsque le tensio-actif est la seule source de nutriment pour les micro-organismes, on peut très bien mesurer la baisse de la demande chimique en oxygène qui résulte de la métabolisation du tensio-actif (sur la solution surnageante après ultra-centrifugation). On peut aussi mesurer la vitesse d'apparition d'effluents gazeux (mesures volumiques), ou autres chimiques : ion sulfate pour les anioniques (précipitation par le chlorure de baryum)[52].

Procédures

Auto-épuration en eau de rivière

On utilise un certain volume d'eau de rivière contenant naturellement les micro-organismes et on y ajoute une certaine quantité (généralement 5 plus rarement 20 ppm) d'un agent de surface à examiner[53].

Méthode du lit bactérien

Il s'agit de reproduire les conditions d'une station d'épuration industrielle. Une colonne de verre remplie de pierrailles de porphyre constitue le lit bactérien, qui est ensemencé au moyen d'une eau d'égout prélevée dans un collecteur urbain. Après circulation continue, cette eau est remplacée par un égout synthétique, qui possède une DBO_5 initiale d'environ 500 mg/l (quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes pendant cinq jours, pour métaboliser les substances organiques présentes norme NF T 90103 nov. 1969). On ajoute ensuite une certaine quantité de l'agent de surface à examiner, avec des éléments nutritifs, et la dégradation du détergent est suivie par dosages successifs. Le fonctionnement du lit bactérien est lui-même contrôlé par mesure de la DBO.

Méthode des boues activées

Les colonies bactériennes sont prélevées sur les boues d'une station d'épuration et on épuise d'abord tout source de nutriment préexistante par mise en suspension au sein d'une eau synthétique avec un barbotage d'air continu, pour que le tensio-actif constitue ensuite la seule source de carbone disponible. Aux Etats-Unis, on peut signaler les tests de l'Eastern Regional Research Center [54,55] qui suivent les recommandations de la Soap and Detergent Association pour le conditionnement des boues [56] , et utilisent l'Esso Controlled Nutrient Procedure pour la définition de l'appareillage. En Allemagne, il semble que la législation sur l'utilisation des agents de surface soit basée sur une méthode du même type.

[1] GIBBS J.W. "Collected Works" (Longmans Green and Co., New York) 1928, Vol.1

[2] GUGGENHEIM E.A. " Trans. Farad. Soc." 1940, 36, 397-412 : The Thermodynamics of Interfaces in systems of several components.

[3] LE NEINDRE B. " Techniques de l'Ingénieur " 1993, Vol. K2 (section K476), 1- 40 : Tensions superficielles des composés inorganiques et des mélanges.

[4] TRAUBE J. " Liebigs Ann." 1891, 265, 27 -55 : Ueber die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässerigen Lösungen.

[5] LANGMUIR I. " J. Amer. Chem. Soc." 1917, 39, 1848-1906 : The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids.

[6] Van VOORST VADER F. " Trans. Farad. Soc." 1960, 56, 1067-1077 : Adsorption of detergents at the liquid-liquid interface.

[7] von SZYSKOWSKI B. " Z. Phys. Chem." 1908, 64, 385 - 414 : Experimentelle Studien über Kapillare Eigenschaften der wässerigen Lösungen von Fettsäuren.

[8] ROSEN M.J. " Surfactants and Interfacial Phenomena " (Wiley-Interscience Publ., New York) 1978, 76

[9] LIN I.J., SOMASUNDRAN P. , "J. of Colloid and Interf. Science" 1971, 37(4), 731-742 : Free-Energy Changes on Transfer of Surface-Active Agents between Various Colloidal and Interfacial States.

[10] CORRIN M.L., HARKINS W.D. " J. Amer. Chem. Soc." 1947, 69, 679 - 683 : Determination of the critical concentration for micelle formation in solutions of colloidal electrolytes by the spectral change of a dye.

[11] MUKERJEE P., MYSELS K.J., KAPAUAN P. " J. of Phys. Chem." 1967, 71(13), 4166-4175 : Counterion Specificity in the Formation of Ionic Micelles-Size, Hydration, and Hydrophobic Bonding Effects.

[12] MUKERJEE P. " J. of Phys. Chem." 1965, 69(11), 4038- 4040 : Salts Effects on Nonionic Association Colloids.

[13] WAN L.S.C., POON P.K.C. " J. of Pharm. Science " 1969, 58(12), 1562-1567 : Effects of Salts on the Surface/Interfacial Tension and Critical Micelle Concentration of Surfacatants.

[14] RAY A., NEMETHY G. " J. Amer. Chem. Soc." 1971, 93(25), 6787-6793 : Effect of Ionic Protein Denaturants on Micelle Fotmation by Nonionic Detergents.

[15] CARRE A. dans BRIANT J. " Phénomène d'Interface et Agent de Surface " (Edition Technip, publ. l'Inst. Franc. du Petrole et ENSPM) 1989, 93-118 : Interface Solide-Liquide.

[16] ROSS S. " Chemistry and Physics of Interfaces" (Divison of Ind. Eng. Chem. of Amer. Chem. Soc., Washington) 1964, Vol.2, 15 - 26 : Bubbles and Foam : New General Law.

[17] BIKERMAN J.J. dans ROSS S. " Chemistry and Physics of Interfaces" (Divison of Ind. Eng. Chem. of Amer. Chem. Soc., Washington) 1964, Vol.1, 57 - 64 : Foams and Emulsions. Formation, Properties, and Breakdown.

[18] GRIFFIN W.C. " J. Soc. Cosm. Chem." 1950, 1, 311 et 1954, 5, 249

[19] MARCOU L. dans BRIANT J. " Phénomène d'Interface et Agent de Surface " (Edition Technip, publ. l'Inst. Franc. du Petrole et ENSPM) 1989, 281- 324 : Chimie des Agents de Surface.

[20] DAVIES J.T. " Proc. 2nd Intern. Cong. Surface Activity, London" 1957, 1, 426

[21] SCHMID K.H., BAUMANN H., STEIN W., DOLHAINE H. (HENKEL) " Proceedings of the 1st World

Surfactants Congress, Munich " (Edit.: Kürle, Gelnhausen, Germany) 1984, vol 2, 105-115 : Surfactants in our World Today and Tomorrow.

[22] WARNER N., LINFIELD Ph. D. " Revue Franç. des Coorps Gras" 1985, 32, 371-375 : Hard Water Detergents based on Combianations of tallow soap and lime soap dispersing agents.

[23] NEUMAN R.D. "J. Colloid Interf. Science" 1975, 53(2), 161-171 : Calcium Binding in Stearic Acid in Monomolecular Films.

[24] WEIL J.K., PIERCE C.J., LINFIELD W.M. "J.A.O.C.S." 1976, 53(12), 757-761 : Soap-based Detergent Formulations. The Physical and Chemical Nature of Lime Soap Dispersions.

[25] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1983, NF T 73250, 343-346 : Agents de surface Anioniques. Détermination de la solubilité dans l'eau.

[26] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1977, NF T 73403, 461- 466 : Agents de Surface obtenus à partirr de l'Oxyde d'Ethylène. Détermination de la Température de Trouble.

[27] WILKES B.G., WICKERT J.N "Ind. Eng. Chem." 1937, 29(11), 1234-1239 : Synthetic Aliphatic Penetrants.

[28] LE NEINDRE B. " Techniques de l'Ingénieur " 1993, Vol K2, (section K475), 1-12 : Tensions superficielles et interfaciales.

[29] DUPEYRAT M. dans BRIANT J. " Phénomène d'Interface et Agent de Surface " (Edition Technip, publ. l'Inst. Franc. du Petrole et ENSPM) 1989, 39-69 : Methodes de mesure de la Tension Superficielle ou Interfaciale.

[30] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1980, NF T 73060, 214 - 222 : Détermination de la tension superficielle par étirement de films liquides (= ISO 304).

[31] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1981, NF T 73061, 223 - 230 : Détermination de la tension interfaciale par étirement de films liquides (= ISO 6889).

[32] LECOMTE DU NOÜY P. " J. Gen. Physiol." 1919, 1, 521 - 524 : A new apparatus for measuring surface tension.

