



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006771A4

NUMERO DE DEPOT : 09200280

Classif. Internat. : C08G

Date de délivrance le : 06 Décembre 1994

---

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 24 Mars 1992 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SANDOZ S.A.  
Lichtstrasse 35, CH-4002 BALE(SUISSE)

représenté(e)s par : WYMANN Gérard, SANDOZ A.G., Département des Brevets et Marques - CH 4002 Bale SUISSE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION DE POLYOXYALKYLENE-CARBOXYLATES OU D'ALKYLPOLYGLUCOSIDE-CARBOXYLATES.

PRIORITE(S) 26.03.91 US USA 675220

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

Bruxelles, le 06 Décembre 1994  
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L  
Directeur.

Procédé pour la préparation de polyoxyalkylène-carboxylates  
ou d'alkylpolyglucoside-carboxylates

La présente invention concerne un procédé amélioré pour la préparation de carboxylates de polyoxyalkylène-siloxanes et -amines, d'alkylpolyoxyalkylènes, de polymères séquencés polyoxyalkylène, d'alkylamide-polyoxyalkylènes et d'alkylpolyglucosides, comprenant la soumission à une oxydation ménagée d'un polyoxyalkylène-siloxane ou d'une polyoxyalkylène-amine, d'un alkylpolyoxyalkylène, d'un polymère séquencé polyoxyalkylène, d'un alkylamide-polyoxyalkylène ou d'un alkylpolyglucoside, contenant des groupes hydroxy primaires. L'invention concerne également certains des carboxylates préparés par le procédé amélioré, en tant que nouveaux composés.

Pendant les 50 dernières années, de nombreux agents tensioactifs et produits chimiques de spécialités, contenant des groupements polyoxyalkylène, ont été mis au point pour l'application industrielle [voir par exemple M.J. Shick, *Nonionic Surfactants* (tensioactifs non ioniques), 1967, Marcel Dekker]. Ces produits sont en général largement utilisés en tant qu'émulsifiants, dispersants, lubrifiants, détergents, agents antistatiques, solubilisants ou épaississants, dans des industries telles que celles des produits cosmétiques et de soin personnel, des produits d'entretien ménagers, du textile, du papier, des revêtements et de l'extraction de ressources.

Plus précisément, les agents tensioactifs contenant des silicones prennent de plus en plus d'importance dans l'industrie des cosmétiques. La catégorie principale de ces composés est constituée d'un squelette polydiméthylsiloxane auquel des polyéthers ont été greffés par une réaction d'hydrosilylation. L'autre catégorie est constituée de copolymères séquencés ABA de polyoxyalkylène (A) et de polydiméthylsiloxane (B).

Les polyoxyalkylène-amines sont d'une grande importance dans l'industrie de polymérisation en émulsion et dans les industries ayant trait aux fibres, dans lesquelles la maîtrise statique est importante. Les ramifications polyoxyalkylène sont composées de polymères d'oxyde d'éthylène ou de copolymères séquencés d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène.

En outre, des alkylpolyoxyalkylènes, des polymères séquencés polyoxyalkylène, des alkylamide-polyoxyalkylènes et des alkylpolyglucosides sont d'une grande importance dans l'industrie des détergents.

Potentiellement, tous les composés mentionnés plus haut pourraient être convertis en les dérivés carboxylés correspondants. Toutefois, seuls les alkyl- et aryl-polyoxyalkylène-carboxylates ont été commercialisés (par la synthèse d'éther de Williamson). Un certain nombre d'efforts de recherche ont été orientés vers la mise au point d'un procédé simple mais sélectif pour la préparation de carboxylates de polyoxyalkylène-siloxanes et -amines, alkylpolyoxyalkylènes, polymères séquencés polyoxyalkylènes, alkylamides polyoxyalkylènes et alkylpolyglucosides, sans succès notable.

*J. Org. Chem.*, vol. 52, p. 2559-2562 (1987) décrit un procédé en deux phases (eau/solvant) pour l'oxydation d'alcools primaires en aldéhydes ou en acides carboxyliques au moyen de sels d'oxoammonium. En plus du fait que ce procédé utilise un catalyseur de transfert de phase, l'utilisation

d'un solvant, à savoir du chlorure de méthylène, entraîne des problèmes du point de vue de la production.

US-A-4 658 049 décrit certains composés siloxane carboxylés manifestant une excellente stabilité à la chaleur, composés qui sont utiles en tant qu'émulsifiants et modificateurs de surface pour matériaux inorganiques. On prépare les produits finals en soumettant un ester particulier et un composé siloxane particulier à une hydrosilylation, et en soumettant à une hydrolyse l'ester résultant.

US-A-3 560 544 décrit certains polymères polyoxyalkylène-siloxane à extrémités bloquées par un fragment triorganosiloxy, qui sont utiles en tant qu'agents mouillants, détergents et émulsifiants. Les produits finals sont préparés par addition d'un composé organosilicié particulier à un anhydride cyclique quelconque d'un acide carboxylique aliphatique, chauffage du mélange et récupération du produit final recherché.

Bien que chacune des références ci-dessus décrive un procédé approprié pour la préparation des produits finals recherchés, il existe encore un besoin pressant d'un procédé simple mais sélectif pour la préparation de carboxylates de polyoxyalkylène-siloxanes et -amines, alkylpolyoxyalkylènes, polymères séquencés polyoxyalkylène, alkylamide-polyoxyalkylènes et alkylpolyglucosides. A cette fin, un objet de la présente invention est de fournir un procédé amélioré pour la préparation desdits carboxylates, qui soit simple mais sélectif et intéressant du point de vue commercial.

Le but ci-dessus peut être atteint par la présente invention, qui comprend la mise en réaction de 1 mole d'un polyoxyalkylène-siloxane ou d'une polyoxyalkylène-amine, d'un alkylpolyoxyalkylène, d'un polymère séquencé polyoxyalkylène, d'un alkylamide-polyoxyalkylène ou d'un alkylpolyglucoside, contenant des groupes hydroxy primaires, avec au moins une quantité équimolaire d'un oxydant halogéné orga-

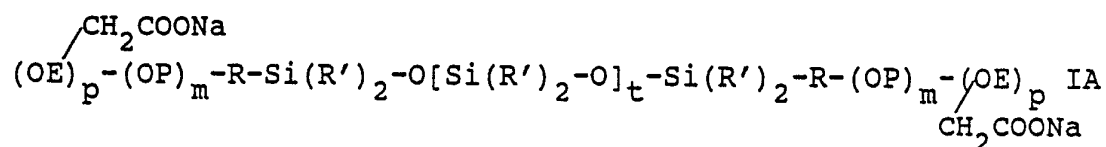
nique ou minéral, en présence d'une base faible et d'une quantité catalytique d'un N-oxyde à empêchement stérique, pour la production des carboxylates correspondants.

On notera que dans la description les mêmes symboles apparaissant deux fois ou plus dans la même formule sont définis indépendamment l'un de l'autre ou les uns des autres.

Tout groupe alkyle ou alkylène peut être à chaîne droite ou ramifiée, à moins d'indication contraire.

Dans les formules données ci-dessous, chaque symbole OE signifie un motif oxyde d'éthylène, et chaque symbole OP signifie un motif oxyde de propylène.

Les polyoxyalkylène-siloxane-carboxylates appropriés qui peuvent être préparés par le procédé de la présente invention comprennent les composés de formule IA:



dans laquelle

chaque radical R est indépendamment un groupe alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ;

chaque radical R' est indépendamment un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , aryle ou benzyle;

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100;

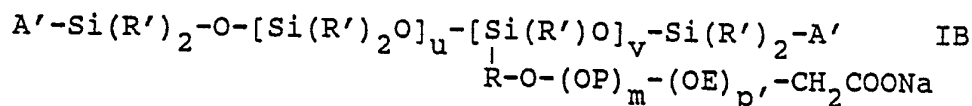
t est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 1 000; et

chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 1 à 100.

Dans la formule ci-dessus, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque radical R est un groupe alkylène en  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ , chaque radical R' est un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ou benzyle, chaque indice m va de 1 à 10 et t est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30. Les composés de formule ci-dessus qui sont particulièrement préférés sont ceux dans

lesquels chaque radical R est un groupe alkylène en  $C_3-C_6$ , chaque radical R' est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , chaque indice m est 0, 1 ou 2, et t est un nombre entier allant de 1 à 8.

D'autres polyoxyalkylène-siloxane-carboxylates appropriés sont les composés de formule IB:

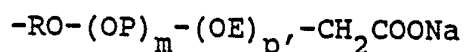


dans laquelle

R, chaque radical R' et m sont tels que définis plus haut à propos des composés de formule IA;

p' est un nombre entier allant de 1 à 200;

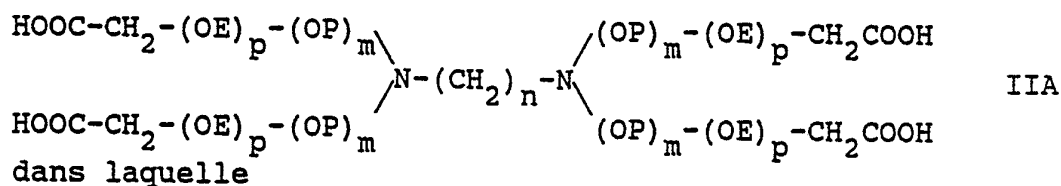
chaque radical A' a la même signification que R' défini plus haut ou est un groupe



dans lequel R, m et p' sont tels que définis plus haut, et u + v est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 1 000.

