RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 472 562**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) N° **80 27618**

(54) **Procédé pour préparer des acides hydroxyalkylaminosulfoniques.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). **C 07 C 143/15.**

(22) Date de dépôt ..... 26 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 27 décembre 1979, n° 170624/1979.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

(71) Déposant : Société dite : NIPPON PAINT CO., LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Keizou Ishii, Ryuzo Mizuguchi, Shinichi Ishikura et Tamotsu Yoshioka.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

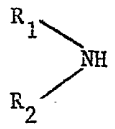
La présente invention concerne un procédé pour préparer des acides hydroxyalkylaminosulfoniques.

Les acides hydroxyalkylaminosulfoniques sont des substances utiles en biochimie et on les utilise comme agents tampons. De plus, on les utilise comme agents de pénétration, stabilisants des émulsions, agents antistatiques, agents de dispersion des pigments, etc. en raison de leur activité de surface. Egalement, on les utilise comme réactifs pour introduire un reste d'acide aminosulfonique dans des polymères et des oligomères par utilisation de la réactivité du radical hydroxy qu'ils contiennent.

Pour produire les acides hydroxyalkylaminosulfoniques, on connaît divers procédés parmi lesquels on peut citer les procédés typiques suivants : (1) un procédé dans lequel on fait réagir une hydroxyalkylamine avec un sel métallique d'acide alkylsulfonique halogéné, puis on élimine l'halogénure métallique (Croatica Chemical Acta, 45, 523-524 (1973); (2) un procédé dans lequel on fait réagir un époxy-1,2 alcane avec un sel métallique d'acide aminoalkylsulfonique, puis on élimine le métal (brevet japonais n° 95969/1976); (3) un procédé dans lequel on fait réagir une hydroxyalkylamine avec un ester vinylsulfonique puis on hydrolyse (brevet belge n° 617.781), etc. Cependant, dans le procédé (1), il est nécessaire d'effectuer des recristallisations répétées pour éliminer l'halogénure métallique, ce qui réduit le rendement de la substance désirée. Le procédé (2) ne s'applique qu'à la production de composés ayant un radical hydroxy en position β. De plus, une réaction secondaire produit des diols, si bien que le rendement du composé désiré est réduit. Dans le procédé (3), l'ester de départ est instable et il est difficile de se le procurer dans le commerce. Egalement, certaines réactions secondaires se produisent aisément, ce qui réduit le rendement de la substance désirée.

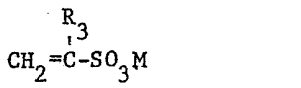
Après des études poussées, la demanderesse a découvert que la réaction d'une hydroxyalkylamine avec un sel de métal alcalin d'acide sulfonique α,β-insaturé, suivie de l'élimination du métal alcalin, permet d'obtenir l'acide hydroxyalkylaminosulfonique désiré avec un excellent rendement sans les inconvénients des procédés classiques.

Selon le procédé de l'invention, pour préparer des acides hydroxyalkylaminosulfoniques, on fait réagir une hydroxyalkylamine de formule :



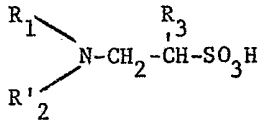
(II)

où R_1 représente un radical hydroxyalkyle en C_1-C_{20} dont la chaîne alkyle comporte ou non un radical -O- ou -COO- et R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_{20} dont la chaîne alkyle comporte ou non un radical -O- ou -COO- ou un radical alkyle inférieur, avec un sel de métal alcalin d'un acide sulfonique α,β-insaturé de formule :



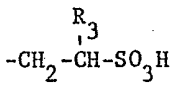
(III)

où R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et M est un métal alcalin, puis on élimine le métal alcalin pour obtenir un acide hydroxyalkylaminosulfonique de formule :



(I)

où R_1 et R_3 ont la même définition que ci-dessus et R'_2 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_{20} dont la chaîne alkyle comporte ou non un radical -O- ou -COO-, un radical alkyle inférieur ou un radical de formule :



où R_3 a la même définition que ci-dessus.

