

## BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

N° 511.764

8. — PROCÉDÉS ET PRODUITS NON DÉNOMMÉS.

## Procédé de préparation de solutions colloïdales dans des substances organiques non mélangeables à l'eau.

M. HANS KARPLUS résidant en Allemagne.

Demandé le 2 septembre 1915, à 12<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 29 septembre 1920. — Publié le 4 janvier 1921.

Alors que l'on dispose, dans l'industrie, de nombreux procédés utilisables pour la préparation d'hydrosols des substances les plus diverses, on n'a réussi jusqu'ici que dans peu de cas la préparation d'organosols. Des difficultés toutes particulières sont présentées par la préparation de solutions colloïdales dans des liquides organiques qui ne se mélangent pas avec l'eau comme, par exemple, le tétrachlorure de carbone, les produits d'addition de chlore de l'acétylène, les éléments liquides du pétrole, les hydrocarbures de terpène, les hydrocarbures aromatiques, par exemple les éléments des huiles de goudron ou les huiles de goudron elles-mêmes, les huiles végétales et animales, etc. Les mêmes difficultés existaient pour les solutions colloïdales dans des substances organiques semi-solides ou solides, qui ne se dissolvent pas, ou seulement incomplètement, dans l'eau comme, par exemple, les graisses végétales ou animales, la cire, la vaseline, la paraffine, etc. Le moyen qui consiste, pour obtenir l'organosol au moyen de l'hydrosol, à enlever l'eau et à mélanger ensuite la substance, complètement débarrassée d'eau, avec l'agent organique, ne peut conduire à la formation d'organosols que lorsqu'il s'agit de colloïdes réversibles typiques, par exemple de certaines matières colorantes organiques à haut pouvoir moléculaire.

On a constaté, cependant, que le colloïde, débarrassé d'eau peut être dissous, de nouveau, dans des agents organiques si l'on opère l'enlèvement de l'eau hors du colloïde seulement après avoir mélangé celui-ci, de la façon la plus intime, avec une combinaison organique, amorphe, insoluble dans l'eau. Cette combinaison organique, amorphe, doit avoir la propriété de se dissoudre dans l'agent organique, dans lequel le colloïde irréversible doit être transporté, ou encore de s'y gonfler ou de s'y laisser finement répartir. Afin d'obtenir le mélange intime exigé du colloïde avec la combinaison organique, amorphe, on laisse se précipiter ou se produire cette dernière, sous forme de dépôt, dans l'hydrosol. On choisit, de préférence, des combinaisons organiques, amorphes, possédant, dans une mesure remarquable, la faculté d'entraîner ou d'absorber le colloïde irréversible. Grâce à la présence du dépôt, on réussit à évaporer l'eau, également à des températures relativement élevées, sans coagulation du colloïde irréversible, et, dans ce cas, il importe peu que la matière organique, primitivement solide, passe à l'état liquide. On peut admettre que chacune des particules ultramicroscopiques du colloïde irréversible est entourée d'une enveloppe ou pellicule du dépôt organique qui, pendant l'évaporation de l'eau,

Prix du fascicule : 1 franc.

même à une température relativement élevée, sépare les particules les unes des autres et empêche qu'elles ne se réunissent sous forme d'aggrégats de nouveau insolubles. Si le produit débarrassé d'eau est alors mélangé mécaniquement avec des substances organiques, dans lesquelles ces combinaisons organiques, amorphes, sont solubles, peuvent gonfler, ou sont finement divisibles, on obtient l'organosol désiré. La combinaison organique, amorphe, joue par suite le rôle d'un véhicule.

La production du dépôt, qui entraîne le colloïde irréversible, peut s'opérer des façons les plus diverses. On dissout, par exemple, des cires, des résines, des graisses, des alcools à haut point d'ébullition, ou d'autres combinaisons insolubles dans l'eau, dans de l'alcool éthylique ou de l'acétone ou dans d'autres liquides organiques mélangeables à l'eau et l'on ajoute ces solutions à l'hydrosol, de préférence en agitant énergiquement. Les combinaisons organiques, insolubles dans l'eau, se séparent sous forme de dépôts finement divisés et entraînent, chacune suivant sa nature, un colloïde correspondant. Le dépôt complexe est séparé mécaniquement, par exemple par filtration ou par essorage, lavé à l'eau et ensuite séché à 90-100° et au-dessus. Il n'y a pas lieu d'observer des mesures de précaution spéciales pendant l'évaporation. L'eau peut également être enlevée d'une autre manière, par exemple en plaçant le dépôt sur des matières, absorbant l'eau, comme de l'argile non cuite. On peut également réunir l'absorption et l'évaporation. L'évaporation peut aussi s'effectuer dans un espace à air raréfié. La substance, débarrassée d'eau, se dissout alors sous forme colloïdale dans tout agent organique dans lequel le dépôt, employé pour la précipitation du colloïde, est soluble, peut être gonflé ou finement réparti. Dans de nombreux cas, on obtient encore de meilleurs résultats lorsqu'on détermine la production du dépôt organique dans l'hydrosol de la façon suivante : On mélange d'abord une solution aqueuse d'une combinaison organique, soluble dans l'eau, avec l'hydrosol ou l'on dissout la combinaison dans l'hydrosol et l'on transforme ensuite celui-ci, par l'addition d'acides, de bases ou de solutions de sels, en une combinaison insoluble qui se précipite sous forme d'un dépôt amorphe. On dissout, par exemple, des sels,