Parmi les composés de formule IB, on préfère les composés dans lesquels R est un groupe alkylène en  $C_3-C_{10}$ , chaque radical R' est un groupe alkyle en  $C_1-C_6$  ou benzyle, m va de 1 à 10, p' va de 1 à 150, chaque radical A' est un groupe alkyle en  $C_1-C_6$ , et u + v est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 600. Les composés de formule IB qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R est un groupe alkylène en  $C_3-C_6$ , chaque radical R' est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , m est 0, 1 ou 2, p' va de 1 à 100; chaque radical A' est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , et u + v est un nombre entier allant de 10 à 300.

Des polyoxyalkylène-amine-carboxylates appropriés qui peuvent être préparés par le procédé de la présente invention comprennent les composés de formule IIA:

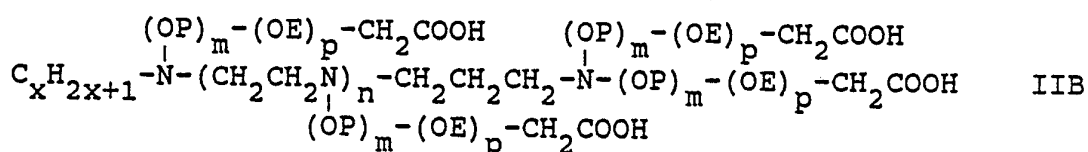


dans laquelle

chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;  
 n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;  
 et chaque indice p est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100.

Parmi les composés de formule IIA, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30, n est un nombre entier allant de 2 à 6 et chaque indice p est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 80. Les composés de formule IIA qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est un nombre entier allant de 1 à 25, n est un nombre entier allant de 2 à 4 et chaque indice p est un nombre entier allant de 1 à 60.

D'autres polyoxyalkylène-amine-carboxylates appropriés sont les composés de formule IIB;

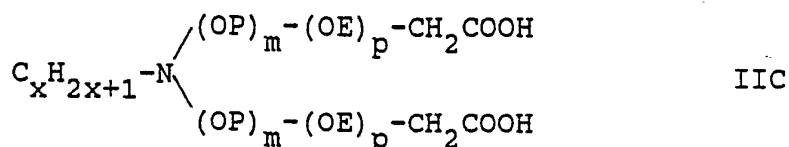


dans laquelle

chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30;  
 n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;  
 chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 30;  
 et x est un nombre entier allant de 5 à 24.

Parmi les composés de formule IIB, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10, n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 6, chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 10, et x est un nombre entier allant de 10 à 20. Les composés de formule IIB qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0 ou la somme des indices m est un nombre entier allant de 15 à 25, n est 0, 1 ou 2, la somme des indices p est un nombre entier allant de 10 à 20, et x est un nombre entier allant de 12 à 18.

Encore d'autres polyoxyalkylène-amine-carboxylates appropriés sont les composés de formule IIC:



dans laquelle

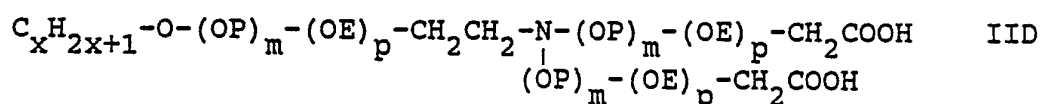
chaque indice  $m$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

chaque indice  $p$  est un nombre entier allant de 3 à 40;

et  $x$  est un nombre entier allant de 6 à 24.

Parmi les composés de formule IIC, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque indice  $m$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10, chaque indice  $p$  est un nombre entier allant de 3 à 20, et  $x$  est un nombre entier allant de 6 à 18. Les composés de formule IIC qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels chaque indice  $m$  est 0, 1 ou 2, la somme des indices  $p$  est un nombre entier allant de 8 à 20, et  $x$  est un nombre entier allant de 12 à 18.

Encore d'autres polyoxyalkylène-amine-carboxylates appropriés sont les composés de formule IID:



dans laquelle

chaque indice  $m$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 20;

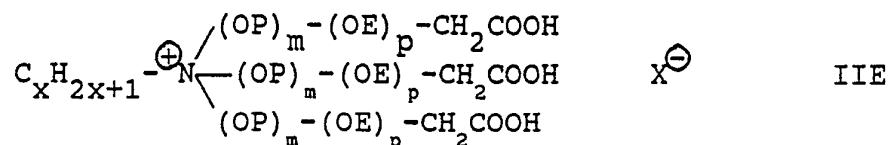
chaque indice  $p$  est un nombre entier allant de 3 à 40;

et  $x$  est un nombre entier allant de 6 à 20.

Parmi les les composés de formule IID, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque indice  $m$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10, chaque indice  $p$  est un nombre entier allant de 3 à 20, et  $x$  est un nombre entier allant de 10 à 18. Les composés de formule IID qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels chaque indice  $m$  est 0, 1 ou 2, chaque indice  $p$  est un nombre entier allant de 4 à 10, et  $x$  est un nombre entier allant de 10 à 14.



D'autres polyoxyalkylène-amine-carboxylates appropriés sont les composés de formule IIE:



dans laquelle

chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

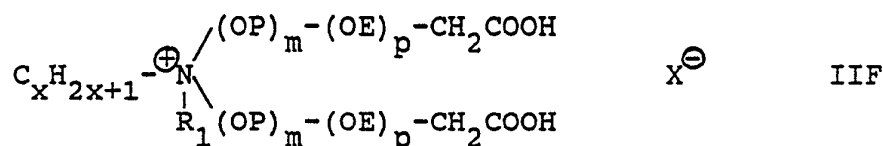
chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 20;

x est un nombre entier allant de 6 à 20;

et  $\text{X}^\ominus$  est un anion.

Parmi les composés de formule IIE, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 20, chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 10, x est un nombre entier allant de 10 à 18, et  $\text{X}^\ominus$  est un anion halogénure, alkyl- $(\text{C}_1-\text{C}_3)$ -sulfate ou phosphate. Les composés de formule IIE qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0, la somme des indices p est 10, x est un nombre entier allant de 16 à 18 et  $\text{X}^\ominus$  est l'anion phosphate.

Encore d'autres polyoxyalkylène-amine-carboxylates appropriés sont les composés de formule IIF:



dans laquelle

$\text{R}_1$  est le groupe méthyle, éthyle ou benzyle;

chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 20;

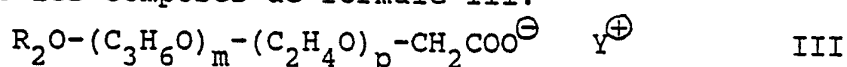
x est un nombre entier allant de 6 à 20;

et  $\text{X}^\ominus$  est un anion.

Parmi les composés de formule IIF, les composés préférés sont ceux dans lesquels  $\text{R}_1$  est le groupe méthyle ou éthyle, chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10, chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à

10, x est un nombre entier allant de 10 à 18, et  $X^{\ominus}$  est un anion halogénure, alkyl( $C_1$ - $C_3$ )-sulfate ou phosphate. Les composés de formule IIF qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels  $R_1$  est le groupe méthyle, chaque indice m est 0, la somme des indices p est 13, x est un nombre entier allant de 12 à 14 et  $X^{\ominus}$  est l'anion chlorure.

Des alkylpolyoxyalkylene-carboxylates appropriés qui peuvent être préparés par le procédé de la présente invention sont les composés de formule III:



dans laquelle

$R_2$  est un groupe alkyle ou alcényle en  $C_4$ - $C_{22}$  à chaîne droite ou ramifiée, ou un groupe alkylphényle en  $C_7$ - $C_{22}$ , ou un mélange de ceux-ci;

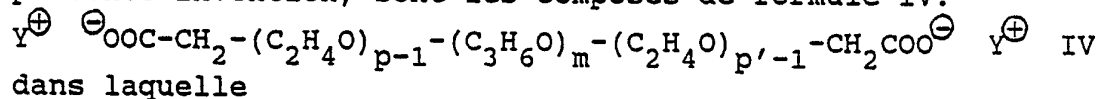
m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

p est un nombre entier allant de 1 à 50; et

$Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

Dans la formule ci-dessus, les composés préférés sont ceux dans lesquels  $R_2$  est un groupe alkyle ou alcényle en  $C_4$ - $C_{18}$  à chaîne droite ou ramifiée ou alkylphényle en  $C_7$ - $C_{18}$  ou un mélange de ceux-ci, m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 20, p est un nombre entier allant de 1 à 20, et  $Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène, de sodium, de potassium ou de lithium. Les composés de formule ci-dessus qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels  $R_2$  est un groupe alkyle ou alcényle à chaîne droite ou ramifiée, ou alkylphényle, ayant de 10 à 18 atomes de carbone, ou un mélange de ceux-ci, m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10, p est un nombre entier allant de 1 à 10, et  $Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène, de sodium ou de lithium.