On peut citer comme exemples de l'hydroxylalkylamine (II) que l'on utilise dans le procédé de l'invention : l'amino-2 éthanol, le méthylamino-2 éthanol, l'éthylamino-2 éthanol, le propylamino-2 éthanol, le butylamino-2 éthanol, le pentylamino-2 éthanol, l'amino-2 propanol-1, le méthylamino-2 propanol-1, l'éthylamino-2 propanol-1, le propylamino-2 propanol-1, le butylamino-2 propanol-1, le pentylamino-2 éthanol, l'amino-3 propanol-1, le méthylamino-3 propanol-1, l'éthylamino-3 propanol-1, le propylamino-3 propanol-1, le butylamino-3 propanol-1, le pentylamino-3 propanol-1, l'amino-1 propanol-2, le méthylamino-1 propanol-2, l'éthylamino-1 propanol-2, l'amino-2 butanol-1, le méthylamino-2 butanol-1, l'éthylamino-2 butanol-1, l'amino-3 butanol-1, le méthylamino-3 butanol-1, l'éthylamino-3 butanol-1, l'amino-4 butanol-1, l'amino-1 butanol-2, l'amino-3 butanol-2, l'amino-2 méthyl-2 propanol, l'amino-2 pentanol-1, l'amino-1 pentanol-2, l'amino-2 méthyl-2 butanol-1, l'amino-1 méthyl-2 butanol-2, l'amino-3 méthyl-2 butanol-2, l'amino-2 méthyl-2 butanol-3, l'amino-2 méthyl-2 butanol-4, l'amino-3 méthyl-2 butanol-4, l'amino-3 diméthyl-2,2 propanol-1, l'amino-2 hexanol-1, l'amino-3 hexanol-2, l'amino-5 méthyl-2 pentanol-4, l'amino-4 méthyl-2 pentanol-5, le méthyl-2 aminométhyl-2 butanol-1, l'amino-3 diméthyl-2,3 butanol-1, l'amino-2 heptanol-3, l'amino-1 heptanol-4, l'amino-2 heptanol-4, l'amino-3 heptanol-4, l'amino-2 méthyl-2 hexanol-3, l'amino-5 méthyl-2 hexanol-4, l'amino-4 méthyl-2 hexanol-5, l'amino-2 diméthyl-2,4 pentanol-1, l'amino-1 diméthyl-2,4 pentanol-3, l'amino-5 octanol-4, l'amino-6 méthyl-2 heptanol-2, l'amino-5 méthyl-2 heptanol-4, l'amino-3 méthyl-3 heptanol-4, l'aminométhyl-3 heptanol-4, l'aminométhyl-4 heptanol-4, l'amino-5 éthyl-3 hexanol-4, le méthyl-2 aminométhyl-4 hexanol-3, le diméthyl-2,4 aminométhyl-3 pentanol-3, l'amino-5 méthyl-2 octanol-4, le méthyl-2 aminométhyl-4 heptanol-3, l'amino-3 diméthyl-2,6 heptanol-4, l'amino-2 nonanol-3, l'amino-3 nonanol-4, l'amino-10 décanol-1, l'aminométhyl-4 nonanol-5, l'aminométhyl-5 nonanol-5, l'amino-5 diméthyl-2,7 octanol-4, l'amino-11 undécanol-1, le diméthyl-2,8 aminométhyl-5 nonanol-5, l'amino-13 tridécanol-1, le méthyl-2 méthylaminométhyl-2 undécanol-1, l'amino-14 tétradécanol-1, l'amino-16 hexadécanol-1, l'aminométhyl-8 pentadécanol-8, l'amino-2

octadécanol-1, la diéthanolamine, le (hydroxy-2 éthylamino)-1 propanol-2, la bis(hydroxy-3 propyl)amine, la bis(hydroxy-2 propyl)amine, la bis(hydroxy-4 butyl)amine, l'amino-3 propanediol-1,2, l'amino-2 propanediol-1,3, l'amino-2 butanediol-1,3, l'amino-3 méthyl-2 propanediol-1,2, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3, l'amino-2 pentanediol-1,5, l'amino-2 éthyl-2 propanediol-1,3, l'amino-3 hexanediol-1,2, l'amino-1 hexanediol-2,3, l'amino-2 propyl-2 propanediol-1,3, l'amino-2 isopropyl-2 propanediol-1,3, l'amino-5 diméthyl-2,8 nonanediol-4,6, l'amino-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1,3, l'aminométhyl-2 hydroxyméthyl-2 pentanediol-1,3, l'hydroxyéthylamino-2 tris-hydroxyméthyléthane, l'hydroxyéthylamino-3 tris-hydroxyméthylméthane, l'amino-5 pentanetétrol-1,2,3,4, etc. On peut par exemple, pour préparer ces hydroxyalkylamines, faire réagir un oxysilane avec l'ammoniac ou une amine primaire.