[33] HARKINS W.D., JORDAN H.F. " J. Amer. Chem. Soc." 1930, 52, 1751-1772 : A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring.

[34] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1980, NF T 73411, 511 - 515 : Détermination de la concentration critique pour la formation de micelles. Méthode par mesurage de la tension superficielle (= ISO 4311).

[35] CORRIN M.L., KLEVENS H.B., HARKINS W.D. " J. Chem. Phys." 1946, 14, 480 - 486 : Determination of critical concentrations for the formation of soap micelles by the spectral behaviour of pinacyanol chloride.

[36] TARTAR H.V. et coll. " J. Amer. Chem. Soc." 1943, 65, 686.- 701 : Electrolytic properties of solutions of sodium alkylbenzene sulfonates and paraffin-chain quaternary ammonium salts.

[37] LYNN J.L. Jr., CAHN A. dans " Encyclopedia of Chemical Technology " (WILEY INTERSCIENCE Publ. New-York) 1983, Vol. 22, 344 - 347 : Surfactants and detersive systems.

[38] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1985, NF T 73420, 583 - : Determination du pouvoir mouillant par immersion - Méthode par étalonnage (assez proche de la norme DIN 53901 de Juillet 1954, utilisée en Allemagne)

[39] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1975, NF T 73406, 477 - 480 : Mesure du pouvoir mouillant.

[40] DRAVES C.Z. " Amer. Dyestuff Reptr." 1939, 28, 425- 428 : Evaluation of Wetting Agents - Official Method.

[41] SHAPIRO L. " Amer. Dyestuff Reptr." 1950, 39, 38- 45, 62 : Evaluating of Wetting Agents.

[42] ROSS J., MILES G.D. " Oil and Soap" 1941, 18, 99-102 : Apparatus for Comparison of Foaming Properties of Soaps and Detergents. (equivalent to ASTM method D-1173-53).

[43] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1966, NF T 73404, 467 - 472 : Mesure du Pouvoir Moussant

[44] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1983, NF T 73416, 555 - 558 : Détermination du pouvoir dispersant vis à vis du savon calcique - Méthode acidimétrique (Méthode de Schönfeld modifiée).

[45] BORGHETTY H.C., BERGMAN C.A. " J. Amer. Oil Chem. Soc." 1950, 27, 88-90 : Synthetic Detergents in the Soap Industry.

[46] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1972, NF T 73600, 592- 602 : Contrôle de certains effets de blanchissage. Elaboration et mise en œuvre d'un tissu de coton témoin non souillé (= ISO 2267).

[47] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1975, NF T 73601, 603- 627 : Contrôle de certains effets de blanchissage. Méthodes d'analyses et d'essai d'un tissu de coton témoin non souillé (= ISO 4312).

[48] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1985, NF T 73602, 628- 634 : Contrôle de certains effets de blanchissage. Méthodes d'analyses et d'essai d'un tissu de coton témoin non souillé. Echelle de gris et mesures de réflexion (= ISO 4312 Add.1).

[49] Association Française de Normalisation (AFNOR) : " Agents de Surface" 1979, NF T 73801, 646 - 659 : Détergents pour le lavage du linge. Guide pour des essais comparatifs d'évaluation de performance.

[50] DRAVES C.Z., SHERBURNE O.L. "Amer. Dyestuff Reptr." 1950, 39, 771-772 : The Printing of Soil Cloth.

[51] DEGENS P.N., EVANS H.C., KOMMER J.D., WINSOR P.A. " J. Appl. Chem." 1953, 3, 54 - 61 : Determination of Sulphate and Sulphonate Anion-Active Detergents in Sewage.

[52] CORDON T.C., MAURER E.W., STIRTON A.J. (Eastern Utilizat. and Devel. Div., US dept. Agriculture) " J. Amer. Oil Chem. Soc." 1970, 47(6), 203 - 206 : The Course of Biodegradation of Anionic Detergents by Analyses for Carbon, Methylène Blue Active Substance and Sulfate Ion.

[53] WEIL J.K., STIRTON A.J. " J. Amer. Oil Chem. Soc." 1964, 41(5), 355 - 358 : Biodegradation of some Tallow-Based Surface Active Agent in River Water.

[54] CORDON T.C., MAURER E.W., NUNEZ-PONZOA M. V., STIRTON A.J. "Appl. Microbiology " 1968, 16(1), 48- 52 : Metabolism of some Anionic Tallow-based Detergents by Sewage Microorganisms.

[55] MAURER E.W., CORDON T.C., WEIL J.K., LINFIELD W.M. (Eastern Regional Research Center) " J. Amer. Oil Chem. Soc." 1974, 51(7), 287 - 291 : Biological Behavior of Some Soap-Based Detergents.

[56] Soap and Detergent Association " J. Amer. Oil Chem. Soc." 1965, 42, 986 : Shake Culture and Semi-continuous Actvated Sludge.

ANNEXE 2 : APPLICATIONS

APPLICATIONS RENCONTREES (HORS DETERGENCE)

1° ENERGIE ET INDUSTRIES EXTRACTIVES

a) Industrie pétrolière

MOSIER B., Mc CORKLE M.R., DU BROW P.L., MARSH B.E. (Brevet ARMOUR INDUSTRIAL Chemical. Co.) US 3 414 517, 3 Dec. 1968, appl. 30 Juin. 1964 et 15 Dec. 1966 : Reducing Abrasive Wear of Metal Surfaces.

(Les esters méthyliques alpha sulfocarboxyliques sont utiles pour protéger les pompes immergées des forages pétroliers contre l'usure prématurée au contact des saumures).

PAZ F. Thèse de Docteur Ingénieur , Univ. de Paris VI, 1983 : Etude des Propriétés Superficielles d'une Série de Nouveaux Tensio-actifs.: Les Acides Gras Alpha Sulfonés Polyéthoxylés. Application à la Récupération Assistée du Pétrole.

MILEO J.C., SILLION B. (Brevet Institut Français des Pétroles) GER 3 426 512, 31 Jan. 1985 = FR 2 549 524, FR appl. 11 971, 20 Juil. 1983 : Petroleum Recovery.

BAVIERE M., BAZIN N., MILEO J.C. (Institut Français Pétroles, Rueil-Malmaison) " Prep.-Amer. Chem. Soc., Div. Pet. Chem." 1988, 33(1), 158 -165 : Alpha-Sulfonated Fatty Esters for Surfactant Flooding at High Salinity.

BAVIERE M., BAZIN B., LABRID J. (Inst. Fr. des Pétroles) " In Situ" 1989, 13(3), 101-120 : Chemical Stability of Surfactants for Micellar Flooding under North Sea Conditions.

BAVIERE M., BAZIN B., MILEO J.C. (Inst. Fr. pétroles) " Colloids Surf." 1991, 52(3-4), 301-313 : Physicochemical Properties of Sulfonated Fatty Esters for Oil Recovery by Surfactant Flooding.

(Plusieurs esters aliphatiques d'acides alpha sulfocarboxyliques ont été étudiés sous l'angle de la récupération assisté du pétrole : la plupart des produits seraient utilisables dans des conditions de salinités particulièrement difficiles et subiraient une adsorption modérée par les sédiments en place, mais la liaison ester serait parfois trop facilement hydrolysée à partir d'une certaine température).

MILEO J.C. (Brevet Institut Français des Pétroles) FR 2 600 336, 24 Dec. 1987, appl. 9 169, 23 Juin 1986 : Improved Filterability of Scleroglucan used for Enhanced Recovery of Petroleum.

(Monosel de sodim de l'acide 2-sulfohexadécanoique).

BALZER D. " 2ème Cong. Mond. Agents de Surf., Paris" 1988, 171-182 : Oil Field Injection Well Stimulation with Surfactants.

BAZIN B., EISENZIMMER A. (Inst. Fr. Pétrole) " 2ème Congr. Mond. Agents de Surf. Paris" 1988, 183-190 : Adsorption de Tensio-Actifs Utilisables dans les Conditions de forte Salinité.