Les carboxylates de polymères séquencés polyoxyalkylène appropriés, qui peuvent être préparés par le procédé de la présente invention, sont les composés de formule IV:

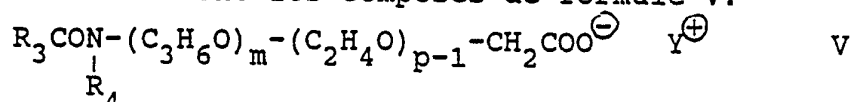


dans laquelle

la somme  $p+p'$  est un nombre entier allant de 1 à 400;  
 $m$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 200;  
 et chaque  $Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

Dans la formule ci-dessus, les composés préférés sont ceux dans lesquels la somme  $p + p'$  est un nombre entier allant de 1 à 200,  $m$  est un nombre entier allant de 2 à 100, et chaque  $Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène, de sodium ou de lithium. Les composés de formule ci-dessus qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels la somme  $p + p'$  est un nombre entier allant de 2 à 10,  $m$  est un nombre entier allant de 10 à 30, et chaque  $Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène ou de sodium.

Des alkylamide-polyoxyalkylène-carboxylates appropriés qui peuvent être préparés par le procédé de la présente invention sont les composés de formule V:



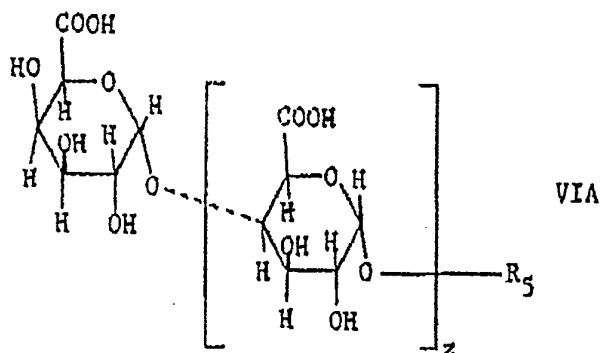
dans laquelle

$R_3$  est un groupe alkyle ou alcényle en  $C_4$ - $C_{30}$  à chaîne droite ou ramifiée, ou un mélange de ceux-ci;  
 $R_4$  est H ou un fragment  $-(C_3H_6O)_m - (C_2H_4O)_p - CH_2COO^{\ominus} Y^{\oplus}$   
 $m$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;  
 $p$  est un nombre entier allant de 1 à 50; et  
 $Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

Dans la formule ci-dessus, les composés préférés sont ceux dans lesquels  $R_3$  est un groupe alkyle ou alcényle en  $C_4$ - $C_{18}$  à chaîne droite ou ramifiée, ou un mélange de ceux-ci,  $R_4$  est un atome d'hydrogène ou un fragment  $-(C_3H_6O)_m - (C_2H_4O)_p - CH_2COO^{\ominus} Y^{\oplus}$ ,  
 $m$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10,  $p$  est un nombre entier allant de 1 à 20, et  $Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène, de sodium ou de lithium. Les composés de formule ci-dessus qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels  $R_3$  est un groupe alkyle ou alcényle en  $C_{10}$ - $C_{14}$  à chaîne droite ou ramifiée, ou un mélange de ceux-ci,  $R_4$  est

un fragment  $-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_{p-1}-CH_2COO^{\ominus}Y^{\oplus}$ , la somme des indices  $m$  est 0, 1 ou 2, la somme des indices  $p$  est un nombre entier allant de 4 à 10, et  $Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène ou de sodium.

Des alkylpolyglucoside-carboxylates appropriés, qui peuvent être préparés par le procédé de la présente invention, comprennent les composés de formule VIA:



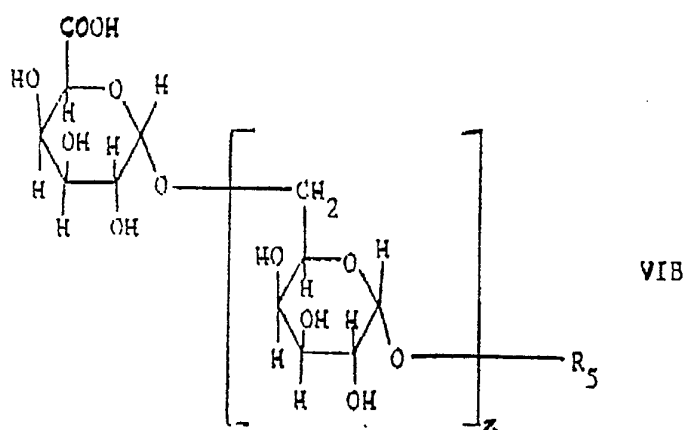
dans laquelle

$R_5$  est un groupe n-alkyle en  $C_1-C_{25}$ ; et

$z$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100.

Parmi les composés de formule VIA, les composés préférés sont ceux dans lesquels  $R_5$  est un groupe n-alkyle en  $C_1-C_{14}$ , et  $z$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30. Les composés de formule VIA qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels  $R_5$  est un groupe n-alkyle en  $C_1-C_8$ , et  $z$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 15.

D'autres alkylpolyglucoside-carboxylates appropriés sont les composés de formule VIB:

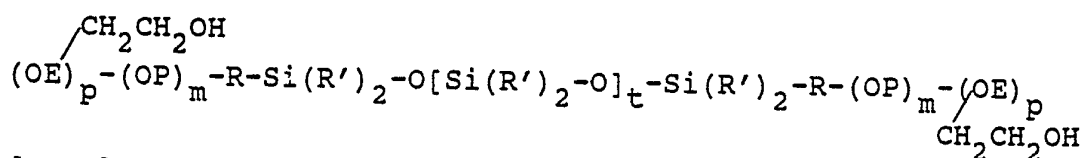


dans laquelle

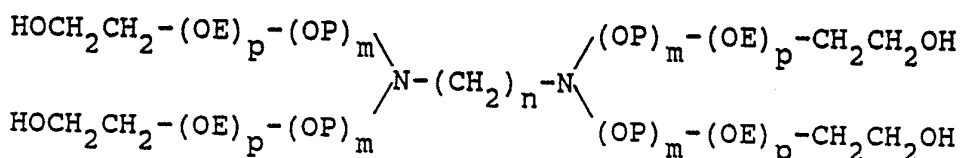
$R_5$  est un groupe n-alkyle en  $C_1-C_{25}$ ; et  $z$  va de 0 à 100.

Parmi les composés de formule VIB, les composés préférés sont ceux dans lesquels  $R_5$  est un groupe n-alkyle en  $C_4-C_{16}$ , et  $z$  va de 0 à 30. Les composés de formule VIB qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels  $R_5$  est un groupe n-alkyle en  $C_{10}-C_{13}$ , et  $z$  va de 0 à 15.

Selon le procédé de la présente invention, on prépare les carboxylates décrits plus haut en faisant réagir un composé polyoxyalkylène ou un alkylpolyglucoside, contenant des groupes hydroxy primaires, par exemple un polyoxyalkylène-siloxane de formule



dans laquelle chaque radical R, chaque radical R', chaque indice m, chaque indice p et t sont tels que définis plus haut à propos des composés de formule IA, ou une polyoxyalkylène-amine de formule



dans laquelle chaque indice m, chaque indice p et n sont tels que définis plus haut à propos des composés de formule IIA, avec de 1 à 10 moles d'un oxydant halogéné organique ou minéral, en présence d'une base faible et d'une

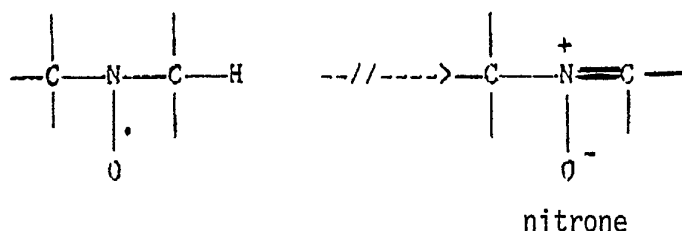
quantité catalytique d'un composé de type N-oxyde à empêchement stérique, pour l'obtention des carboxylates désirés.

En ce qui concerne l'oxydant, tout oxydant halogéné organique ou minéral peut être utilisé dans le procédé de la présente invention. Les oxydants halogénés minéraux préférés sont les hypochlorites et hypobromites de métaux alcalins et alcalino-terreux, les bromites de métaux alcalins et le chlore gazeux, tandis que les oxydants halogénés organiques préférés sont l'acide trichloroisocyanurique, l'acide tribromoisocyanurique, des succinimides N-chlorés et N-bromés et le Nylon-66 chloré. Les oxydants minéraux halogénés particulièrement préférés sont les hypochlorites et bromites de métaux alcalins et le chlore gazeux, tandis que les oxydants halogénés organiques particulièrement préférés sont l'acide trichloroisocyanurique et le Nylon-66 chloré. L'oxydant est utilisé de préférence en une quantité allant de 2 à 6 équivalents molaires de l'alkylpolyglucoside ou du composé polyoxyalkylène contenant des groupes hydroxy primaires, encore mieux en une quantité allant de 3 à 4 équivalents molaires de l'alkylpolyglucoside ou du composé polyoxyalkylène contenant des groupes hydroxy primaires.