solubles dans l'eau, de combinaisons hydroxylées aromatiques, saturées ou non saturées, notamment d'acides aliphatiques de haut pouvoir moléculaire ou des acides gras, hydroxylés ou halogènes substitués, ou les sels alcalins d'acides résiniques, d'acides oléiques oxydés, d'acides sulfo-gras ou d'acides sulfoniques de haut pouvoir moléculaire, dans l'hydrosol et l'on produit un dépôt par l'addition d'acides minéraux ou de solutions aqueuses de sels alcalino-terreux ou de métaux lourds. On obtient des résultats particulièrement favorables au moyen des sels des acides du naphhtène (acides des huiles minérales) et les acides nitro des produits de fractionnement, à haut point d'ébullition, des huiles minérales, attendu que leurs sels alcalins sont solubles dans l'eau et donnent lieu à la précipitation de dépôts amorphes lors du traitement par des solutions de sels de métaux lourds par exemple par des sels de cuivre, de chrome, de fer, de nickel et d'aluminium, lesquels dépôts sont facilement solubles dans différents hydrocarbures. Dans ces cas, on peut également préparer séparément le dépôt et le mélanger à l'hydrosol.

On peut opérer la formation des combinaisons insolubles, qui doivent déposer sous forme amorphe par une réaction quelconque. Par exemple, on peut dissoudre dans l'hydrosol du blanc d'indigo ou une substance quelconque formant assiette et produire la formation du dépôt par insufflation d'air. L'indigo est soluble, par exemple dans le pétrole. On peut aussi provoquer la formation des dépôts sans décomposition chimique par la coagulation par la chaleur ou par les électrolytes.

Dans de nombreux cas, on ne dispose comme hydrosols que de ceux ayant une teneur en colloïdes protecteurs, soit que la substance considérée ne puisse pas être obtenue comme hydrosol exempt de colloïde protecteur, ou soit très instable en cet état, soit que l'on parte des préparations de colloïdes répandues dans le commerce qui sont, presque toujours, munies d'un colloïde protecteur. La présence de colloïdes protecteurs, dans la solution aqueuse du colloïde, ne nécessite aucune modification du procédé, d'autant plus que le dépôt complexe, décrit dans le présent procédé, peut être produit avantageusement de façon que les colloïdes protecteurs ne s'y mélangent pas.

Le procédé peut être employé pour la préparation d'organosols d'éléments, tels, par exemple, que : Se, T, Ag, Hg, Bi, C, W, Os, etc., ou de combinaisons anorganiques, telles que, par exemple :  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $HgCl$ ,  $HgO$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $As_2S_3$ ,  $BaSO_4$ , etc., ou de combinaisons organiques, telles que l'oxylate de calcium, le cyanure d'argent, le rhodanure d'argent et le ferrocyanure de cuivre, etc. Par

10 contre, on ne songe pas à appliquer le procédé à des colloïdes organiques réversibles typiques, comme la gélatine, l'albumine et les produits de décomposition (fractionnement) de l'albumine, les hydrates de carbone colloï-

15 daux, etc., et, par exemple, les matières colorantes organiques de haut pouvoir moléculaire se dissolvant spontanément, à l'état anhydre, en substances organiques non mélangeables à l'eau.

20 Les produits fabriqués selon le procédé, objet de l'invention, sont destinés aux usages industriels suivants :

1° Les solutions colloïdales d'éléments chimiques, par exemple de : S, Se, Te, Ag, Hg, 25 Bi, Os, ou de combinaisons anorganiques, comme, par exemple, le calomel, l'oxyde de mercure, etc., dans des graisses végétales ou animales, des huiles ou des genres de cires, ou encore dans la vaseline, la paraffine, la

30 lanoline, etc., sont utilisables notamment en pharmacie.

2° Les solutions colloïdales de graphite, de talc ou de matières de graissage analogues, ou de mélanges de ces matières dans de l'huile 35 de graissage, des graisses consistantes, etc., sont utilisables comme agents de graissage.