MUIJS H.M., BEERS N.C.M., WIERSMA R.J. " 2ème Congr. Mond. Agents de Surf., Paris" 1988, 191-199 : Foaming Agents in Oil Field Production.

(Comparaisons de divers tensio-actifs y compris les esters méthyliques alpha sulfonés).

b) Extraction de minerais

BAARSON R.E., TREWEEK H.B., JONAITIS C.W., RAY C.L. (Brevet ARMOUR & Co.) US 3 098 817, 23 Juil. 1963, appl. 28 Oct. 1960 : Phosphate Ore Flotation Process.

(Concentration des minerais de phosphates qui sont utiles comme engrais : les collecteurs les plus efficaces pour éliminer la silice et les argiles sont des esters alpha sulfocarboxyliques de l'éthylène glycol ou de polyéthylène glycol, de l'isopropanol, du 2-Ethylhexanol, à utiliser en combinaison avec des acides gras supérieurs et des hydrocarbures lourds).

BAARSON R.E., JONAITIS C.W. (Brevet ARMOUR) US 3 117 924, 14 Jan. 1964, appl. 16 Dec. 1960 : Separating Zircon, Aluminium Silicates, and Quartz by Flotation.

(Après séparation de rutile et d'ilménite par triage magnétique à partir des riches sables de Floride, les esters alpha sulfocarboxyliques de l'éthylène glycol, du glycérol, les sels de sodium, potassium des acides alpha sulfocarboxylique en C_{16}-C_{18},ou bien l'acide 2-sulfo dodécanoique libre, sont utilisés en combinaison avec des huiles lourdes et des acides minéraux forts comme l'acide fluorhydrique ou l'acide sulfurique dans une première étape d'élimination de la silice avec flotation des seuls silicates d'aluminium et zircon. Dans une deuxième étape, le collecteur anionique est neutralisé par une base et la séparation finale entre silicates d'aluminium et zircon est obtenue grâce à un collecteur de type amine avec des dépresseurs des silicates tels que la dextrine, l'amidon et autres gommes).

ZHUKOV V.B. "Fiz. -Khim. Osn. Obog. Polez. Iskop" 1972, 5-15, " Chem. Abstr." 1973, 79, reférence non identifiée : Flottation Properties of Sulfocarboxylic Acids.

(Les acides 2-sulfo hexadécanoique et 2-sulfo octadécanoique sont plus efficaces pour la flottation des minérais de phosphates lorsqu'ils sont utilisés en combinaison avec un peu de l'acide gras non sulfoné correspondant).

BOGDANOV O.S., VAINSHENKER I.A., PODNEK A.K., RYABOI V.I., YANIS N.A. " Tsvetn. Met. " 1976, (4), 72 -80, " Chem. Abstr." 1976, 85, 66 193 b : Some Trends in Finding Efficient Collectors.

(L'acide 2-sulfohexadécanoique aurait montré une haute efficacité pour la séparation de la baryte par rapport à la calcite et de l'hématite par rapport à la cassitérite.

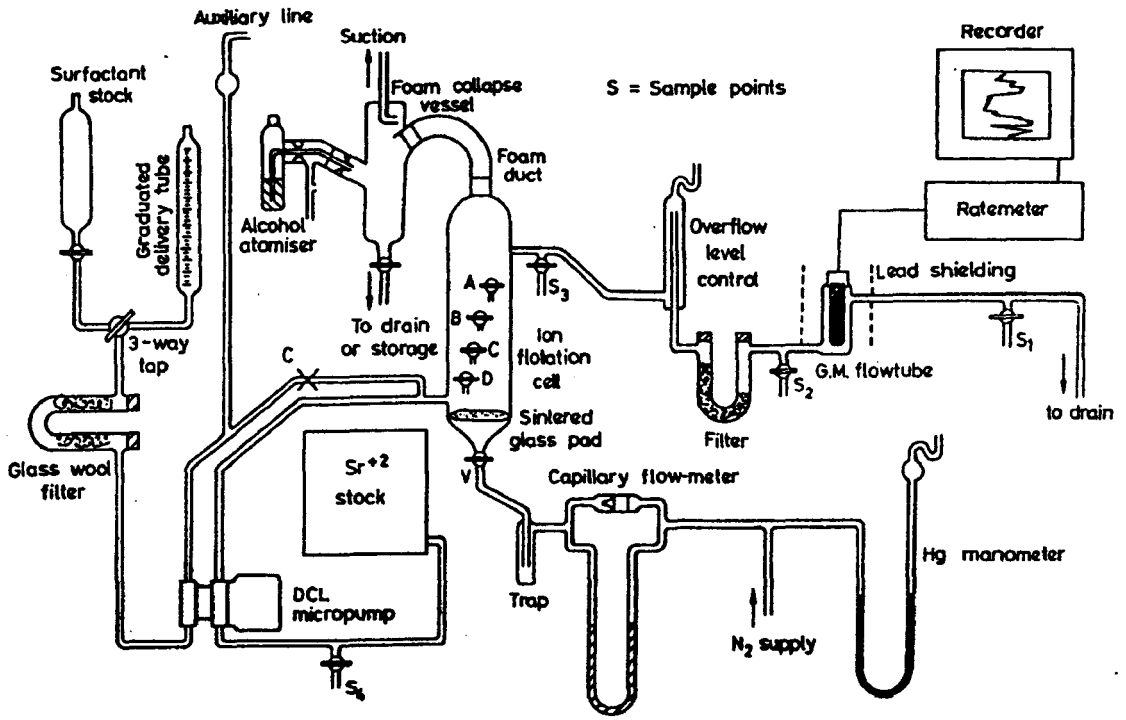
c) Concentrations d'éléments lourds en solution

SIFFERD R.H. (Brevet SALTEC Corp.) US 3 232 969, 1er Fev. 1966, appl. 19 Mars 1962 (Suite de US 3 038 899) : Inorganic-Organic Mixed Salts.

(Les sels de calcium d'acide 2-sulfo octadécanoique combinés avec certaines amines grasses sont particulièrement efficaces pour la récupération d'éléments rares ou radioactifs en solution).

DAVIS B.M., SEBRA F. (Univ. Witwatersrand, Johanesbourg, Afrique du Sud) "J. Appl. Chem." 1966, 16(10), 293 -300 : Removal of Trace Amounts of Strontium from Aqueous Solutions by Ion Flotation. Batch Experiments and Continuous Scale Operation.

(L'acide 2-sulfo hexadécanoique permet des taux de récupération du Strontium de 99,9% en opération discontinue sur petite échelle et de 97,3% en fonctionnement continu et ce, à partir de solutions contenant 5 ppm seulement de l'élément lourd. Les problèmes d'interférences avec d'autres cations sont étudiés).



Apparatus used for continuous ion flotation

KOBAYASHI K. (Fac. Sciences Tokyo Metrop. Univ.) " Bull. Chem. Soc. Japan" 1975, 48(4), 1180 - 1185 : Effects of Anionic and Cationic Surfactants on the Ion Flotation of Copper (2+) Ion.

KOBAYASHI K. (Fac. Sciences Tokyo Metrop. Univ.) " Bull. Chem. Soc. Japan" 1975, 48(6), 1745 - 1749 : Effects of Anionic and Cationic Surfactants on the Ion Flotation of Cadmium(2+) Ion.

(Utilisation du mono sel de sodium de l'acide 2-sulfo dodécanoique pour obtenir aux pH basiques à neutres, des taux de récupération dépassant 95% avec les ions cadmium ou cuivriques).

d) Liquéfaction du charbon et autres dispersions combustibles

SAKUMA K., UKIGAI T., ITO T., YAMASHITA T., YAMADA J. (Brevet LION FAT) JP 123 406, 27 Oct. 1978, appl. 38 345, 4 Avril 1977 : Dispersant for Dispersion of Coal in Fuel Oils.

(L'ester éthylique de l'acide 2-sulfododécanoique est utilisé pour obtenir des dispersions stables un mois durant, de charbon pulvérisé dans un masse à peu près identique de fuel lourd avec en plus environ 5% d'eau).

