

(19)



Octrooiraad
Nederland

(11)

Publikatienummer: **9200556**

(12) A TERINZAGELEGGING

(21)

Aanvraagnummer: **9200556**

(22)

Indieningsdatum: **26.03.92**

(51)

Int.Cl.⁵:

**C07B 41/08, C07C 213/08,
C07C 217/08, C07C 231/12,
C07C 233/17, C08G 85/00
//C07D 211/94, C08F 8/30,
C08F 12/26**

(30)

Voorrang:
26.03.91 US 675220

(43)

Ter inzage gelegd:
16.10.92 I.E. 92/20

(71)

Aanvrager(s):
Sandoz A.G. te Bazel, Zwitserland

(72)

Uitvinder(s):
**Robert Valentino Casciano te Charlotte, North
Carolina, Ver. St. v. Am. Parfait Jean-Marie Likibi
te Charlotte, North Carolina, Ver. St. v. Am.
Gregory Lane McCraw te Charlotte, North
Carolina, Ver. St. v. Am.**

(74)

Gemachtigde:
**Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage**

(54)

Werkwijze voor het bereiden van polyoxyalkyleen- of alkylpolyglycoside-carboxylaten

(57)

Werkwijze voor het bereiden van carboxylaten van polyoxyalkyleen-siloxanen en -aminen, alkylpolyoxyalkylenen, polyoxyalkyleenblokpolymeren, alkylamidepolyoxyalkylenen en alkylpolyglucosiden omvattende het onderwerpen van een primaire hydroxylgroep bevattende polyoxyalkyleenverbinding of alkylpolyglucoside aan milde oxydatie. De uitvinding heeft eveneens betrekking op de nieuwe polyoxyalkyleenamine en alkylamide-polyoxyalkyleencarboxylaten die volgens de werkwijze zijn bereid.

NL A 9200556

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN VAN POLYOXYALKYLEEN- OF ALKYL-
POLYGLYCOSIDE-CARBOXYLATEN

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een verbeterde werkwijze voor het bereiden van carboxylaten van polyoxyalkyleensiloxanen en -aminen, alkylpolyoxyalkylenen, polyoxyalkyleenblokpolymeren, alkylamidepolyoxyalkylenen en
5 alkylpolyglucosiden die omvat het onderwerpen van een primaire hydroxylgroep-bevattend polyoxyalkyleensiloxaan of amine, alkylpolyoxyalkyleen, polyoxyalkyleenblokpolymeer, alkylamidepolyoxyalkyleen of alkylpolyglucoside aan milde oxydatie. De uitvinding heeft eveneens betrekking op
10 bepaalde carboxylaten die volgens de verbeterde werkwijze, als nieuwe verbindingen zijn bereid.

Achtergrond van de uitvinding

Gedurende de laatste vijftig jaren zijn talrijke polyoxyalkyleen-bevattende oppervlakteactieve middelen en
15 specialiteitschemicaliën ontwikkeld voor commerciële toepassing (zie bijv. Shick, M.J., Nonionic Surfactants, 1967, Marcel Dekker). Deze materialen bezitten in het algemeen een ruime toepasbaarheid als emulgatoren, dispergeermiddelen, smeermiddelen, wasactieve middelen, anti-
20 statische middelen, middelen die het oplossen bevorderen of verdikkingsmiddelen, bij industrieën, zoals cosmetische-lichaamsverzorging, huishoudproducten, textiel, papier, bekledingen en terugwinning van toegepaste middelen.

Meer in het bijzonder nemen silicoon-bevattende
25 oppervlakteactieve middelen een groter belang in in de cosmetische industrie. De hoofdklasse van deze verbindingen wordt gevormd door een polydimethylsiloxaanskelet waarop via een hydrosilyleringsreactie polyethers zijn geënt. De andere klasse wordt gevormd door een ABA-blokcopolymeer van
30 polyoxyalkyleen (A) en polydimethylsiloxaan (B).

Polyoxyalkyleenaminen zijn van groot belang bij de emulsiepolymerisatie-industrie en met vezel verbandhoudende industrieën waar bestrijding van de statische electriciteit belangrijk is. Hun polyoxyalkyleentakken zijn samengesteld
5 uit ethyleenoxydepolymeren of blokcopolymeren van propyleenoxyde en ethyleenoxyde.