Bien qu'une base faible quelconque puisse être utilisée dans le procédé de la présente invention, on préfère les bicarbonates de métaux alcalins, en particulier le bicarbonate de sodium ou de potassium. On ajoute la base faible en une quantité suffisante pour ajuster le pH du mélange réactionnel entre 8,0 et 9,0, de préférence entre 8,5 et 9,0.

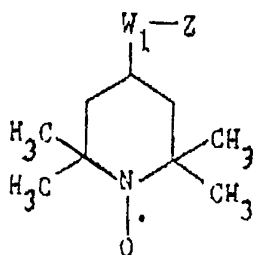
En ce qui concerne le catalyseur, le N-oxyde à empêchement stérique (également dénommé dans la littérature "oxyde d'imine à empêchement stérique") est utilisé en une quantité allant de 0,001 à 1 équivalent molaire de l'alkylpolyglucoside ou du composé polyoxyalkylène contenant des groupes hydroxy primaires. De préférence, le catalyseur est utilisé en une quantité allant de 0,01 à 0,10, encore mieux de 0,02 à 0,04 équivalent molaire de l'alkylpolyglucoside ou

du composé polyoxyalkylène contenant des groupes hydroxy primaires. Les catalyseurs courants sont ceux contenant des radicaux N-oxyde stables, dans lesquels des facteurs géométriques, chimiques ou stériques empêchent la formation d'une nitrone, comme représenté ci-dessous:

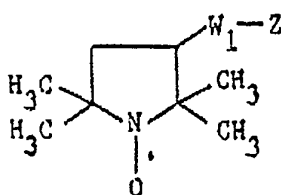


La fonction N-oxyde peut faire partie d'un composé cyclique ou acyclique, d'un reste organique ou d'un composé polymère. Parmi les composés contenant des radicaux N-oxyde stables, on peut citer les N-oxydes à empêchement stérique qui peuvent comporter un ou deux groupes contenant des N-oxydes, ou plus. Ces composés appartiennent, mais sans se limiter à celles-ci, aux catégories suivantes de N-oxydes:

- 1) N-oxydes cycliques contenant un radical N-oxyde, à savoir un N-oxyde de pipéridine 2,2,6,6-(cis et trans)-tétrasubstituée, par exemple le N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine; un N-oxyde de pyrrolidine 2,2,5,5-(cis et trans)-tétrasubstituée, par exemple le N-oxyde de 2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine; un N-oxyde de pyrrolidine 5,5-diméthyl-2,2-disubstituée; et un N-oxyde de pyrrolidine (cis, trans)-2,5-diméthyl-2,5-disubstituée. Comme autres N-oxydes cycliques contenant un radical N-oxyde, on peut citer: a) des composés N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine qui contiennent un autre substituant en position 4, mais sans se limiter à celle-ci, par exemple le N-oxyde de 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, le N-oxyde de 4-phénoxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine; et des composés de formule

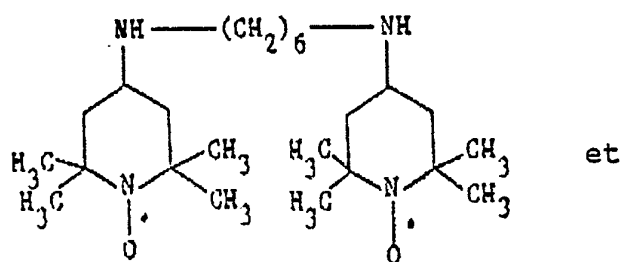


dans laquelle  $W_1$  est O, N, S, P ou C, et Z est un groupe contenant C-, P-, S-, N- ou O-, ou  $W_1$  et Z font ensemble partie d'un reste organique ou d'un polymère; et b) des N-oxydes de 2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine qui contiennent un autre substituant en position 3, mais sans se limiter à celle-ci, par exemple le N-oxyde de 3-carbamoyl- 2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine et le N-oxyde de 3-cyano-2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine; et des composés de formule

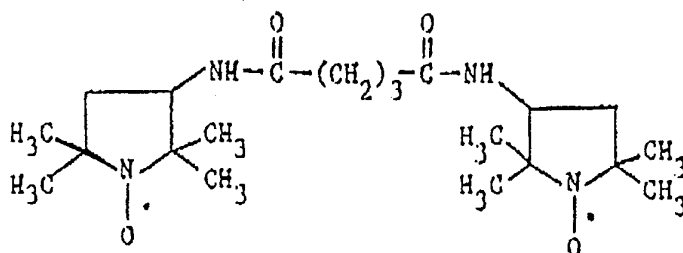


dans laquelle  $W_1$  et Z sont tels que définis plus haut.

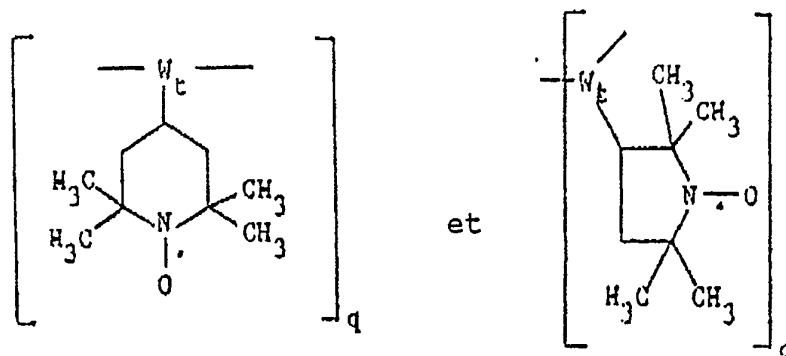
- 2) N-oxydes cycliques contenant deux radicaux N-oxyde, par exemple le bis-4,4'-(N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine)oxamide, le bis-3,3'-(N-oxyde de 2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine)oxamide; et des composés de formules



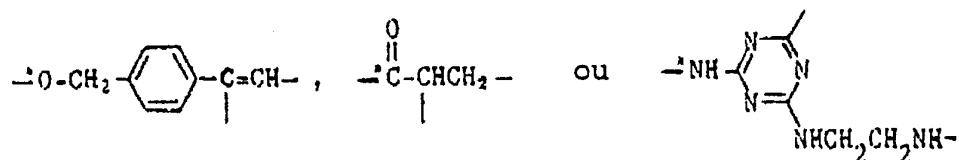




- 3) N-oxydes cycliques contenant plusieurs radicaux  
N-oxyde, par exemple des composés de formules



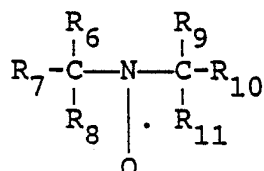
dans lesquelles  $W_1$  est un radical trivalent correspondant à l'une des formules



dans lesquelles l'atome marqué est lié au cycle azoté à 5 ou 6 chaînons;

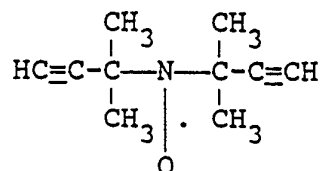
$q$  est un nombre entier allant de 5 à 5 000, de préférence de 10 à 2 000, encore mieux de 15 à 500.

- 4) N-oxydes acycliques de formule

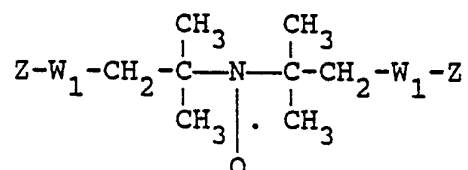


dans laquelle chacun des radicaux  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$  est différent d'un atome d'hydrogène, à savoir un

groupe alkyle, aryle, etc., par exemple le N-oxyde de di-tert-butylamine et le composé de formule



5) N-oxydes acycliques de formule



dans laquelle  $\text{W}_1$  et Z sont tels que définis plus haut.

Il doit être entendu que bien que certains des fragments représentés par le groupe  $\text{W}_1$ -Z dans les composés ci-dessus soient instables dans le mélange réactionnel, la réaction n'est pas affectée négativement, car les fragments sont éloignés du centre catalytique et par conséquent ne le font pas intervenir. Dans le procédé de la présente invention, il est possible d'utiliser d'autres catalyseurs convenables, par exemple ceux indiqués dans "Free Nitroxyl Radicals" (Radicaux N-oxyde libres) par E.G. Rozantsev, Plenum Press, New York, Londres, (1970), "Organic Chemistry of Stable Free Radicals" (Chimie organique de radicaux libres stables) par A.R. Forrester et coll., Academic Press, Londres et New York (1968), "Spin Labeling in Pharmacology" (Marquage de spin en pharmacologie), J.L. Holtzman, Academic Press (1984) et *Chemicals Review*, vol. 78(1), p. 37-64 (1978). En outre, les molécules macrocycliques décrites dans US-A-4 442 250 et US-A-4 780 493 peuvent être oxydées en les dérivés N-oxyde correspondants et utilisées en tant que catalyseurs dans le procédé de la présente invention. De plus, il doit être entendu qu'un mélange de N-oxydes à empêchement stérique peut être utilisé en tant que catalyseur dans le procédé de la présente invention, et que de tels mélanges de catalyseurs sont considérés comme inclus dans le

cadre de la présente invention.