PAUL R.N., MALL B. K., CHAKRABORTY M. (Brevet Council Of Scient. Industr. Research , Inde) IN 156 460, 10 Août 1985, appl. 12 Juin 1981 : Stabilized Coal-Oil Slurry.

(Des dispersions indéfiniment stables de charbon sont obtenus dans des huiles lourdes, en présence de divers additifs dont des composés de type (acide ou ester non précisé) sulfocarboxylique).

SHIMIZU Y., NAKAYAMA M., SUGIYAMA M. (Brevet LION Corp.) JP 72 788, 3 Avril 1987,

appl. 212 097, 27 Sept. 1985 : Dispersing Agents for Aqueous Slurries of Fine Carbonaceous Powders.

(Dispersion aqueuse stable contenant environ 75% de coke de pétrole ou de charbon grâce à un sel de sodium de polystyrène portant des fonctions sulfoniques en combinaison avec d'autres tensio-actifs de type alpha sulfocarboxylique).

HONJO S., NISHIDA Y. (Brevet DAIICHI KOGYO SEIYAKU Co.) JP 31 496, 3 Fev. 1992, appl. 136 610, 25 Mai 1990 : Additives for Coal Powder-Oil Mixtures.

(Esters méthyliques alpha sulfonés en combinaison avec des polyéthylène polyamines).

SHINOHARA A., NAKAGAWA R., UKIUMI N. (Brevet LION Corp.) JP 78 678, 30 Mars 1993, appl. 311 280, 19 Sept. 1991 : Additives for Heavy Oil-Water Emulsion Fuels.

(Un ester méthylique alpha sulfoné est utilisé en combianaison avec des acides gras éthoxylés pour la stabilisation d'émulsions combustibles d'huile lourde dans l'eau.

2° METALLURGIE

a) Nettoyage et décapage chimique des métaux

MEFFERT A., SYLDATK A., FUES J.F. (Brevet HENKEL K-G.a.A) GER 3 611 422, 5 Avril 1986 : Cleaning of Soiled Solid Objects in Bath containing Soil-Scavenging Material.

(Les sels alcalins doubles des acides 2-sulfo hexadécanoique ou 2-sulfo octadécanoique conviennent bien pour des nettoyages par ultrason, par exemple de carburateurs).

MESSERSCHMIDT H.J., HEYMAN K., JOHNSEN B.W. (Brevet MONA Ind. Inc.) GER 2 243 790, 29 Mars 1973, US appl. 183 660, 24 Sept. 1971 : Etching Bath for Photolithographic Printing Plates.

(Les acides alpha sulfocarboxyliques peuvent être utilisés pour améliorer la qualité des états de surface dans la gravure du magnésium par l'acide nitrique.

HOLPUCH V., VITEK J., NEJEDLY P., (Brevet Tchèque) CS 253 216, 15 Juin 1988, appl. 9 520, 7 Dec. 1984 : Bath for Pretreatment of Steel Artcles before Metal plating.

(Les acides alpha sulfocarboxyliques lorsqu'ils sont utilisés dans les bains d'attaque basiques, améliorent l'adhésion des placages ultérieurs de métaux spéciaux sur l'acier).

b) Polissage électrochimique des métaux

SHTAN'KO V.M. " Zasch. Met." 1976, 12(5), 594 - 597, " Chem. Abstr." 1977, 86, 35 647u : Features of Anodic Dissolution of Precision Alloys during Electropolishing.

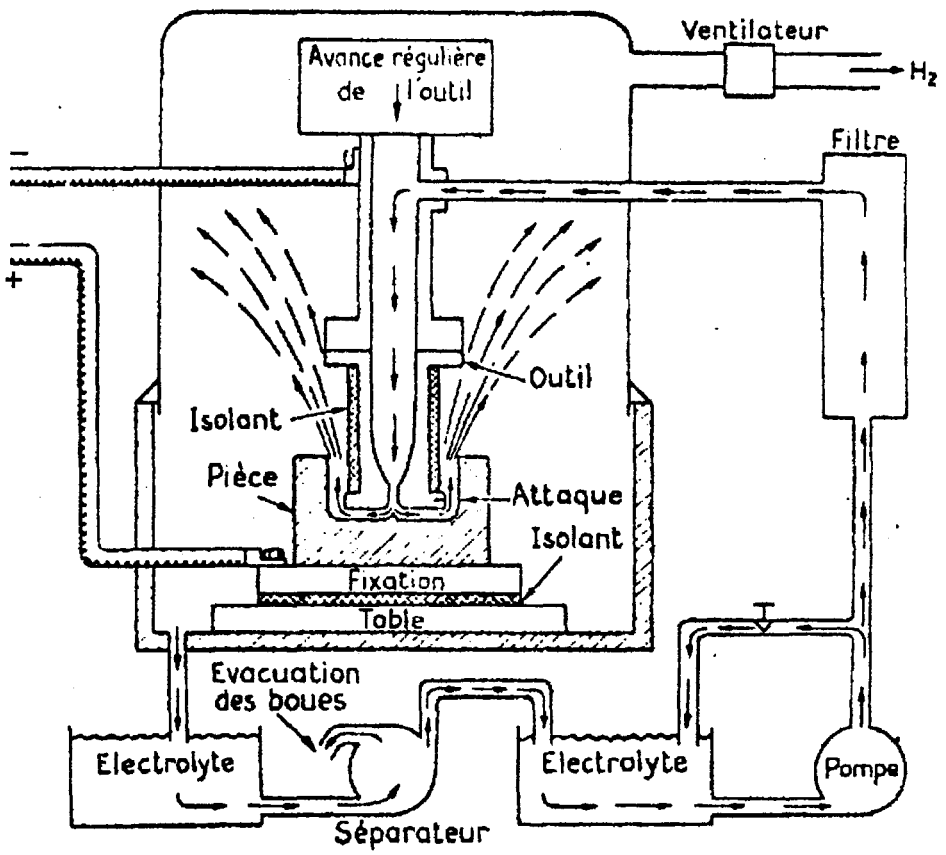
SHTAN'KO V.M. " Pretsiz. Splavy" 1977, 3, 78-83, " Chem. Abstr." 1979, 91, 165 416g : Electrochemical Polishing of Precision Alloys.

SHTAN'KO V.M., KARYAZIN P.P., TEL'MANOVA O.N., KUZHIL'NAYA S.N., ZAKHAROV G.I., KUZIN V.I., GORLACH I.A., ZUEVA M.M., VOLKOV Yu. M. (Brevet Ural Scientific - Reaserch Institut of the Pipe Industry) USSR 763 487, 15 Sept. 1980, appl. 1 900 075, 22 Mars 1973 : Electrolyte for Electrochemical Polishing of Alloys.

≈ US 4 220 509, 2 Sept. 1980, appl. 62 130, 30 Juil. 1979 : Electrolyte for Electrochemical Polishing of Articles made of Titanium and Titanium Alloys.

≈ GER 2 930 629, 29 Jan. 1981, appl. 27 Juil. 1979 : Electrolyte for Electrochemical Polishing of Products made from Titanium and its Alloys

(Les mono sels de sodium des acides alpha sulfocarboxyliques sont utilisés en combinaison avec des acides sulfurique, phosphorique, nitrique ou fluorhydrique, pour améliorer l'état de surface des alliages usinés par voie électrochimique, tout en augmentant la productivité).



NECHAEV A.V. " Elektron. Obrab. Mater." 1989, (2), 31-35, " Chem. Abstr." 1989, 111, 242 488 t : Effetct of Surfactants on the Anodic Behavior of Molybdenum and its Alloys with Rhenium in Acid Solutions.

(URSS : la possibilité d'un usinage électrochimique d'alliages de molybdène, grâce à l'utilisation de monosel de sodium de l'acide 2-sulfohexadécanoique, est discutée).

c) Inhibiteurs de corrosion et lubrifiants

COUNTS T.O. (Brevet SINCLAIR REFINING Co.) US 2 966 458, 27 Dec. 1960 : Corrosion Inhibiting of Ferrous Metals in Contact with Petroleum Hydrocarbons.