Bovendien zijn alkylpolyoxyalkylenen, polyoxyalkyleenblokpolymeren, alkylamidepolyoxyalkylenen en alkylpolyglucosiden van groot belang bij de wasmiddelindustrie.

10 Het is mogelijk alle hiervoor genoemde Verbindingen om te zetten in de overeenkomstige gecarboxyleerde derivaten. Echter alleen de alkyl- en aryl-polyoxyalkyleencarboxylaten zijn commercieel benut (via de ethersynthese van Williamson). Een aantal researchonderzoekingen zijn
15 gericht geweest op het ontwikkelen van een eenvoudige en toch selectieve werkwijze voor het bereiden van carboxylaten van polyoxyalkyleen-siloxanen en -aminen, alkylpolyoxyalkylenen, polyoxyalkyleenblokpolymeren, alkylamidepolyoxyalkylenen en alkylpolyglucosiden, zonder opmerkelijk
20 succes.

Beschrijving van de stand der techniek

In J. Org. Chem., vol. 52, blz. 2559-2562 (1987) is een tweefasenwerkwijze (water/oplosmiddel) voor het oxyderen van primaire alcoholen tot aldehyden of carbonzuren onder toepassing van oxoammoniumzouten beschreven.
25 Afgezien van het feit dat bij deze werkwijze gebruik gemaakt wordt van een fasenoverdrachtskatalysator, levert het gebruik van een oplosmiddel, met name methyleenchloride, moeilijkheden vanuit het oogpunt van de productie op.

30 In USP 4.658.049 zijn bepaalde carboxylgroep bevattende, siloxaanverbindingen met een uitstekende stabiliteit tegen warmte beschreven, welke verbindingen bruikbaar zijn als emulgeermiddelen en middelen voor het modificeren van oppervlakken van anorganische materialen.
35 De eindproducten worden verkregen door een speciale ester-verbinding en een speciale siloxaanverbinding bloot te

stellen aan hydrosilylering en de verkregen ester te hydrolyseren.

In USP 3.560.544 zijn bepaalde polyoxyalkyleensiloxaanpolymeren waarvan de eindgroepen geblokkeerd zijn door triorganosiloxygroepen beschreven die bruikbaar zijn als bevochtigende middelen, wasactieve middelen en emulgeermiddelen. De eindproducten worden bereid door een bepaalde organosiliciumverbinding toe te voegen aan een cyclisch anhydride van een alifatisch carbonzuur, het mengsel te verhitten en het gewenste eindproduct te winnen.

Hoewel in elk van de hiervoor genoemde literatuurplaatsen een geschikte werkwijze voor het bereiden van de gewenste eindproducten is beschreven, bestaat er nog een zeer grote behoefte aan een eenvoudige en toch selectieve werkwijze voor het bereiden van carboxylaten van polyoxyalkyleen-siloxanen en -aminen, alkylpolyoxyalkylenen, polyoxyalkyleenblokpolymeren, alkylamidopolyoxyalkylenen en alkylpolyglucociden. Daarom is het een doel van de onderhavige uitvinding een verbeterde werkwijze voor het bereiden van deze carboxylaten te verschaffen welke eenvoudig en toch selectief en zeer aantrekkelijk vanuit commercieel standpunt is.

Beschrijving van de uitvinding

Het verwezenlijken van de hiervoor genoemde doelstelling is mogelijk gemaakt door de onderhavige uitvinding welke reactie van een mol van een primaire hydroxylgroep-bevattend polyoxyalkyleen-siloxaan of -amine, alkylpolyoxyalkyleen, polyoxyalkyleenblokpolymeer, alkylamidopolyoxyalkyleen of alkylpolyglucoside met tenminste een equimolaire hoeveelheid van een anorganisch of organisch halogeen-bevattend oxydatiemiddel, in aanwezigheid van een zwakke base en een katalytische hoeveelheid van een nitroxyde, ter bereiding van de overeenkomstige carboxylaten, met zich meebrengt.