Comme sel de métal alcalin d'acide α,β-insaturé (III), on peut citer des sels de métaux alcalins (par exemple sel de sodium, de potassium ou de lithium) de l'acide vinylsulfonique, de l'acide isopropénylsulfonique, etc.

Pour mettre en pratique le procédé de l'invention, on fait réagir l'hydroxyalkylamine (II) avec le sel de métal alcalin d'acide sulfonique α,β-insaturé (III) dans une proportion molaire de 1/1-2 dans un solvant inerte tel que l'eau ou un mélange d'eau et d'un solvant organique miscible à l'eau (par exemple le méthanol, l'éthanol, le cellosolve, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde) à une température de 0 à 150°C pendant 10 min à 48 h à la pression ordinaire ou à pression élevée généralement en agitant.

On traite ensuite le mélange réactionnel pour éliminer le métal alcalin (c'est-à-dire pour transformer le sel de métal alcalin en l'acide libre). Par exemple, on traite le mélange réactionnel avec une résine échangeuse d'ions pour transformer le sel de métal alcalin en l'acide libre.

On peut isoler l'acide hydroxyalkylaminosulfonique (I) ainsi produit selon des techniques classiques de séparation telles que la concentration, la recristallisation et la précipitation avec un ou plusieurs solvants.

Comme on le voit, on obtient aisément l'acide hydroxyalkylaminosulfonique (I) selon des opérations simples. De façon avantageuse, le rendement en acide hydroxyalkylaminosulfonique (I) est excellent.

Les exemples non limitatifs suivants dans lesquels les parties et pourcentages sont exprimés en poids illustrent à titre non limitatif des modes de réalisation pratiques actuellement préférés de l'invention.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur muni d'un agitateur, on introduit 100 parties d'eau désionisée et 61 parties d'éthanolamine et on porte la température à 80°C. On ajoute goutte à goutte en agitant en 30 min une solution de 130 parties de vinylsulfonate de sodium dans 390 parties d'eau désionisée. Après achèvement de l'addition, on poursuit l'agitation pendant 24 h. On dilue ensuite le mélange réactionnel avec de l'eau désionisée pour obtenir 2.000 parties, puis on fait passer la dilution à travers une résine échangeuse de cations ("Amberlite IR-121" fabriquée par Organo Inc.). On concentre l'éluat par évaporation à chaud et on recristallise le résidu dans l'éthanol pour obtenir 155 parties de cristaux blancs (rendement 92%).

L'analyse du spectre de RMN et du spectre infrarouge montre que la substance ainsi obtenue répond à la formule suivante :

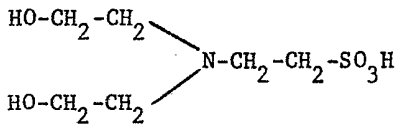
$$HO-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-SO_3H$$

Le spectre de RMN de ce composé (déterminé dans une solution à 5% de D_2O avec l'appareil MH-100 fabriqué par Nippon Denshi Inc.) est illustré par la figure 1.

EXEMPLE 2

Dans un réacteur, on introduit 105 parties de diéthanolamine et 100 parties d'eau désionisée et on porte la température à 80°C. On ajoute goutte à goutte en 30 min 130 parties de vinylsulfonate de sodium et 390 parties d'eau désionisée, puis on poursuit la réaction pendant 24 h. On traite le mélange réactionnel

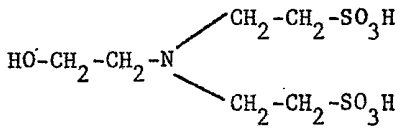
comme dans l'exemple 1 pour obtenir 191 parties de cristaux blancs. Rendement 90%. La substance ainsi obtenue répond à la formule suivante :



Le spectre de RMN de ce composé est illustré par la figure 2.