La préparation des carboxylates est effectuée à une température dans la plage de  $-10$  à  $+50^{\circ}\text{C}$ , de préférence entre  $-5$  et  $+40^{\circ}\text{C}$ , encore mieux entre  $10$  et  $30^{\circ}\text{C}$ .

En ce qui concerne les durées de la réaction, la vitesse d'addition de l'oxydant détermine la durée de la réaction. Ainsi, l'addition de l'oxydant se fait à une cadence telle que l'oxydant ne s'accumule pas dans le mélange réactionnel. En général, l'oxydant est ajouté pendant une durée de 2 à 3 heures, à la suite de quoi on laisse réagir le mélange réactionnel pendant encore 30 à 60 minutes. En conséquence, la durée totale de la réaction est d'au moins 3 heures, de préférence comprise entre 3 et 4 heures.

Il doit être entendu que les carboxylates résultants peuvent avoir divers degrés de carboxylation, en fonction de la stoechiométrie de la réaction. Ainsi, le rapport (moles de produit de départ)/(moles de carboxylate) peut être ajusté à une valeur préétablie, en fonction de la quantité d'oxydant utilisée, c'est-à-dire que le degré de carboxylation est fonction de la proportion de l'oxydant.

Les polyoxyalkylène-siloxanes, contenant des groupes hydroxy primaires, utilisés dans la préparation des carboxylates de formule IA sont disponibles dans le commerce auprès de Genesee Polymers Corporation et de Petrarch System, tandis que les siloxanes correspondants, utilisés dans la préparation des carboxylates de formule IB, sont disponibles dans le commerce auprès de Union Carbide. En outre, les polyoxyalkylène-amines, contenant des groupes hydroxy primaires, utilisées dans la préparation des carboxylates de formule IIA, sont disponibles dans le commerce auprès de BASF; les amines correspondantes, utilisées dans la préparation des carboxylates de formule IIB, sont disponibles dans le commerce auprès de Sandoz Chemical Corp.; et les amines correspondantes, utilisées dans la préparation des carboxy-

lates de formule IIC, sont disponibles dans le commerce auprès de Akzo Chemicals. De façon analogue, les amines correspondantes, utilisées dans la préparation des carboxylates de formules IID, IIE et IIF, les alcools alkylpolyoxyalkyléniques utilisés dans la préparation des carboxylates de formule III, les polymères séquencés polyoxyalkylène utilisés dans la préparation des carboxylates de formule IV, les alkylamidopolyoxyalkylènes utilisés dans la préparation des carboxylates de formule V, et les alkylpolyglucosides utilisés dans la préparation des carboxylates de formules VIA et VIB, soit sont connus et obtenus par des méthodes décrites dans la littérature, soit, s'ils ne sont pas connus, peuvent être obtenus par des méthodes analogues à celles décrites dans la littérature.

Bien qu'un grand nombre des carboxylates préparés par le procédé de la présente invention soient connus, les polyoxyalkylène-amines et alkylamide-polyoxyalkylène-carboxylates sont des composés nouveaux et, en tant que tels, représentent un autre aspect de la présente invention.

La présente invention est illustrée à l'aide des exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

Dans les exemples 1 à 8 ci-après, en tant qu'oxydant liquide utilisé dans le processus A, on utilise une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium 1,91 M ayant été fraîchement préparée, protégée contre la lumière au moyen d'un entourage avec une feuille d'aluminium, et ajustée à pH 8,6 par addition de bicarbonate de sodium (solution désignée ci-après par "solution A").

Le N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, utilisé en tant que catalyseur, est dénommé ci-après "Tempo".

**EXEMPLE 1**

Préparation d'un polyoxyalkylène-siloxane-carboxylate de formule IA (R est le groupe propyle, R' est le groupe méthyle, m est 0, t est 4 et p est 27)

---

Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 91,35 g de PS-556 (un polydiméthylsiloxane à terminaison carbinol, ayant une masse moléculaire de 1 000 et disponible dans le commerce auprès de Petrarch System, Bristol, Pa., USA), 12,5 g de bicarbonate de sodium et 1,14 g de Tempo (N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine). En l'espace de 3 heures, on ajoute par portions 385 ml de solution A au mélange réactionnel agité. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, et on y ajoute du bisulfite de sodium pour obtenir un résultat négatif dans l'essai à l'iodure d'amidon. Le mélange réactionnel est ensuite concentré par ultrafiltration, pour donner le carboxylate recherché, sous forme de sel de sodium.

Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 1,14 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 91,35 g de PS-556 dans la solution aqueuse et on ajuste à 8,6 le pH de la solution résultante, par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions au mélange agité, à intervalles de 30 minutes en l'espace de 3 heures, 156 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) et, si nécessaire, on ajuste le pH à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure et on y ajoute du bisulfite de sodium pour obtenir un résultat négatif dans l'essai à l'iodure d'amidon. Le mélange réactionnel est ensuite concentré pour donner le carboxylate recherché, sous forme de sel de sodium.

**EXEMPLE 2**

Préparation d'un polyoxyalkylène-amine-carboxylate de formule IIA (la somme des indices m est environ 16, n est 2 et la somme des indices p est environ 12, calculé en négligeant la contribution de l'éthylènediamine)

Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 103 g de Tetronic-304 (une polyoxyalkylène-amine à base d'éthylènediamine ayant une masse moléculaire de 1 650 et disponible dans le commerce auprès de I.C.I.), 12,5 g de bicarbonate de sodium et 1,56 g de Tempo. En l'espace de 3 heures, on ajoute par portions 525 ml de solution A au mélange réactionnel agité. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, puis acidifié à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite le mélange réactionnel acide jusqu'au point de trouble, et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 1,56 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 103 g de Tétronic-304 dans la solution aqueuse et on ajuste à 8,6 le pH de la solution résultante, par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions au mélange agité, à intervalles de 30 minutes en l'espace de 3 heures, 213 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) et on ajuste si nécessaire le pH à 8,6, par addition de bicarbonate de sodium chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, puis acidifié à un pH compris entre 2 et 3 à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite le mélange réactionnel acide jusqu'au point de trouble et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recher-

ché, sous forme d'un liquide huileux.

### EXEMPLE 3

Préparation d'un polyoxyalkylène-amine-carboxylate de formule IIC (m est 0; la somme des indices p' est 13 et x a une valeur moyenne comprise entre 10 et 12)

---

#### Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 100 g d'Ethomeen C/25 (une polyoxyalkylène-amine à base d'amines grasses ayant une masse moléculaire de 860 et disponible dans le commerce auprès de Akzo Chemicals Inc.), 12,5 g de bicarbonate de sodium et 1,45 g de Tempo. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 490 ml de solution A au mélange réactionnel agité. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, puis acidifié à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. Le mélange réactionnel acide est ensuite chauffé jusqu'au point de trouble et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

#### Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 1,45 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 100 g d'Ethomeen C/25 dans la solution aqueuse et on ajuste le pH de la solution résultante à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions au mélange agité, à intervalles de 30 minutes en l'espace de 3 heures, 198 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %), et, si nécessaire, on ajuste le pH à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, et acidifié à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. Le mélange réactionnel acide est ensuite chauffé jusqu'au point de trouble et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxy-

late recherché, sous forme d'un liquide huileux.

#### EXEMPLE 4

Préparation d'un polyoxyalkylène-amine-carboxylate de formule IIF ( $R_1$  est le groupe méthyle; m est 0; la somme des indices p' est 13; x va de 12 à 14 et  $X^{\ominus}$  est l'ion chlorure)

##### Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 100 g d'Ethoquad C/25 (une polyoxyalkylène-amine quaternaire à base de dialkylamines ayant une masse moléculaire de 925 et disponible dans le commerce auprès de Akzo Chemicals Inc.), 30 g de bicarbonate de sodium et 1,35 g de Tempo. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 455 ml de solution A au mélange réactionnel agité. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure et concentré par nanofiltration. On acidifie ensuite le mélange visqueux résultant à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique, pour obtenir le carboxylate recherché.

##### Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 1,35 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 100 g d'Ethoquad C/25 dans la solution aqueuse et on ajuste à 8,6 le pH de la solution résultante par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions au mélange agité, à intervalles de 30 minutes en l'espace de 3 heures, 185 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) et, si nécessaire, on ajuste le pH à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium, chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, puis concentré par nanofiltration. On acidifie ensuite le liquide visqueux résultant à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique, pour obtenir le carboxylate recherché.