Er wordt op gewezen dat in deze beschrijving elk symbool dat tweemaal of meer dan tweemaal in dezelfde formule voorkomt onafhankelijk van elkaar is gedefinieerd.

Elke alkyl- of alkyleengroep kan een rechte of vertakte keten hebben, tenzij anders is aangegeven.

In de hierna gegeven formules duidt elk symbool EO op een ethyleenoxy-eenheid en elke PO op een propyleenoxy-
5 eenheid.

Onder geschikte polyoxyalkyleensiloxaancarboxylaten die volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding kunnen worden bereid vallen de verbindingen met formule IA, waarin

10 elke R, onafhankelijk van elkaar, een alkyleengroep met 1-20 koolstofatomen voorstelt,

elke R', onafhankelijk van elkaar, een alkylgroep met 1-20 koolstofatomen, arylgroep of benzylgroep weergeeft,

15 elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel getal van 1 tot 100 is,

t = 0 of een geheel getal van 1 tot 1000, en

elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal van 1-100 is.

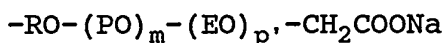
20 Bij de hiervoor gegeven formule zijn aanbevolen verbindingen die verbindingen waarin elke R een alkyleengroep met 3-10 koolstofatomen voorstelt, elke R' een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen of benzylgroep weergeeft, elke m = 1-10 en t = 0 of een geheel getal van 1-30. De
25 meer aanbevolen verbindingen met de hiervoor gegeven formule zijn die waarin elke R een alkyleengroep met 3-6 koolstofatomen voorstelt, elke R' een alkylgroep met 1-4 koolstofatomen weergeeft, elke m = 0 of het gehele getal 1 of 2 en t een geheel getal van 1-8 is.

30 Andere geschikte polyoxyalkyleensiloxaancarboxylaten zijn de verbindingen met formule IB, waarin

R, elke R' en m de hiervoor gedefinieerde betekenissen met betrekking tot de verbindingen met formule IA heeft,

35 p' een geheel getal 1 tot 200 is,

elke A' dezelfde betekenis als R', zoals hiervoor gedefinieerd, heeft of een



groep is, waarin R, m en p' de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben en

u+v is 0 of een geheel getal van 1 tot 1000.

- 5 Van de verbindingen met formule IB zijn verbindingen die de voorkeur hebben die waarin R een alkyleengroep met 3-10 koolstofatomen voorstelt, elke R' een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen of benzyl weergeeft, m = 1 tot 10, p' = 1-150, elke A' een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen
10 voorstelt en u+v is 0 of een geheel getal van 1 tot 600. De meer aanbevolen verbindingen met formule IB zijn die waarin R een alkyleengroep met 3-6 koolstofatomen voorstelt, elke R' een alkylgroep met 1-4 koolstofatomen weergeeft, m = 0 of het gehele getal 1 of 2, p' is 1-100, elke A' een
15 alkylgroep met 1-4 koolstofatomen voorstelt en u+v een geheel getal van 10 tot 300 is.

- Onder geschikte polyoxyalkyleenaminecarboxylaten die volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding kunnen worden bereid vallen de verbindingen met formule
20 IIA, waarin

elke m = 0 of een geheel getal van 1 tot 50,
n = 0 of een geheel getal van 1-10 en
elke p is 0 of een geheel getal van 1 tot 100.

- Van de verbindingen met formule IIA zijn aanbevo-
25 len verbindingen die verbindingen waarin elke m is 0 of een geheel getal van 1-30, n een geheel getal van 2-6 is en elke p is 0 of een geheel getal van 1-80. De meer aanbevolen verbindingen met formule IIA zijn die waarin elke m een geheel getal van 1-25 is, n een geheel getal van 2-4 is en
30 elke p een geheel getal 1 tot 60 is.

- Andere geschikte polyoxyalkyleenaminecarboxylaten zijn de verbindingen met formule IIB, waarin

- elke m = 0 of een geheel getal van 1-30,
n = 0 of een geheel getal van 1-10,
35 elke p is een geheel getal van 3-30 en
x is een geheel getal van 5 tot 24.