(Prévention de la corrosion des métaux ferreux au contact des produits pétroliers, par un sel d'ammonium ou d'amine d'un acide alpha sulfocarboxylique (C_{10} à C_{20}).

NELSON J.W. (Brevet SINCLAIR REFINING Co.) US 2 951 809, 6 Sept. 1960 : Lubricating Greases containing Soaps of Sulfonated FAtty Acids

(Graisses possédant de hauts points de goutte et composées d'huiles naphteniques additionnées de résines et de sels de lithuim d'acide alpha sulfo octadécanoique).

LEZNEVA I.M., BELOV P.S., TROFIMOV V.A., ACHKASOVA L.G., DANILOVA L.G., GUBKIN I.M. (Instit. Petrochem. & Gas Industr. Moscou) USSR 767 179, 30 Sept. 1980, appl. 2 675 714, 31 Juil. 1978 : Lubricating Oil.

(L'ester éthylique de l'acide 2-sulfo dodécanoique, neutralisé avec un copolymère d'alkyl métacrylate de diéthyl amino éthyl métacrylate, est utilisé pour diminuer le point de goutte d'huiles lubrifiantes et améliorer la résistance à l'oxydation).

BORGGREFFE G., PIORR R., STRUVE A. (Brevet HENKEL) GER 3 617 550, 26 Nov. 1987, appl. 24 Mai 1986 : Use of Ester Salts of Long-Chained Fatty Alcohols with Alpha Sulfonated Fatty Acids as Corrosion Inhibitors for Oils.

(Sels de métaux alcalino-terreux ou divalents (Mg, Ca, Ba et Zn) d'esters obtenus à partir d'acides alpha sulfocarboxyliques et d'alcools alphatiques à longue chaîne, utiles comme addititifs dans les huiles minérales pour améliorer la résistance (des métaux ferreux ?) à la corrosion marine (DIN 51 585 B, 24 heures à 60°C).

3° POLYMERES

a) Agent de polymérisation en émulsion

KUHNEN L. (Brevet CHEMISCHE WERKE HUELS A.-G.) GER 1 918 414, 15 Oct. 1970, appl. 11 Avril 1969 (adddition de GER 1 770 223) : Stabilized Vinyl Chloride Copolymers.

KUHNEN L. (Brevet CHEMISCHE WERKE HUELS A.-G.) GER 1 901 495, 17 Sept. 1970, appl. 14 Jan. 1969 (addition de GER 1 720 430) : Poly(vinyl chloride) with Improved Stabilizability.

CHEMISCHE WERKE HUELS A.-G. GB 1 245 321, 8 Sept. 1971, GER appl. 1 720 217, 17 Avril 1968 : Vinyl Chloride Polymerisation.

(Les sels de sodium des acides alpha sulfocarboxyliques de C12 à C18, utilisés en tant qu'émulsifiants dans la copolymérisation radicalaire de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, de chlorure de vinyle et d'éthylène, de chlorure de vinylidène et de chlorure de vinyle, sont susceptibles de favoriser une meilleure stabilité à haute température en combinaison avec des composés de type Ba/Cd).

BOETSCH F., KRAUS H. (Brevet HOECHST A.-G.) US 4 286 078, 25 Août 1981, appl. 891 192, 29 Mars 1978 : Continuous Manufacture of Vinyl Chloride Polymers.

(L'ester butylique de l'acide 2-sulfo octanoique est utilisé pour la polymérisation en émulsion du chlorure de vinyle par les persulfates. Le polymère obtenu possède de bonne caractéristiques de stabilité thermique en combinaison avec des stabilisants conventionnels à base de plomb, étain ou Ba/Cd).

HOEFER R., BARTNICK B., SCHMID K.H., WEGEMUND B. (Brevet HENKEL) GER 3 339 407, 9 Mai 1985, appl. 29 Oct. 1983 : Emulsifier Mixture for Emulsion Polymerisation.

HOEFER R., SCHMID K. H., ACKERMANN K.H. (HENKEL) GER 3 402 447, 25 Juil. 1985, appl. 25 Jan. 1984 : Acrylate Hydrosols.

(Plusieurs expériences de polymérisation en émulsion d'acrylates ont donné des émulsions beaucoup plus stables et fluides (<0,1% de coagulé au bout de trois semaines) avec des mélanges d'ester méthylique d'acide alpha sulfocarboxylique (composant majoritaire) et de sel alcalin d'acide alpha sulfocarboxylique (composant minoritaire) qu'avec des temoins réalisés à l'aide de dodécyl benzène sulfonate ou des alkyl sulfates (≤ 24 heures).

TAMURA T., FUJIZU M. JP 208 302, 17 Août 1990, appl. 27 387, 8 Fev. 1989 : Vinyl Polymer Emulsion Latexes forming Water Resistant Cotings, and their Manufacture.

(Les sels de sodium doubles d'acides alpha sulfocarboxyliques sont utilisés en combianison avec des tensio-actifs non ioniques pour la polymérisation en émulsion d'acrylates).

EGRAZ J.B., RAVET G., KYUNG O., OGINO K., OKANO T., TANABE J., FUKUDA M. (Fac. Sciences Technol., Univ Tokyo, Noda) "Yukagaku " 1993, 42(11), 929 - 934, "Chem. Abstr." 1994, 120, 33 396h : Water-Soluble Polymers with Enhanced Biodegradability and their Uses.

(Etudes théoriques et appliquées sur l'action des esters aliphatiques d'acides alpha sulfocarboxyliques dans les transitions coagel phase <--->cristaux liquides).

b) Colorants encres peintures

NAGATA A., MIZUNO M., IMAHORI S., KIMURA W. (Univ. Nagoya) " Chem. Abstr." 1962, 57, 2 453 e : Properties of Disodium of Alpha Sulfo Fatty Acids as Dye-Dispersing Agents at High Temperature.

(Les sels d'acide 2-sulfo hexadécanoique sont utiles pour éviter la carbonisation à chaud et améliorer la bonne dispersion de colorants utilisés pour les fibres de type Tetoron).

NOVAG A.-G. Brevet FR 1 311 807, 14 dec. 1962, appl. 13 Juil. 1961 : Hair Dyeing Compositions.

(Le monosel de sodium de l'acide 2-sulfododécanoique est utile pour améliorer le résultat des colorations artificielles pour cheveux).

TIDRIDGE W.A., CREED R.A. (FMC Corp. New York) " Amer. Paint J." 1961, 46(5), 88 - 91 : New Barium Paint Additives.

BRYAN L.A., TIDRIDGE W.A. (Brevet FMC Corp.) US 3 154 510, 27 Oct. 1964, appl. 8 Août 1961 : Poly(vinyl acetate) Paints containing Barium Compounds.

BRYAN L.A., TIDRIDGE W.A. (Brevet FMC Corp.) US 3 137 583, 16 Juin 1964, appl. 8 Août 1961 : Corrosion-Resistant Paints for Metals.

(Le sel de barium de l'acide 2-sulfo octadécanoique est utile pour obtenir un bon compromis entre dureté, flexibilité, adhésion et résistance à la corrosion dans les peintures vinyliques sur métaux).

MALIK S.P. (Brevet ARMOUR & Co.) BELG 633 222, 4 Nov. 1963, US appl. 6 Juin 1962 : Levelers for Dyeing.

(Esters aliphatiques d'acides alpha sulfocarboxyliques compatibles avec les composés cationiques utilisés en tant qu'adoucissants textiles et très utiles pour la mise au point de bains pour la coloration et l'adoucissage simultanés, de fibres cellulosiques ou synthétiques).

NODA M., NISHIKAWA M., KUWAYAMA H., FUJIMOTO J. (Brevet MEISEI CHEMICAL Works Ltd) JP 13 314, 5 Juin 1968, appl. 24 Oct. 1964 : Azoic Disperse Dyes.

(Le mono sel de sodium de l'acide 2-sulfo hexadécanoique est utilisé pour disperser des colorants azoiques utilisés pour la teinture des fibres polyesters).

STRECK C. (Brevet GAF Corp.) US 3 436 168, 1er Avril 1969, appl. 17 Juin 1965 : Neutral Developping of Azoic Colors.