**EXEMPLE 5**

Préparation d'un alkylpolyoxyalkylène-carboxylate de formule III ( $R_2$  est le reste d'un mélange d'alcools à chaînes droites en  $C_{10}-C_{14}$ ; m est 0 et p est 6)

Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide et d'un N-oxyde cyclique contenant deux radicaux N-oxyde, en tant que catalyseur)

a) Préparation du bis-4,4'-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine)-oxamide

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet, on introduit 300 ml d'éthanol, 300 ml de toluène, 150 g (1 mole) de 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 73 g (0,5 mole) de d'oxalate de diéthyle. Le mélange résultant est ensuite chauffé au reflux pendant 10 heures, puis refroidi jusqu'à la température ambiante. On recueille ensuite par filtration le solide blanc résultant, puis on le sèche sous vide, pour obtenir le composé recherché.

b) Préparation du bis-4,4'-(N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine)oxamide

Selon la modification d'un mode opératoire indiqué par M.G. Rosen et coll. dans *Synthetic Communications*, vol. 5 (6), p. 409-413 (1975), on soumet le composé préparé en a) à une oxydation comme suit:

Dans un ballon à trois tubulures surmonté d'un agitateur, on introduit 36,6 g (0,1 mole) du composé préparé en a) ci-dessus, 250 ml de méthanol, 100 ml d'acétonitrile, 14 g de bicarbonate de sodium et 5 g (0,015 mole) de tungstate de sodium dihydraté. Après refroidissement du mélange résultant dans un bain de glace, on ajoute au mélange 250 ml de peroxyde d'hydrogène (solution à 30 %) et, après avoir retiré le bain de glace, on agite le mélange réactionnel pendant 3 jours à la température ambiante. On refroidit ensuite à nouveau le mélange réactionnel dans un bain de

glace, on ajoute encore au mélange 250 ml de peroxyde d'hydrogène (solution à 30 %) et, après avoir retiré le bain de glace, on agite le mélange réactionnel pendant 5 jours à la température ambiante. On transfère ensuite le mélange réactionnel dans un becher contenant 600 g de glace pilée, à la suite de quoi on triture le mélange résultant et on le laisse revenir à la température ambiante. Après avoir été séparés par filtration, les cristaux résultants sont séchés pendant une nuit à 80°C, pour donner le composé recherché.

#### Préparation du carboxylate recherché

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 127,5 g de Tergitol 24L-60N (un alcool alkyl-polyoxyalkylénique ayant une masse moléculaire de 510 et disponible dans le commerce auprès de Union Carbide), 750 ml d'eau, 31 g de bicarbonate de sodium et 20 g du composé préparé en b) ci-dessus. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 525 ml de solution A au mélange réactionnel agité. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant, puis on le filtre, pour récupérer le catalyseur qui peut être réutilisé sans réactivation. On acidifie ensuite à un pH compris entre 2 et 3 le filtrat résultant, à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite le mélange réactionnel acide jusqu'au point de trouble et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

#### Procédé B (utilisation d'un oxydant gazeux)

On munit un réacteur de 1 000 ml d'un agitateur placé au-dessus, d'un thermomètre, d'une électrode de pH et d'un dispositif de dispersion de chlore pour addition au-dessous de la surface. L'électrode de pH est reliée à un pH-mètre ACUMET pour le contrôle automatique du pH et l'ajustement de celui-ci à une valeur préétablie de 8,6, par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50 %. On introduit dans le réacteur 600 ml d'eau distillée, 3,14 g de Tempo et 22 g de

bicarbonate de sodium. Sous agitation, on dissout 255 g de Tergitol 24L-60N dans la solution aqueuse et on ajuste le pH de la solution résultante à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium. On fait ensuite barboter pendant 3 heures dans le mélange réactionnel agité un courant lent mais continu de chlore, tout en maintenant la température à 25°C. On fait ensuite cesser la circulation de chlore et on agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant. On débranche ensuite le distributeur automatique ACUMET, tout en faisant barboter dans le mélange réactionnel un courant de chlore, pour abaisser le pH à 2. On chauffe ensuite le mélange réactionnel acide jusqu'à son point de trouble et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux incolore à brun pâle.

#### EXEMPLE 6

Préparation d'un polymère séquencé polyoxyalkylène-carboxylate de formule IV ( $p + p'$  est environ 8 et  $m$  est environ 22)

Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide et d'un N-oxyde cyclique contenant plusieurs radicaux N-oxyde, en tant que catalyseur)

##### a) Préparation du N-oxyde de polyvinylbenzyl-4-0-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Dans un ballon à trois tubulures séché à la flamme, muni d'une entrée-sortie d'azote et d'un barreau d'agitation aimanté, on introduit 5 g de N-oxyde de 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 200 ml de diméthylformamide anhydre. On ajoute par portions, et sous un courant d'azote, 2 g d'hydruure de sodium au mélange et on agite le mélange résultant pendant 45 minutes à la température ambiante. On y ajoute ensuite par portions 10 g de poly(chlorure de vinylbenzyle) et on agite le mélange résultant pendant 10 heures à la température ambiante. On verse ensuite le mélange réactionnel dans 1 litre d'eau glacée et on isole par filtration

le précipité rose résultant, puis on le sèche sous vide pendant une nuit, pour obtenir le composé recherché.

#### Préparation du carboxylate recherché

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 120 g de Pluronic L-42 (un polymère séquencé polyoxyalkylène-polyoxyalkylène ayant une masse moléculaire de 1 630 et disponible dans le commerce auprès de BASF), 12,5 g de bicarbonate de sodium et 10 g du composé préparé en a) ci-dessus. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 310 ml de solution A au mélange réactionnel agité. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant, puis on le filtre, pour récupérer le catalyseur qui peut être réutilisé sans réactivation. On acidifie ensuite le filtrat résultant à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite au point de trouble le mélange réactionnel acide et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

#### Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 0,92 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 120 g de Pluronic L-42 dans la solution aqueuse et on ajuste à 8,6 le pH de la solution résultante par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions, à intervalles de 30 minutes, en l'espace de 3 heures, 125,33 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) au mélange agité, et on ajuste le pH à 8,6, si nécessaire, par addition de bicarbonate de sodium, chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant, et on l'acidifie à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite jusqu'au point de trouble le mélange réactionnel acide et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

**EXEMPLE 7**

Préparation d'un alkylamidopolyoxyalkylène-carboxylate de formule V ( $R_3$  est le reste d'un mélange d'alcools à chaînes droites en  $C_{10}-C_{12}$ ;  $R_4$  est un fragment  $-(C_2H_4O)_{p-1}-CH_2COO^-Y^+$ ; m est 0 et la somme des indices p est 7)

**Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)**

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 100 g d'Alkamidox C-5 (un alkylamidopolyoxyalkylène ayant une masse moléculaire de 521 et disponible dans le commerce auprès de Alkaril Chemical), 12,5 g de bicarbonate de sodium et 2,4 g de Tempo. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 804 ml de solution A au mélange réactionnel agité. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant et on l'acidifie à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite jusqu'au point de trouble le mélange réactionnel acide et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

**Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)**

Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 2,4 g de Tempo. Sous agitation, on dissout dans la solution aqueuse 100 g d'Alkamidox C-5 et on ajuste le pH de la solution résultante à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions au mélange agité, à intervalles de 30 minutes en l'espace de 3 heures, 327 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) et, si nécessaire, on ajuste le pH à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant et on l'acidifie à un pH compris entre 2 et 3 à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite jusqu'au point de trouble le mélange réactionnel acide et on sépare la phase supérieure

organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

#### EXEMPLE 8

Préparation d'un alkylpolyglucoside-carboxylate de formule VIB ( $R_5$  est en  $C_{10}-C_{13}$  et  $z$  est 0,6)

##### Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 100 g de APG-625 (un alkylpolyglucoside ayant une masse moléculaire de 429 et disponible dans le commerce auprès de Henkel Corporation, sous forme d'une dispersion à 50 % dans de l'eau), 30 g de bicarbonate de sodium et 1,46 g de Tempo. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 490 ml de solution A au mélange réactionnel agité. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant, à la suite de quoi on le concentre par nanofiltration, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide visqueux.

##### Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 1,46 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 200 g de APG-625 dans la solution aqueuse et on ajuste à 8,6 le pH de la solution résultante par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions, à intervalles de 30 minutes, en l'espace de 3 heures, 200 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) au mélange agité et, si nécessaire, on ajuste le pH à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium, chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant, à la suite de quoi on le concentre par nanofiltration, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide visqueux.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un carboxylate choisi parmi des carboxylates de polyoxyalkylène-siloxanes, polyoxyalkylène-amines, alkylpolyoxyalkylènes, polymères séquencés polyoxyalkylène, alkylamide-polyoxyalkylènes et alkylpolyglucosides, comprenant la mise en réaction de 1 mole d'un composé contenant un groupe hydroxy primaire, choisi parmi des polyoxyalkylène-siloxanes, polyoxyalkylène-amines, alkylpolyoxyalkylènes, polymères séquencés polyoxyalkylène, alkylamide-polyoxyalkylènes et alkylpolyglucosides, avec au moins une quantité équimolaire d'un oxydant halogéné organique ou minéral, en présence d'une base faible et d'une quantité catalytique d'un N-oxyde à empêchement stérique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxydant est choisi parmi des hypochlorites de métaux alcalins, des bromites de métaux alcalins, le chlore gazeux, l'acide trichloroisocyanurique et le Nylon-66 chloré.