EXEMPLE 3

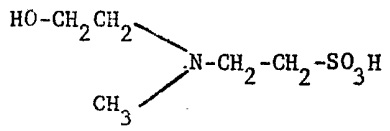
Dans un réacteur, on introduit 260 parties de vinylsulfonate de sodium et 780 parties d'eau désionisée et, après avoir porté la température à 80°C, on ajoute goutte à goutte en 30 min une solution de 61 parties d'éthanolamine dans 100 parties d'eau désionisée. On poursuit la réaction pendant 48 h. On traite le mélange réactionnel comme dans l'exemple 1 pour obtenir 223 parties de cristaux blancs. Le rendement est de 81%. La substance ainsi obtenue répond à la formule suivante :



Le spectre de RMN de ce composé est illustré par la figure 3.

EXEMPLE 4

Dans un réacteur, on introduit 75 parties de méthylamino-2 éthanol et 100 parties d'eau désionisée, puis, après avoir porté la température à 80°C, on ajoute goutte à goutte en 30 min une solution de 130 parties de vinylsulfonate de sodium dans 390 parties d'eau désionisée. On poursuit la réaction pendant 24 h. On traite le mélange réactionnel comme dans l'exemple 1 pour obtenir 166 parties de cristaux blancs. Rendement 91%. La substance ainsi obtenue répond à la formule suivante :



Le spectre de RMN de ce composé est illustré par la figure 4.

EXEMPLE 5

Dans un réacteur, on introduit 121 parties de tris-(hydroxyméthyl)aminométhane et 100 parties d'eau désionisée puis, après avoir porté la température à 90°C, on ajoute goutte à goutte en 30 min une solution de 130 parties de vinylsulfonate de sodium dans 390 parties d'eau désionisée. On poursuit la réaction pendant 48 h. On traite le mélange réactionnel comme dans l'exemple 1 pour obtenir 172 parties de cristaux blancs. Le rendement est de 75%. La substance ainsi obtenue répond à la formule suivante :

$$(HOCH_2)_3C\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3H$$

Le spectre de RMN du sel de sodium de ce composé est illustré par la figure 5.

EXEMPLE 6

Dans un réacteur, on introduit 77 parties d'amino-1 propanol-2 et 100 parties d'eau désionisée et, après avoir porté la température à 80°C, on ajoute goutte à goutte en 30 min une solution de 130 parties de vinylsulfonate de sodium dans 390 parties d'eau désionisée. On poursuit la réaction pendant 48 h. On traite le mélange réactionnel comme dans l'exemple 1 pour obtenir 140 parties de cristaux blancs. Le rendement est de 77%. La substance ainsi obtenue répond à la formule suivante :

$$HOCH(CH_3)CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3H$$

Le spectre de RMN du sel de sodium de ce composé est illustré par la figure 6.

EXEMPLE 7

Dans un réacteur, on introduit 302 parties d'amino-2 octadécanediol-1,3, 500 parties d'éthylcellosolve et 310 parties d'eau désionisée et, après avoir porté la température à 90°C, on ajoute goutte à goutte en 1 h une solution de 130 parties de vinylsulfonate de sodium dans 390 parties d'eau désionisée. On poursuit la réaction pendant 48 h. On concentre le mélange réactionnel pour chasser le solvant et on extrait par l'acétone le composant soluble dans l'huile. On neutralise le composant solide avec de l'acide chlorhydrique pour obtenir 360 parties d'une poudre blanche insoluble dans l'eau. Le rendement est de 88%. L'analyse du spectre de RMN montre que la substance obtenue répond à la formule suivante :

$$CH_3-(CH_2)_{14}-\underset{OH}{CH}-\overset{CH_2OH}{CH}-NH-CH_2-CH_2-SO_3H$$

EXEMPLE 8

Dans un réacteur muni d'un agitateur, on introduit 340 parties d'une solution d'ammoniac à 25% dans le méthanol et on ajoute goutte à goutte 65 parties d'oxyde de butyle et de glycidyle en 2 h en agitant et en maintenant la température à 10°C. On poursuit l'agitation pendant encore 6 h. On élève ensuite la température puis on chasse l'ammoniac n'ayant pas réagi et le méthanol. On ajoute 300 parties d'éther monoéthylique de l'éthylèneglycol et 100 parties d'eau désionisée et on élève la température à 70°C en agitant. On ajoute goutte à goutte en 1 h une solution de 65 parties de vinylsulfonate de sodium dans 200 parties d'eau désionisée et on poursuit l'agitation pendant encore 3 h. On concentre le mélange réactionnel par évaporation et on extrait par l'acétone. On neutralise le composant solide avec de l'acide chlorhydrique pour obtenir 85 parties d'une poudre blanche insoluble dans l'eau. L'analyse du spectre de RMN de la substance ainsi obtenue montre qu'elle répond à la formule suivante :

$$CH_3-(CH_2)_3-O-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-NH-CH_2-CH_2-SO_3H$$