Van de verbindingen met formule IIB zijn aanbevo-

len verbindingen die waarin elke m is 0 of een geheel getal van 1 tot 10, n is 0 of een geheel getal van 1 tot 6, elke p een geheel getal van 3 tot 10 is en x een geheel getal van 10 tot 20 is. De meer aanbevolen verbindingen met
5 formule IIB zijn die waarin elke $m = 0$ of de som van de m 's is een geheel getal van 15 tot 25, $n = 0$ of een geheel getal 1 of 2, de som van de p 's is een geheel getal van 10 tot 20 en x is een geheel getal van 12 tot 18.

Weer andere geschikte polyoxyalkyleenaminecarboxy-
10 laten zijn de verbindingen met formule IIC, waarin
elke m is 0 of een geheel getal van 1 tot 10,
elke p is een geheel getal van 3 tot 40, en
 x is een geheel getal van 6 tot 24.

Van de verbindingen met formule IIC zijn aanbevo-
15 len verbindingen die waarin elke m is 0 of een geheel getal van 1 tot 10, elke p een geheel getal van 3 tot 20 is en x een geheel getal van 6 tot 18 is. De meer aanbevolen verbindingen met formule IIC zijn die waarin elke m is 0 of een geheel getal 1 of 2, de som van de p 's een geheel getal
20 van 8 tot 20 is en x een geheel getal 12 tot 18 voorstelt.

Weer andere geschikte polyoxyalkyleenaminecarboxy-
laten zijn de verbindingen met formule IID, waarin
elke m is 0 of een geheel getal van 1 tot 20,
elke p een geheel getal van 3 tot 40 is en
25 x een geheel getal van 6 tot 20 is.

Van de verbindingen met formule IID zijn aanbevo-
len verbindingen die verbindingen waarin elke m is 0 of een
geheel getal van 1 tot 10, elke p een geheel getal van 3
tot 20 is en x een geheel getal van 10 tot 18 voorstelt. De
30 meer aanbevolen verbindingen met formule IID zijn die
waarin elke m is 0 of een geheel getal 1 of 2, elke p een
geheel getal 4 tot 10 is en x een geheel getal van 10-14
bedraagt.

Verdere geschikte polyoxyalkyleenaminecarboxylaten
35 zijn de verbindingen met formule IIE, waarin
elke m is 0 of een geheel getal van 1 tot 40,
elke p een geheel getal van 3 tot 20 is,

x een geheel getal van 6 tot 20 voorstelt, en
X $\ominus$ een anion weergeeft.

Van de verbindingen met formule IIE zijn aanbevo-
len verbindingen die verbindingen waarin elke m is 0 of een
5 geheel getal van 1 tot 20, elke p een geheel getal van 3
tot 10 is, x een geheel getal van 10 tot 18 voorstelt en X $\ominus$
een halogenide, alkylsulfaat met 1-3 koolstofatomen of
fosfaatanion voorstelt. De meer aanbevolen verbindingen met
formule IIE zijn die waarin elke m is 0, de som van de p's
10 10 bedraagt, x een geheel getal 16 tot 18 is en X $\ominus$ een
fosfaatanion voorstelt.

Nog weer andere geschikte polyoxyalkyleenaminecar-
boxylaten zijn de verbindingen met formule IIF, waarin
R₁ de methyl-, ethyl- of benzylgroep voorstelt,
15 elke m is 0 of een geheel getal van 1-40,
elke p een geheel getal van 3 tot 20 weergeeft,
x een geheel getal van 6 tot 20 is en
X $\ominus$ een anion voorstelt.

Van de verbindingen met formule IIF zijn aanbevo-
20 len verbindingen die verbindingen waarin R₁ de methyl- of
ethylgroep voorstelt, elke m is 0 of een geheel getal van 1
tot 10, elke p een geheel getal van 3 tot 10 is, x een
geheel getal van 10 tot 18 voorstelt en X $\ominus$ een halogenide,
alkylsulfaat met 1-3 koolstofatomen of fosfaatanion weer-
25 geeft. De meer aanbevolen verbindingen met formule IIF zijn
die waarin R₁ de methylgroep voorstelt, elke m is 0, de som
van de p' 13 bedraagt, x een geheel getal van 12 tot 14 is
en X $\ominus$ een chlorideanion weergeeft.