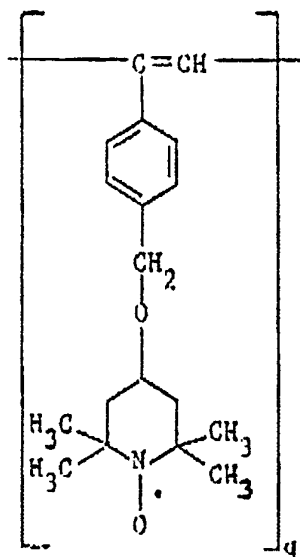
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxydant est présent en une quantité allant de 1 à 10 moles par rapport au composé contenant un groupe hydroxy primaire.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la base faible est un bicarbonate de métal alcalin.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le N-oxyde à empêchement stérique est choisi parmi des N-oxydes cycliques contenant un radical N-oxyde, des N-oxydes cycliques contenant deux radicaux N-oxyde, des N-oxydes cycliques contenant plus de deux radicaux N-oxyde, et des N-oxydes acycliques.

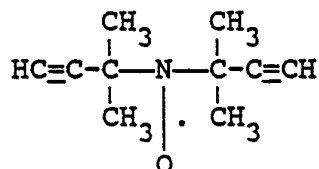
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le N-oxyde cyclique est le N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ou le bis-4,4'-(N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine)oxamide.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le N-oxyde cyclique contenant plus de deux radicaux N-oxyde est un composé de formule



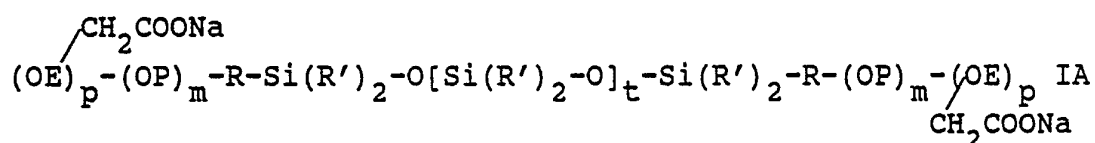
dans laquelle q est un nombre entier allant de 5 à 5 000.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le N-oxyde acyclique est un composé de formule



9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 5 à 8, caractérisé en ce que le N-oxyde à empêchement stérique est utilisé en une quantité allant de 0,001 à 1 équivalent molaire du composé contenant un groupe hydroxy primaire.

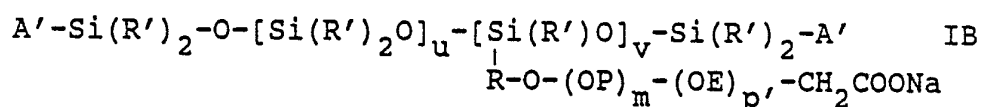
10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyoxyalkylène-siloxane-carboxylate est un composé de formule IA ou IB:



dans laquelle



chaque radical R est indépendamment un groupe alkylène en  $C_1-C_{20}$ ;  
 chaque radical R' est indépendamment un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , aryle ou benzyle;  
 chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100;  
 t est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 1 000; et  
 chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 1 à 100.

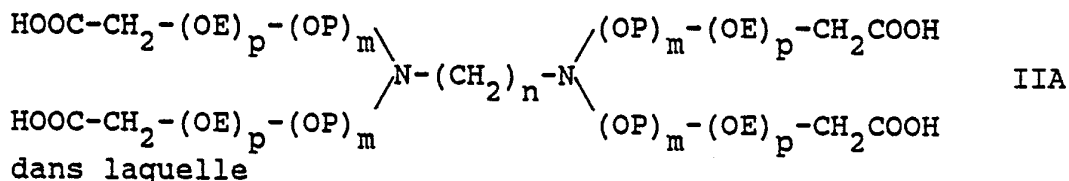


dans laquelle

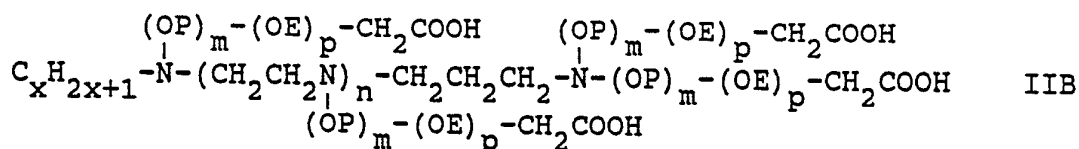
R est un groupe alkylène en  $C_1-C_{20}$ ;  
 chaque radical R' est indépendamment un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , aryle ou benzyle;  
 m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100.  
 p' est un nombre entier allant de 1 à 200,  
 chaque radical A' a indépendamment la même signification que R' défini plus haut ou est un groupe  $-RO-(OP)_m-(OE)_p-CH_2COONa$   
 dans lequel R, m et p' sont tels que définis plus haut;  
 et la somme u + v est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 1 000;

formules IA et IB dans lesquelles  
 chaque OE est le groupe  $-C_2H_4O-$  et  
 chaque OP est le groupe  $-C_3H_6O-$ .

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyoxyalkylène-amine-carboxylate est un composé de formules IIA à IIF:

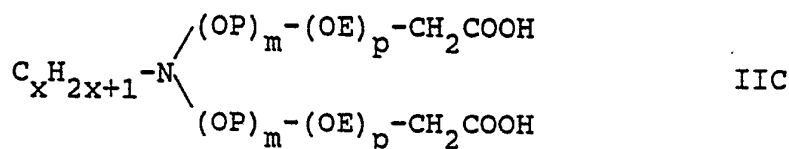


chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;  
 n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;  
 et chaque indice p est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100;



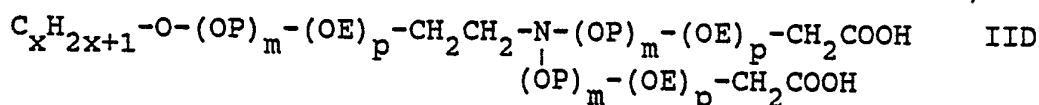
dans laquelle

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30;  
 n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;  
 chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 30;  
 et x est un nombre entier allant de 5 à 24;



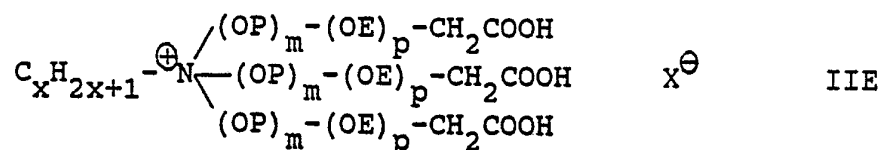
dans laquelle

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;  
 chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 40;  
 et x est un nombre entier allant de 6 à 24;



dans laquelle

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 20;  
 chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 40;  
 et x est un nombre entier allant de 6 à 20;



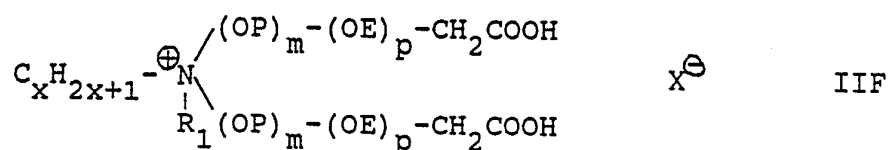
dans laquelle

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 20;

x est un nombre entier allant de 6 à 20;

et  $X^{\ominus}$  est un anion;



dans laquelle

$\text{R}_1$  est le groupe méthyle, éthyle ou benzyle;

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 20;

x est un nombre entier allant de 6 à 20;

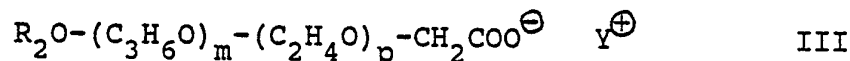
et  $X^{\ominus}$  est un anion;

formules IIA à IIF dans lesquelles

chaque OE est un groupe  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$  et

chaque OP est un groupe  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ .

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alkylpolyoxyalkylène-carboxylate est un composé de formule III:



dans laquelle

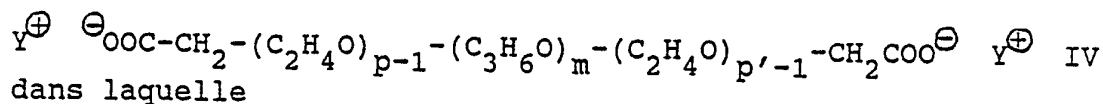
$\text{R}_2$  est un groupe alkyle ou alcényle en  $\text{C}_4-\text{C}_{22}$  à chaîne droite ou ramifiée, ou un groupe alkylphényle en  $\text{C}_7-\text{C}_{22}$ , ou un mélange de ceux-ci;

m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

p est un nombre entier allant de 1 à 50; et

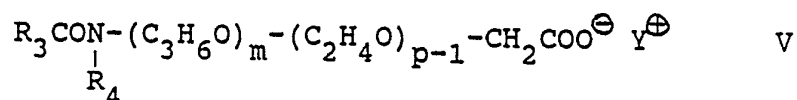
$Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère séquencé polyoxyalkylène-carboxylate est un composé de formule IV



la somme  $p+p'$  est un nombre entier allant de 1 à 400;  
 $m$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 200;  
 et chaque  $Y^{\oplus}$  est indépendamment un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alkylamide-polyoxyalkylène-carboxylate est un composé de formule V



dans laquelle

$R_3$  est un groupe alkyle ou alcényle en  $C_4-C_{30}$  à chaîne droite ou ramifiée, ou un mélange de ceux-ci;