EXEMPLE 9

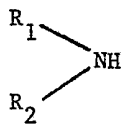
On reprend le mode opératoire de l'exemple 8 avec 155 parties d'une solution de méthylamine à 40% dans le méthanol au lieu de la solution d'ammoniac dans le méthanol et une solution de 92 parties d'oxyde de dodécène dans 100 parties d'éther monoéthylique de l'éthylèneglycol au lieu de l'oxyde de butyle et de glycidyle pour obtenir 89 parties d'une poudre blanche. L'analyse du spectre de RMN de la substance ainsi obtenue montre qu'elle répond à la formule suivante :

$$CH_3-(CH_2)_9-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{CH_3}{N}-CH_2-CH_2-SO_3H$$

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

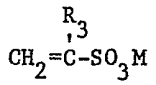
REVENDICATIONS

1. Procédé pour préparer des acides hydroxyalkylaminosulfoniques, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir une hydroxyalkylamine de formule :



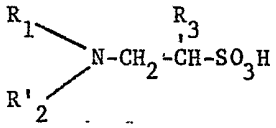
(II)

où R_1 représente un radical hydroxyalkyle en C_1-C_{20} dont la chaîne alkyle comporte ou non un radical -O- ou -COO- et R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_{20} dont la chaîne alkyle comporte ou non un radical -O- ou -COO- ou un radical alkyle inférieur, avec un sel de métal alcalin d'un acide sulfonique α,β-insaturé de formule :



(III)

où R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et M représente un métal alcalin, puis à éliminer le sel de métal alcalin pour obtenir un acide hydroxyalkylaminosulfonique de formule :



(I)

où R_1 et R_3 ont la même définition que ci-dessus et R'_2 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_{20} dont la chaîne alkyle comporte ou non un radical -O- ou -COO-, un radical alkyle inférieur ou un radical de formule :

$$-CH_2-\overset{R_3}{\overset{|}{C}}H-SO_3H$$

où R_3 a la même définition que ci-dessus.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour effectuer la réaction, on traite l'hydroxylamine (II) avec un sel de métal alcalin d'acide sulfonique α,β-insaturé (III) dans une proportion molaire de 1/1-2 dans un solvant inerte avec un solvant organique miscible à l'eau à une température de 0 à 150°C pendant une durée de 10 min à 48 h à la pression ordinaire ou à pression élevée, généralement en agitant.