Geschikte alkylpolyoxyalkyleencarboxylaten die
30 volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding kunnen
worden bereid, zijn de verbindingen met formule III, waarin
R₂ een alkylgroep met rechte of vertakte keten en
4-22 koolstofatomen of een alkenyl- of C₇-C₂₂ alkylfenyl-
groep, of een mengsel daarvan, voorstelt,
35 m is 0 of een geheel getal van 1 tot 50,
p een geheel getal van 1 tot 50 is en
Y $\ominus$ een waterstofatoom of een alkalimetaalkation

voorstelt.

In de hiervoor vermelde formules zijn aanbevolen
verbindingen die verbindingen waarin R_2 een alkylgroep met
rechte of vertakte keten en 4-18 koolstofatomen, een
5 alkenylgroep of een C_7 - C_{18} alkylfenylgroep, of een mengsel
daarvan, voorstelt, m is 0 of een geheel getal van 1 tot
20, p een geheel getal van 1 tot 20 is en $Y\oplus$ een waterstof-
, natrium-, kalium- of lithiatoom voorstelt. De meer
aanbevolen verbindingen met de hiervoor vermelde formule
10 zijn die waarin R_2 een alkylgroep met rechte of vertakte
keten, alkenylgroep of alkylfenylgroep met 10-18 koolstof-
atomen, of een mengsel daarvan, voorstelt, $m = 0$ of een
geheel getal van 1-10, p een geheel getal van 1-10 is en $Y\oplus$
een waterstof-, natrium- of lithiatoom voorstelt.

15 Geschikte polyoxyalkyleenblokpolymeercarboxylaten
die volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding
kunnen worden bereid zijn de verbindingen met formule IV,
waarin $p+p'$ een geheel getal van 1-400 is,

$m = 0$ of een geheel getal van 1 tot 200 en
20 elke $Y\oplus$ waterstof of een alkalimetaalkation
voorstelt.

In de hiervoor vermelde formule zijn aanbevolen
verbindingen die verbindingen waarin $p + p'$ een geheel
getal van 1-200 is, m een geheel getal van 2-100 is en elke
25 $Y\oplus$ waterstof, natrium of lithium weergeeft. De meer aanbe-
volen verbindingen met de hiervoor vermelde formule zijn
die waarin $p + p'$ een geheel getal van 2-10 is, m een
geheel getal van 10 tot 30 is en elke $Y\oplus$ waterstof of
natrium weergeeft.

30 Geschikte alkylamidepolyoxyalkyleencarboxylaten
die volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding
kunnen worden bereid zijn verbindingen met formule V,
waarin

R_3 een alkylgroep met rechte of vertakte keten en
35 4-30 koolstofatomen of een alkenylgroep, of een mengsel
daarvan, voorstelt, R_4 een waterstofatoom of een

$-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_p-CH_2COO\oplus$ $Y\oplus$ groep is,

$m = 0$ of een geheel getal van 1-50,
 p een geheel getal van 1 tot 50 is, en
 $Y\oplus$ waterstof of een alkalimetaalkation voorstelt.

In de hiervoor vermelde formule zijn aanbevolen
5 verbindingen die verbindingen waarin R_3 een rechte of
vertakte alkylgroep met 4-18 koolstofatomen of alkenyl-
groep, of een mengsel daarvan, weergeeft, R_4 een waterstof-
atoom of een

$-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_{p-1}-CH_2COO\oplus$ $Y\oplus$ groep voorstelt,
10 $m = 0$ of een geheel getal van 1-10,
 p een geheel getal van 1-20 is en
 $Y\oplus$ waterstof, natrium of lithium is. De meer
aanbevolen verbindingen met de hiervoor vermelde formule
zijn die waarin R_3 een alkylgroep met rechte of vertakte
15 keten en 10-14 koolstofatomen of alkenylgroep, of een
mengsel daarvan voorstelt, R_4 een

$-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_{p-1}-CH_2COO\oplus$ $Y\oplus$ groep weergeeft,
de som van de m 's is 0 of een geheel getal 1 of 2,
de som van de p 's een geheel getal van 4-10 is en $Y\oplus$ water-
20 stof of natrium weergeeft.