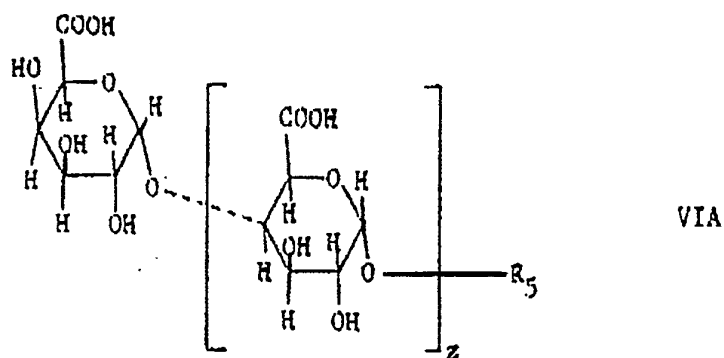
$R_4$  est H ou un fragment  $-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_p-CH_2COO^{\ominus} Y^{\oplus}$

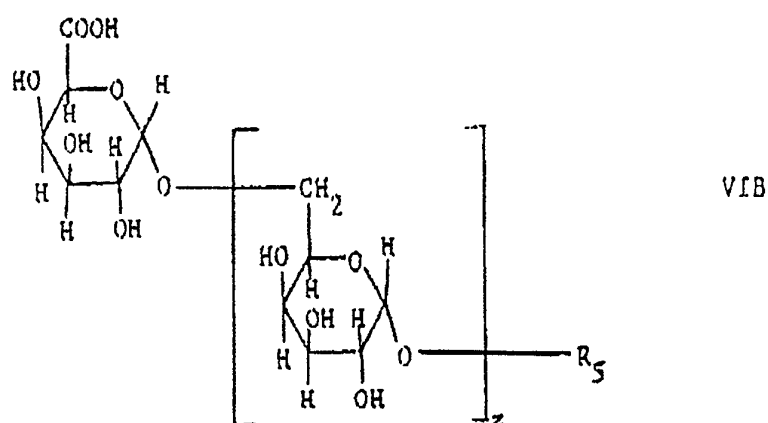
$m$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

$p$  est un nombre entier allant de 1 à 50; et

$Y^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alkylpolyglucoside-carboxylate est un composé de formule VIA ou VIB:





formules dans lesquelles

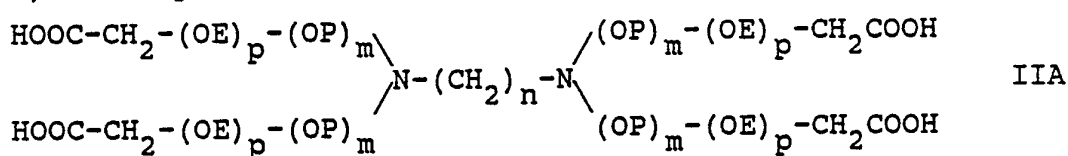
$R_5$  est un groupe n-alkyle en  $C_1-C_{25}$ ; et

z est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en réaction du composé contenant un groupe hydroxy primaire avec de 1 à 10 moles d'un hypochlorite de métal alcalin, en présence d'un bicarbonate de métal alcalin et de 0,001 à 1 mole d'un N-oxyde à empêchement stérique, à une température dans la plage allant de -10 à +50°C.

17. Polyoxyalkylène-amine-carboxylate, choisi parmi:

a) un composé de formule IIA:



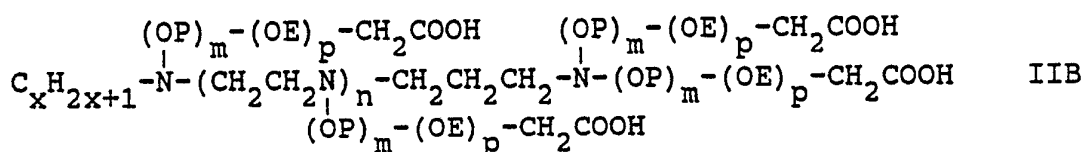
dans lequel

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

et chaque indice  $p$  est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100;

b) un composé de formule IIB:



dans lequel

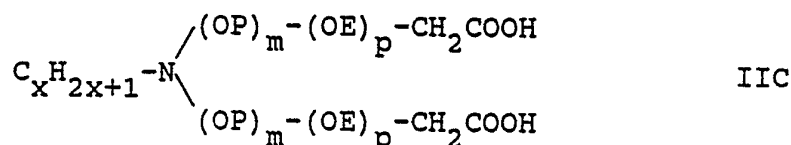
chaque indice  $m$  est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30;

$n$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

chaque indice  $p$  est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 30;

et  $x$  est un nombre entier allant de 5 à 24;

c) un composé de formule IIC:



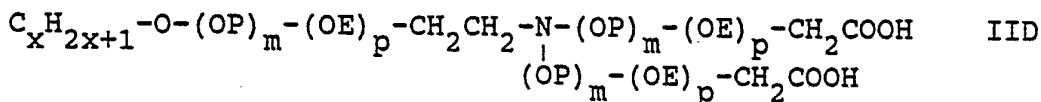
dans lequel

chaque indice  $m$  est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

chaque indice  $p$  est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 40;

et  $x$  est un nombre entier allant de 6 à 24;

d) un composé de formule IID:



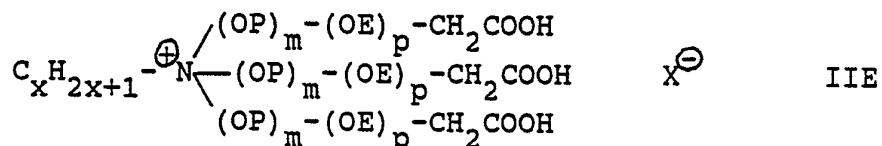
dans lequel

chaque indice  $m$  est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 20;

chaque indice  $p$  est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 40;

et  $x$  est un nombre entier allant de 6 à 20;

e) un composé de formule IIE:



dans lequel

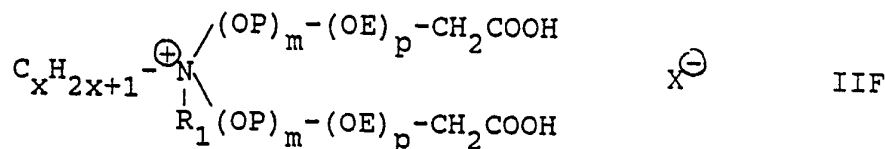
chaque indice  $m$  est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

chaque indice  $p$  est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 20;

$x$  est un nombre entier allant de 6 à 20;

et  $X^{\ominus}$  est un anion; et

f) un composé de formule IIF:



dans lequel

$\text{R}_1$  est le groupe méthyle, éthyle ou benzyle;

chaque indice  $m$  est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

chaque indice  $p$  est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 20;

$x$  est un nombre entier allant de 6 à 20;

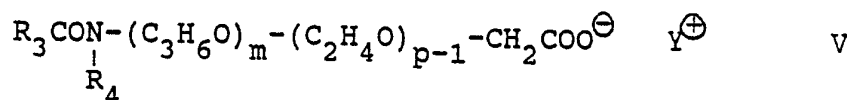
et  $X^{\ominus}$  est un anion;

formules IIA à IIF dans lesquelles

chaque OE est un groupe  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$  et

chaque OP est un groupe  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ .

18. Alkylamide-polyoxyalkylène-carboxylate de formule V:



dans laquelle

$\text{R}_3$  est un groupe alkyle ou alcényle en  $\text{C}_4-\text{C}_{30}$  à chaîne droite ou ramifiée, ou un mélange de ceux-ci;

$\text{R}_4$  est H ou un fragment  $-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p-\text{CH}_2\text{COO}^{\ominus} \quad \text{Y}^{\oplus}$

$m$  est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

$p$  est un nombre entier allant de 1 à 50; et

$\text{Y}^{\oplus}$  est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

19. Procédé pour la préparation de carboxylates selon la revendication 1, pratiquement comme décrit précédemment à l'aide de l'un quelconque des exemples 1 à 8.

20. Composé selon la revendication 17 ou 18, pratiquement comme décrit précédemment à propos de l'un quelconque des exemples 2, 3, 4 et 7.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE

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

Numero de la demande  
nationale

BO 3615  
BE 9200280

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
D,A	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol.52, 1987, EASTON US pages 2559 - 2562 P. L. ANELLI ET AL. 'Fast and Selective Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes or to Carboxylic Acids and of Secondary Alcohols to Ketones Mediated by Oxoammonium Salts under Two-Phase Conditions' * en entier * ---	1-6,8,9	C08G77/38 C08G65/32
A	EP-A-0 412 378 (KURARAY) * exemple 1 * ---	1-6	
A	US-A-4 978 785 (J. R. SANDERSON ET AL.) * revendication 1 * -----	1,13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 Janvier 1994		Hoepfner, W	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ***** & : membre de la même famille, document correspondant	



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

**BO 3615  
BE 9200280**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

**26-01-1994**

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0412378	13-02-91	JP-A- 3058956	14-03-91
		US-A- 5118833	02-06-92
US-A-4978785	18-12-90	EP-A- 0432913	19-06-91
		JP-A- 3181436	07-08-91