Fig.1

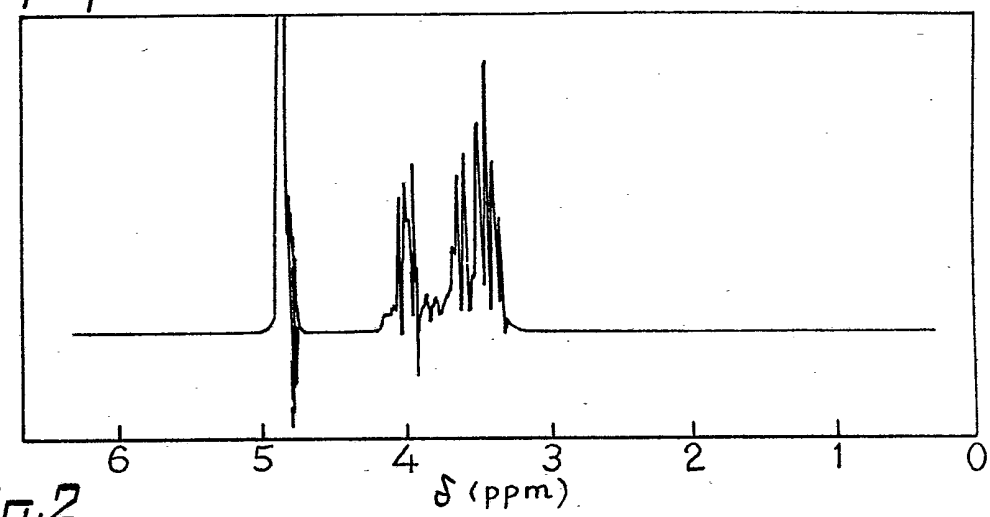


Fig.2

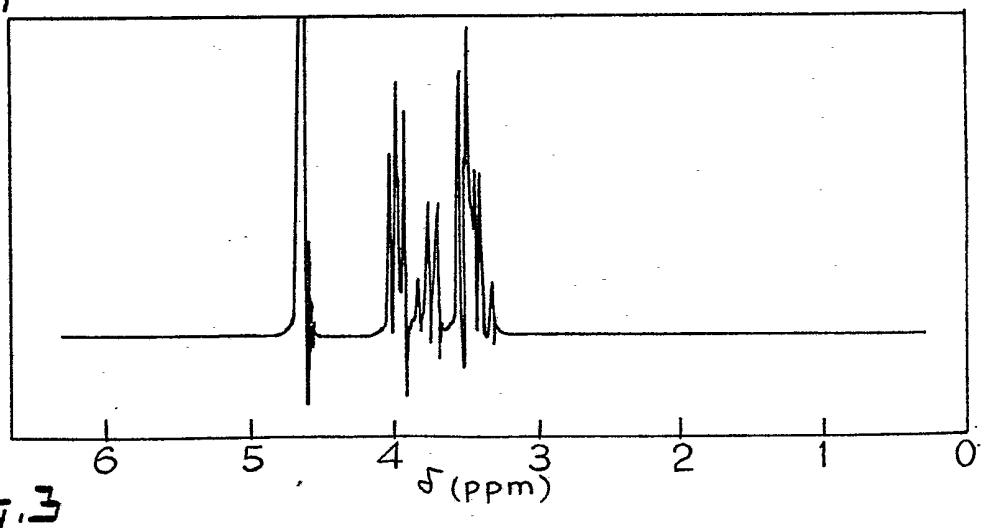


Fig.3

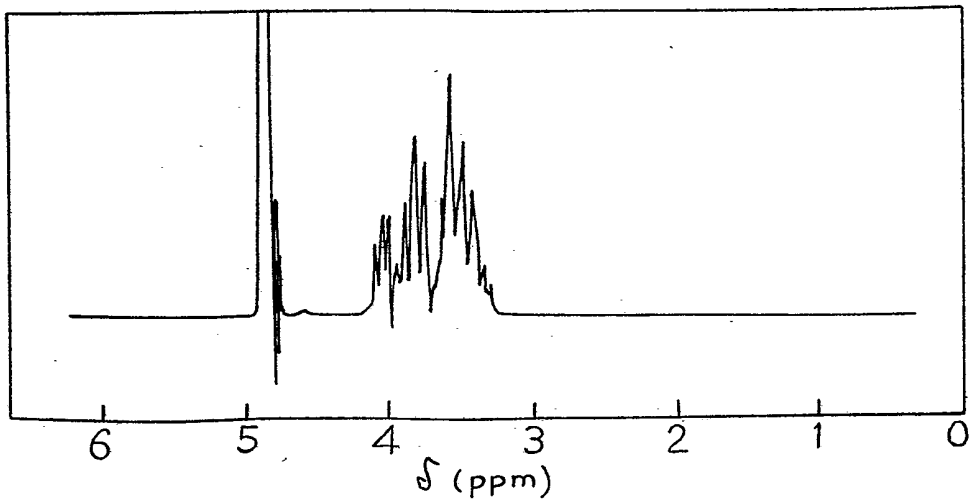