STRECK C. (Brevet GAF Corp.) US 3 617 180, 2 Nov. 1971, appl. 19 Août 1968 : Azoic Dye Compositions Comprising Oxygen-Containing Primary Amines.

(Les acides alpha sulfocarboxyliques sont utilisés comme agents de développement à haute température de colorants azoiques pour articles en coton ou en polyester).

OWATARI A. (Brevet SEIKO EPSON Corp.) JP 169 877, 27 Juil. 1987, appl. 11 396, 22 Jan 1986 : Maintenance Solutions for Ink Jet Recording.

(Solutions détergentes pour la maintenance des imprimantes à jet d'encres).

TAKEUCHI S., SAKURABA N. (Brevet DAIICHI KOGYO SEIYAKU Co.) JP 287 523, 18 Dec. 1991, appl. 87 727, 2 Avril 1990 : Bath Preparations Containing Inorganic Dyes Coated with Fatty Acid Alkali Metal Salts.

(Bains de coloration contenant des sels alcalins d'acides alpha sulfocarboxyliques).

c) Elastomères

KORPMAN R. (Brevet JOHNSON & JOHNSON) US 3 231 419, 25 Jan. 1966, appl. 30 Mars 1961 et 2 Juil. 1962 : Pressure-Sensitive Adhesive Tape.

(Les acides alpha sulfocarboxyliques sont utilisables comme accélérateurs acides de cuisson pour divers types d'élastomères réactifs vis à vis de résines formo-phénoliques).

KLEMENT G., BAUMANN H., SCHEER H., SCHEIDT E. (Brevet HENKEL) GER 2 042 081 2 Mars 1972, appl. 42 081, 25 Août 1970 : Di Alkali Metal Salts of Alpha Sulfocarboxylic Acids as Parting Compounds for Elastomers.

OZELLI R.N., REINWALD E., RATH H., SCHEIDT E. (Brevet HENKEL & Cie) GER 2 502 047, 22 Juil. 1976, appl. 20 JAn. 1975 : Layer Separation Agent for Natural and Synthetic Rubber.

(Les Sels alcalins ou alcalino-terreux d'acides alpha sulfocarboxyliques et d'ester méthyliques alpha sulfocarboxyliques sont utiles comme agents de séparation de couche dans les élastomères, polyacrylamide, polyvinylpyrrolidone).

ISHIKAWA Y., OGATA Y., KAWAGUCHI T. (Brevet KAO SOAP Co.) JP 80 488, 15 Juil. 1978, appl. 158 039, 27 Dec. 1976 : Emulsifier for Polymerisation.

(Les sels ou esters d'acides alpha sulfocarboxyliques sont utiles pour obtenir de fines particules dans la polymérisation en émulsion de latex de type butadiene-styrène).

d) Agent de formation des mousses plastiques

STEIN W., HEINS A. (Brevet HENKEL & Cie) GER 1 234 984, 23 Fev. 1967, appl. 10 Juil. 1965 : Polyurethane Foams. (L'acide 2-sulfododécanoique est utilisé).

OTEY F.H., ZAGOREN B.L., MEHLTRETTER C.L., RIST C.E. (Northern Regional Research Lab. US Dept. of Agriculture) "J. cell. Plast." 1967, 3(5), 233 - 235 : Open-Cell Urethane Foam from Starch-derived Polyethers.

ZAGOREN B.L., OTEY F.H., MEHLRETTER C.L. US 3 433 752, 18 Mars 1969, appl. 4 Oct. 1965 et 4 Jan. 1967 : Rigid Polyurethan Foams of Open-Cell Structure.

(Le sels de potassium de l'acide 2-sulfo octadécanoique ou sodium de l'acide 2-sulfo hexadécanoique, sont utilisés en combiaison avec un agent de production de gaz, pour produire des mousses rigides de polyuréthane avec environ 99% de très fines cellules ouvertes, ce qui permet d'obtenir un matériau caractérisé par une capacité d'absortion sonique de très haut niveau).

ZHUKOV I.N., PEROV P.A., KOMENDANT Z.V. brevet USSR 1 192 315, 23 Nov. 1992, appl. 3 761 600, 26 Juin 1984: Polyethylenepolyamine Salts of alpha Sulfonylcarboxylic Acids as Blowing Agents.

e) Antistatiques

LOEWENSTEIN A., STEIN Werner, WEISS H., KOCH O. GER 1 174 739, 30 Juil. 1964, appl. 19 Fev. 1962 : Antistatic Treatment of Synthetic Fibers and Fabrics.

(Les esters butyliques ou isopropyliques d'acides 2-sulfo décanoique et 2-sulfo dodécanoique sont utiles dans la formulation d'émulsions à base d'huile minérales, pour le traitement antistatique de fibres textiles synthétiques).

CLARK J. E., CUSANO M.R. (Brevet HENKEL) GER 2 002 662, 29 Juil. 1971, 22 Jan. 1970 : Antistatic Mixtures for Nylon Tire Cord.

HENKEL & Cie Brevet FR 2 079 950, 17 Dec. 1971, Appl. 05 768, 18 Fev. 1970 : Smooth and Antistatic Synthetic Fibers.

Le produit antistatique en question est une émulsion aqueuse contenant 7 à 8% d'octadécanoate d'hexadécyle et à peu près autant d'une solution organique obtenue en faisant réagir vers 127°C dans du naphta, de l'acide 2-sulfo hexadécanoique avec un éthoxylat de l'alcool tridécylique ou bien avec de l'alcool hexadécylique puis avec une neutralisation finale par la diéthanolamine)

LEHMANN H.D., Vom BRUCK C.G. brevet allemand GER 2 336 097, 6 Fev. 1975, appl. 16 Juil. 1973 : Antistatic Agents for Polymers.

(Les films de PVC ou de polypropylène sont rendus antistatiques par addition d'environ 1% de sels d'acides alpha sulfocarboxyliques).

TAKEMO OIL & FAT Co. JP 08 444, 28 Jan. 1981, appl. 82 014, 30 Juin 1979 : Antistatics Agents.

(Des oligomères du styrène contenant des esters alpha sulfocarboxyliques du 2-Ethoxy éthanol, de l'alcool isodécylique et des esters méthyliques alpha sulfocarboxyliques sont utilisés pour être incorporés avec une résine de polypropylène dans le but de la rendre antistatique de manière permanente).

TAKEMO OIL & FAT Co. Brevet JP 96 958, 5 Août 1981, appl. 201, 4 Jan. 1980 : Lubricants for Finishing Polyester Fibers.

(Le sel de triethanol amine de l'acide 2-sulfo tétradécanoique est utilisé en combinaison avec des tensio-actifs non ioniques pour traiter des fibres de polyester de façon à les protéger de l'accumulation de charges électrostatiques trop importantes).

TAKEMO OIL & FAT Co. JP 161 438, 11 Dec. 1981, ppl. 171 493, 30 Dec. 1979 : Antistatic Agents for Synthetic Polymeric Materials.

(Des oligomères du styrène contenant du sel de triéthanol amine de l'acide 2-sulfo dodécanoique sont incorporés dans une résine de polypropylène pour la rendre antistatique de manière permanente).

f) Divers

KUTNER A. (Brevet HERCULES Inc.) US 3 338 878, 29 Août 1967, appl. 7 Août 1964 : Catalyst Removal from Polyolefines.

(L'ester butylique de l'acide 2-sulfo octadécanoique est utile pour éliminer les catalyseurs type acide de Lewis ou chlorure de titane, dans le polypropylène et le polyéthylène au stade final de leur fabrication).

GAGLIARDI D.D. US 3 314 743, 18 Avril 1967, appl. 7 Nov. 1963 : Treatment of Preformed Polyolefin Articles.

CAGLIARDI D.D. US 3 359 059, 19 Dec 1967, appl. 16 Oct 1963 : Localized Coloring of Polyolefin Fabrics.

(L'acide 2-sulfododécanoique est capable à partir d'une certaine température, de conditionner les surfaces des polyoléfines pour qu'elles soient capables de mieux fixer des pigments ou des traitements d'apprêts tels que des hydrofuges, des retardants pour le feu ou bien encore des anti-statiques).