3° Les solutions colloïdales de métaux (par exemple de Ni, Pt, Pd, etc.), ou d'oxydes métalliques (par exemple NiO) peuvent être employées comme catalyseurs, notamment dans des procédés de durcissement des graisses.

4° Les solutions colloïdales de jaune de chrome, et d'autres couleurs minérales dans l'huile de lin, le vernis, etc., peuvent être employées comme couleurs à l'huile possédant un pouvoir couvrant remarquable et possèdent, en outre, l'avantage, par rapport aux couleurs 50 obtenues par simple malaxage des matières colorantes sèches avec des huiles, de ne pas se déposer, ou seulement extraordinairement

lentement, par suite de la séparation de la matière colorante solide.

Exemple d'exécution : Si l'on veut transférer 55 de l'argent colloïdal (par exemple préparé selon Bredig, Paal, Crède) de l'eau dans la vaseline, on dissout dans l'hydrosol d'argent une quantité de naphténate de soude telle que pour 10 gr. d'argent dissous il y ait en- 60 viron 0,2-L gr. de naphténate. Le naphténate est ensuite complètement précipité par des solutions de sels de cuivre, de chrome, ou de fer. Il se produit un dépôt qui renferme l'argent en mélange absolument intime avec le 65 naphténate du métal lourd. Le dépôt est filtré, lavé à fond et rapidement séché dans un séchoir à 90-100°. Dans ce but, on étend, de préférence, la substance qui doit être débar-

70 rassé d'eau, en couche mince. La substance complètement déshydratée est malaxée à fond avec de la vaseline dans un mortier.

## RÉSUMÉ.

L'invention a essentiellement pour objet :

1° Un procédé pour la préparation de solu- 75 tions colloïdales dans des substances organiques non mélangeables à l'eau, caractérisé par le fait qu'on introduit ou qu'on produit dans la solution aqueuse d'un colloïde irréver- 80 sible, qui peut être muni d'un colloïde protecteur, un dépôt amorphe d'une combinaison organique qui est soluble, peut être gonflé ou être finement réparti dans la substance orga- 85 nique, choisie pour le transport, et qu'on sépare ensuite le dépôt, qui contient le colloïde, du liquide, qu'on enlève l'eau et qu'on mélange, finalement, le dépôt avec les substances organiques.

2° Une forme de mise en pratique du procédé, objet de l'alinéa. 1, caractérisée par le 90 fait qu'on répartit les combinaisons organique, amorphes, dans l'hydrosol dans le plus grand état possible de division.

3° Une forme de mise en pratique du procédé, selon les alinéas 1 et 2, caractérisée par 95 le fait qu'on répartit, dans l'hydrosol, des combinaisons organiques, amorphes, qui sont solubles dans un liquide organique, susceptible d'être mélangé à l'eau, de telle sorte qu'on les dissout dans un liquide organique semblable 100 et que l'on mélange cette solution avec l'hydrosol.

4° Une forme de mise en pratique du

procédé, selon les alinéas 2 et 3, caractérisée par le fait qu'on répartit les combinaisons organiques, amorphes, dans l'hydrosol en les faisant se produire dans l'hydrosol, et ce en mélangeant, d'abord, une solution aqueuse d'une combinaison organique, soluble dans l'eau, avec l'hydrosol ou en la dissolvant dans l'hydrosol, après quoi on transforme celui-ci par l'addition d'acides, de bases, ou de solutions de sels, en un dépôt organique amorphe.

5° Une forme de mise en pratique du procédé, selon l'alinéa 1, caractérisée par le fait que le dépôt, qui contient le colloïde, est filtré ou essoré, séché à 90-100° ou plus, et est ensuite dissous dans le dissolvant organique.

6° Une solution colloïdale caractérisée par le fait qu'elle est formée d'éléments chimiques, par exemple de soufre sélénium, tellure, nickel, platine, ou de combinaisons anorga-

niques, par exemple de calomel, d'oxyde de mercure, d'oxyde de nickel, et de graisses végétales ou animales, d'huiles de cires, de vaseline, paraffine, lanoline, etc., et du véhicule.

7° Une solution colloïdale caractérisée par le fait qu'elle est composée de matières susceptibles de graisser, par exemple de graphite ou de talc, ou de mélanges de ces matières et d'huiles de graissage ou de graisses consistantes ou autres matières analogues, et du véhicule.

8° Une solution colloïdale caractérisée par le fait qu'elle est formée de couleurs minérales et d'huile de lin, de vernis, ou d'autres matières analogues, et du véhicule.

HANS KARPLUS.

Par procuration :

P. COULOMB.