Fig.4

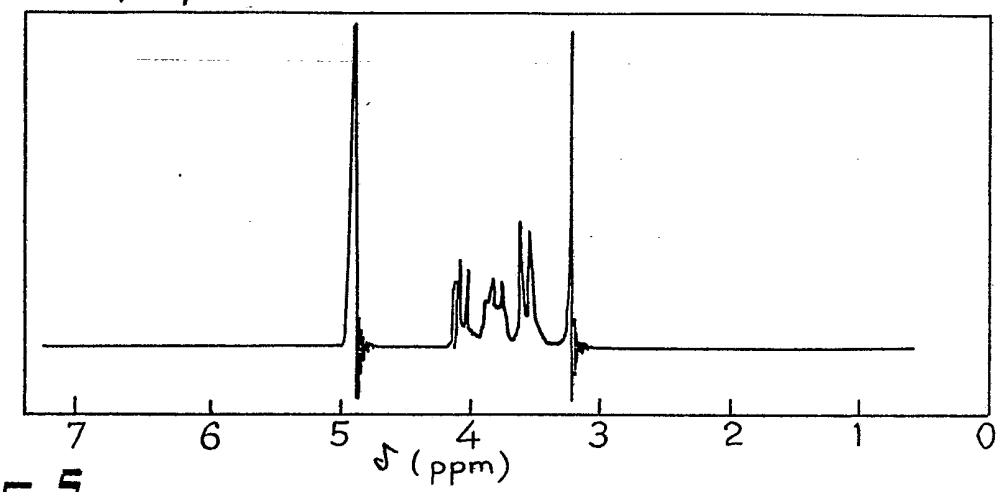


Fig.5

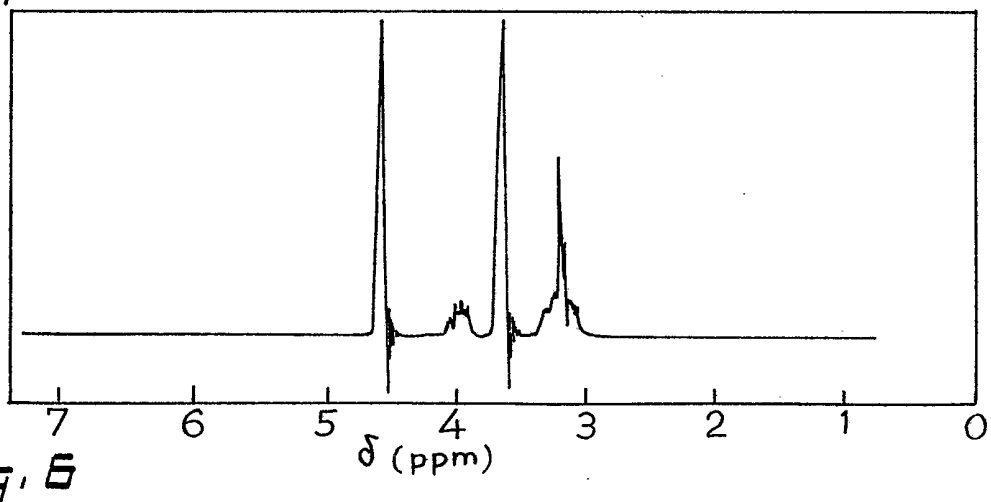
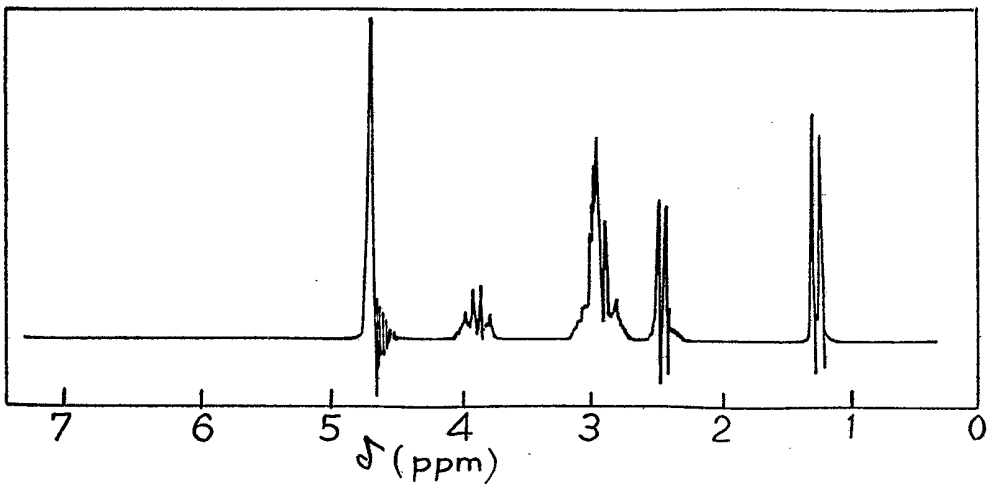



Fig.6