LIESKE E., WEINRICH E. (Brevet HENKEL & Cie) GER 1 904 934, 20 Nov. 1969, SWISS appl. 29 Avril 1968 : Retarding Agent for Epoxide Resins.

(Les acides 2-sulfo hexadécanoique et 2-sulfo octadécanoique sont utilisés pour augmenter dans une très large mesure, la durée pendant laquelle on peut travailler certaines résines epoxy avant la prise).

TSURUTA M., TOGAMI S., UEMOTO Y., ONO I. (Brevet MITSUI TOATSU Chemical Inc.) JP 87 789, 12 Juil. 1979, appl. 155 094, 24 Dec. 1977 : Reinforced Acrylic Resins.

(Acide 2-sulfo dodécanoique dans des composites contenant des fibres de verre avec une matrice acrylique).

CARON D., FRADET A., MARECHAL E. (Lab. Rech. Résines Univ.Compiègne et Lab. Synth. Macromol. Univ. P&M. Curie) "J. Oil Colour. Chem. Assos." 1985, 68(2), 46 - 46 : Synthesis and Study of Water-Soluble Alkyd Resins with Long Chain Fatty Acid Contents.

(Un ester méthylique alpha sulfoné de l'U.G.S. est utilisé en combinaison avec un agent silicone anti-moussage pour la préparation de résine basées sur la réaction plus ou moins complète de l'anhydride phtalique sur un mélange d'acide gras et des polyols réticulants avec neutralisation finale par des amines tertiaires).

4° DIVERSES INDUSTRIES

a) Industrie des corps gras

RENOLD A. (Brevet COLGATE-PALMOLIVE Co.) FR 1 523 788, 3 Mai 1968, US appl. 20 Juil. 1966 : Mixture for the Removal of Odors from Fats.

(L'acide 2-sulfo octadécanoique est utilisé en combinaison avec d'autres agents, tels que la soude, l'amidon et la bentonite (absorbant minéral), pour fixer des substances volatiles responsables de mauvaises odeurs dans les corps gras.

b) Industrie du papier

URUSHIBATA H., TOGASHI F. (Brevet KAO Corp.) JP 207 686, 16 Sept. 1986, appl. 47 641, 11 Mars 1985 : Deinking Agent for Wastepaper.

(Les sels alcalins ou les esters méthyliques des acides alpha sulfocarboxyliques sont utiles pour blanchir les pâtes papier obtenues par recyclage de papiers imprimés.

AHLUWALIA M.R. (EXXON Chemical Patents) PCT Brevet International WO appl. 11 401, 4 Oct. 1990, US appl. 328 678, 27 Mars 1989 : Delignification Aids for Alkaline Pulping.

(Des esters méthyliques alpha sulfonés sont utilisés en combinaison avec des diéthanolamide grasses pour éviter une dépense énergétique trop importante dans la réduction en pulpe des matières ligneuses).

SHINODA J., TAKAYASU S., FUKUDA M., OKANO T. (Brevet LION) JP 33 291, 9 Fev. 1993, appl. 208 549, 25 Juil. 1991 : Aqueous Dispersions of Rosin for Paper Sizes.

(Esters alpha sulfocarboxyliques d'alcools alkoxylés ou de polyols alkoxylés).

c) Batiment et travaux publics

KUKLA N. (Brevet TERRANOVA Industr. G.m.b.H.) PCT Int. appl. WO 06 365, 6 Nov. 1986, AT appl. 1 201, 22 Avril 1985 : Rough-Casting a Wet Masonry Work, and Rough Casting comprised of a Trowel-Projected Coat and of a Sweetening Coat for Implementing this Method.

(Additifs pour crépis hydrofuges).

YAMAGUCHI K., SAKUMA K., KIMURA H. (Brevet LION FAT) JP 110 160, 23 Avril 1990, appl. 263 545, 18 Oct. 1988 : Asphalt Emulsions and Asphalt-Latex Emulsion with High Storage Stability.

OKANO T, FUKUDA M., SAKUMA K., YAMAGUSHI K. (Brevet LION Corp.) JP 28 767, 31 Jan. 1992, appl. 136 208, 24 Mai 1990 : Asphalt Emulsion or Asphalt Latex Emulsion.

OKANO T., MYAKE M., TANABE J., FUKUDA M. (Brevet LION Corp) JP 59 286, 9 Mars 1993, appl. 244 743, 29 Août 1991 : Asphalt Emulsifiers.

(Les émulsions dont il est question, et dont on peut régler facilement la durée de cuisson, contiennent au moins un tensio-actif avec une bonne tolérance aux calcium (1500 ppm). Les esters aliphatiques alpha sulfo carboxyliques conviennent particulièrement bien pour cette tâche).

ISHIDA S., SAKUMA K. (LION Corp.° JP 296 780, 7 Dec. 1990, appl. 119 099, 12 Mai 1989 : Manufacture of Lightwright Gypsum Products.

(Des esters méthyliques alpha sulfonés sont utilisés comme agent de moussage pour la fabbrication de produits allégés dérivés du gypse.

d) Industries photographiques

BERMAN E., PIAN C.H.C. (Brevet ITEK Corp.) US 3 220 859, 30 Nov. 1965, appl. 15 Fev. et 21 Nov. 1960 : Data Processing Materials.

(Réalisation de papier thermographique par couchage d'une solution d'acide 2-sulfo hexadécanoique, de pyrogallol et d'acide citrique ou tartrique dans l'acétone).

MACKEY E.S., MAYHEW R.L., GANTZ G.M. (Brevet GENERAL ANILINE) FR 1 497 929, 13 Oct. 1967, Us appl. 29 Oct 1965 : Photographic Emulsions.

(Les esters méthyliques alpha sulfocarboxyliques purifiés, sont utiles pour coucher des émulsions photographiques sur des supports base acétate avec un taux absolument nul de refus).

MICHEL S., REITTER G.M. (Brevet EASTMAN KODAK Co.) FR 1 504 238, 1er Dec. 1967, US appl. 10 Dec. 1965 : Pressure Rupturable Photographic Product.

(l'acide 2-sulfo octadécanoique est utilisé dans une couche photographique formant réserve d'acidité pour le déclanchement d'opérations de développement et/ou de blanchiment.

PIETRZOK H., GROEGER R., RUSCHITZKY E., BIEDERMANN M. (Brevet VEB FILMFABRIK WOLFEN) EAST GER 65 356, 20 Jan. 1969, appl. 7 Sept. 1967 : Wetting Agent for Photographic Emulsions.

PIETRZOK H., SCHINDLER W., GROEGER R., UBERMUTH R. (Brevet VEB FILMFABRIK WOLFEN) GB 1 209 945, 21 Oct. 1970, appl. 31 Oct. 1967 : Multilayer Material for Photography.

(Les esters butylique de l'acide 2-sulfo octadécanoique et dodecylique de l'acide 2-sulfo dodécanoique ont permis la préparation d'émulsions photographiques supportant les techniques de dépots multicouches avec zéro défaut).

NAGASAWA K., SATO T. (Brevet SOMAR MFG Co.) JP 94 575, 26 Juil. 1979, appl. 01 238, 10 Jan. 1978 : Adhesive Coating for Film Support.

(L'acide 2-sulfo hexadécanoique est utilisé pour améliorer l'adhésion de copolymère acrylonitrile-chlorure de vinylidène sur une base poly(éthylène téréphtalate) en vue d'utilisation comme support photographique).

KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY Co. JP 123 840, 2 Juil. 1985, Appl. 231 532, 9 dec. 1983 : Diffusion-Transfer Silver Halide Color Photothermographic Materials.

KOMAMURA T., HOSHINO K., ISHIKAWA H., MASUKAWA T. (Brevet KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY Co.) JP 212 762, 25 Oct. 1985, appl. 69 499, 6 Avril 1984 : Color Photothermographic Photosensitive Materials

(L'acide 2-sulfo Octadécanoique serait concerné dans chaque cas).

5° ALIMENTATION ENVIRONNEMENT ET SANTE

a) Industrie alimentaire

HARRIS B.R., EPSTEIN A.K., CAHN F.J. " Oil and Soap " 1941, 18, 179-182 : Fatty-Interface Modifiers-Composition, Properties and Uses in the Food Industries.

(Serait concerné l'acide 2-Sulfo octadécanoique en tant que stabilisant d'émulsions pour mayonnaise, glace, chocolat, préparations vitaminées et boulangerie).

FUJII T., TOMIYAMA S., OBA K. (LION FATS & OILS Co.) "Chem. Abstr." 1961,55, 18 147f : Purification of Starch by Surface-Acive Agents. Comparison among Various Surface-Active Agents for Deproteinizing and Deterioration-Suppressing Effects on Sweet Potat Starch.

(Alpha sulfo hexadécanoates dans le raffinage de l'amidon de pommes de terre. Elimination de substances protéiniques indésirables).

DEGUCHI K., TOSAKA M. (Brevet KAO Corp.) JP 66 298, 13 Mars 1989, appl. 224 287, 8 Sept. 1987 : Fruit Juice-containing Liquid Detergent Compositions with Good Rinsing Properties.

(Serait concerné l'ester éthylique de l'acide 2-sulfo dodécanoique).

b) Récupération de polluants

SIFFERD R.H. (Brevet SALTEC Corp.) US 3 232 969, 1er Fev. 1966, appl. 19 Mars 1962 (Suite de US 3 038 899) : Inorganic-Organic Mixed Salts.

(Les sels mixtes de calcium d'acide 2-sulfo octadécanoique combinés avec certaines amines grasses sont particulièrement efficaces pour la récupération de métaux lourds en solution).

ITO S (Brevet NITTAN Co Ltd) GER 2 337 553, 14 Fev. 1974, JP appl. 73 470, 24 Juil. 1972 : Absorption of Smoke.

(Les polluants provenant de la combustion de diverses substances sont mieux absorbés par barbotage des fumées dans une solution de tensio-actifs que dans l'eau seule).

c) Stabilisation des sols

NAGY I., SZEKELY A. Brevet Hongrois HU 34 534, 28 Mars 1985, appl. 2 035, 8 Juin 1983 : Fast-Acting Soil-Stabilizing Composition.

(Des polypeptides ou des composés de type formol-urée sont utilisés pour consolider les silicates du sol. On utilise une émulsion aqueuse stabilisée par un tensio-actif sulfonate).

d) Produits phytosanitaires et engrais

SIFFERD R.H. (Brevet SALTEC Corp.) US 3 232 969, 1er Fev. 1966, appl. 19 Mars 1962 (Suite de US 3 038 899) : Inorganic-Organic Mixed Salts.

(Certains sels de mercure ou de cuivre d'acide 2-sulfo octadécanoique, combinés avec des amines grasses, sont particulièrement actifs contre une grande variété de bactéries, champignons ou protozoaires).

WAKEMAN R.L., COATES J.F. (Brevet MILLMASTER ONYX Corp.) US 3 274 199, 20 Sept.

1966, appl.17 Mars 1964 : Quaternary Ammonium Salts of Higher Alpha Sulfo Fatty Acids.

(les sels doubles d'alkyl diméthyl (éthyl ou méthylbenzyl)ammonium) ou de lauryl isoquinolinium des acides alpha sulfooctadécanoiques sont doués d'action anti-microbiennes et anti-mildiou).

OSHIKIRI R., IWASAKI T. (Brevet SANGYO SHINKO Co.) JP 40 891, 27 Fev. 1986, appl. 163 566, 3 Août 1984 : Improvement in the Disintegration of Steelmaking Slag Fertilizer Granules.

(Les tensio-actifs contenant plus d'un groupe acide dans leur structure, tel que les acides alpha sulfo carboxyliques, sont beaucoup plus efficaces pour la désintégration dans les sols des scories riches en phosphore issues de la sidérurgie).

YAMAGUCHI K., SAKUMA K., KIURA H. (Brevet LION Corp) JP 167 202, 27 Juin 1990, appl. 242 879, 27 Sept. 1988 : Agrochemical Additives containing Fatty Acid Ester Sulfonates.

(Les esters méthyliques alpha sulfonés sont des additifs favorisant le délitement des granulés d'engrais ou autres produits phytosanitaire après épandage).

FUJIMOTO M., TANIZAWA K., YASUI K., KAWAGISHI A., TSUBOTA K., NAKAJIMA S., SATOBI H. (Brevet SANKYO Co.) JP 74 305, 28 Mars 1991, appl. 210 247, 15 Août 1989 : Granulation of Agrochemicals.

(La fabrication de granulés de pesticides est facilitée par l'utilisation d'esters alpha sulfocarboxyliques).

e) Pharmacologie

SEBBA F. (Univ. Witwatersrand, Johanesbourg, Afrique du Sud) " Nature" 1960, 188, 736 -737 : Organic Ion Flotation.

SEBBA F. Brevet allemand GER 1 163 265, 20 Fev. 1964, US appl. 29 Dec. 1959 : Ion Separation by a Flotation Process.

(Le monosel de potassium d'acide 2-sulfo dodécanoique ou même l'acide libre sont des collecteurs efficaces pour la concentration par flottation, de principes actifs biologiques ionisables, ex: strychnine, brucine et quelques antibiotiques).

WYCKOFF K.K., GUTHRIE J.E. (Brevet RICHARDSON-MERRELL Inc.) FR addition 84 259, 8 Jan. 1965, US appl. 31 Mai et 18 Août 1961 : Cadmium Sulfonates.

(Les sels de cadmium des esters méthyliques alpha sulfocarboxyliques peuvent être utilisés en tant qu'anthelmintiques pour les animaux domestiques (anti-parasitaire ?).

NOSEWORTHY M.M. (Brevet PFIZER & Co.) FR 1 456 758, 28 Oct. 1966, US appl. 25 Août 1965 : Detergent Composition.

(Détergent liquide antiseptique contenant des esters méthyliques alpha sulfonés comme base lavante et des disinfectants tels que les fluorophène, bithionol, p-chloro-m-xylenol ou autres hexachlorophène.

SAUER G., AMTMANN E., HUMMEL K.W. (Brevet MERZ &Co. G.m.b.H.) GER 3 625 948, 19 Fev. 1987, appl. 3 527 871, 2 Août 1985 : Synergistic Xanthate-containing Antiviral and Antitumor Drugs.

(L'activité des xanthates est fortement améliorée par des substances ioniques possédant plus d'une chaîne hydrophobe et plus d'un groupe hydrophile tels certains esters alpha sulfocarboxyliques).

URABE S., ODA S., KUSUMOTO K. (Brevet TOKUYAMA SODA Co.) JP 85 306, 30 Avril 1986, appl. 206 276, 3 Oct. 1984 : Dental Impression Material.

(L'ester propylique de l'acide 2-sulfo ddécanoique est utilisé pour mettre au point des matériaux destinés à prendre des empreintes dentaires.

AKAHA Y., MIZUSHIMA N. (Brevet LION Corp.) JP 360 819? , 14 Dec. 1992, appl. 162 147, 6 Juin 1991 : Dentifrice Compositions containing Enzymes and Alpha Sulfofatty Acid Esters.

(Les ester méthyliques et éthyliques alpha sulfocarboxyliques lorsqu'incorporés dans les pates dentifrices, ne perturbent pas contrairement à d'autres tensio-actifs tels que les alkylsulfates, l'activité des enzymes qu'elles peuvent contenir intentionnellement).

RIBIER A., SIMONNET J.T., HANDJANI R.M., TERREN N. (Brevet Europpéen de l'OREAL) Eur. Pat. 582 503, 9 Fev. 1994, FR appl. 9 603, 3 Août 1992 : Cosmetic Compositions containing Aqueous Dispersion of Stabilized Vesicles of Amphiphilic Non-Ionic Lipids.

(Un ester du 1-(2-Méthoxy éthoxy) éthanol avec l'acide 2-sulfo octadécanoique est utilisé pour stabiliser des dispersions de sortes de véhicules de principes actifs constitués par du palmitate de sorbitol).