Onder geschikte alkylpolyglucosidecarboxylaten die
volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding kunnen
worden bereid vallen de verbindingen met formule VIA,
waarin R_5 een $n-C_1-C_{25}$ alkylgroep voorstelt en $z = 0$ of een
25 geheel getal van 1-100.

Van de verbindingen met formule VIA zijn aanbevo-
len verbindingen die verbindingen waarin R_5 een $n-C_1-C_{14}$
alkylgroep voorstelt, z is 0 of een geheel getal van 1-30.
De meer aanbevolen verbindingen met formule VIA zijn die
30 waarin R_5 is $n-C_1-C_8$ alkyl en z is 0 of een geheel getal
van 1-15.

Andere geschikte alkylpolyglucosidecarboxylaten
zijn de verbindingen met formule VIB, waarin R_5 is $n-C_1-C_{25}$
alkyl en z is 0-100.

35 Van de verbindingen met formule VIB zijn aanbevo-
len verbindingen die verbindingen waarin R_5 is $n-C_4-C_{16}$
alkyl en z is 0-30. De meer aanbevolen verbindingen met

formule VIB zijn die waarin R_5 een $n-C_{10}-C_{13}$ alkylgroep voorstelt en $z = 0-15$.

Volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding worden de hiervoor vermelde carboxylaten bereid door
5 reactie van een primaire hydroxylgroep bevattende polyoxy-alkyleenverbinding of alkylpolyglycoside, bijv. een polyoxyalkyleensiloxaan met formule VII, waarin elke R, elke R', elke m, elke p en t de hiervoor bij de verbindingen met formule IA gedefinieerde betekenissen hebben, of een
10 polyoxyalkyleenamine met formule VIII, waarin elke m, elke p en n de hiervoor in verband met de verbindingen met formule IIA gedefinieerde betekenissen hebben, met 1-10 mol van een anorganisch, halogeen-bevattend, oxydatiemiddel, in aanwezigheid van een zwakke base en een katalytische
15 hoeveelheid van een gehinderde nitroxydeverbinding, ter bereiding van de gewenste carboxylaten.

Wat het oxydatiemiddel betreft kan elk anorganisch of organisch, halogeen-bevattend, oxydatiemiddel bij de werkwijze volgens de uitvinding worden toegepast. Aanbevo-
20 len anorganische, halogeen-bevattende oxydatiemiddelen zijn de alkalimetaal- en aardalkalimetaalhypo-chlorieten en hypobromieten, alkalimetaalbromieten en chloorgas, terwijl aanbevolen organische halogeen-bevattende oxydatiemiddelen trichloorisocyanuurzuur, tribroomisocyanuurzuur, N-gechlo-
25 reerde en N-gebromeerde succinimiden en gechloreerde nylon 66 zijn. Meer aanbevolen anorganische, halogeen-bevattende, oxydatiemiddelen zijn de alkalimetaalhypo-chlorieten en bromieten en chloorgas, terwijl de meer aanbevolen organische, halogeen-bevattende oxydatiemiddelen trichloorisocya-
30 nuurzuur en gechloreerde nylon 66 zijn. Het oxydatiemiddel wordt bij voorkeur toegepast in een hoeveelheid van 2 tot 6 molequivalenten van de primaire hydroxylgroep-bevattende polyoxyalkyleenverbinding of alkylpolyglucoside, vooral in een hoeveelheid van 3 tot 4 molequivalenten van de primaire
35 hydroxylgroep-bevattende polyoxyalkyleenverbinding of alkylpolyglucoside.

Hoewel elke zwakke base bij de werkwijze volgens

de onderhavige uitvinding kan worden toegepast, worden alkalimetaalbicarbonaten aanbevolen, vooral natrium- en kaliumbicarbonaat. De zwakke base wordt in een voldoende hoeveelheid toegepast om de pH van het reactiemengsel
5 tussen 8,0 en 9,0, bij voorkeur tussen 8,5 en 9,0, in te stellen.

Wat de katalysator betreft wordt opgemerkt dat de gehinderde nitroxydeverbinding (eveneens in de literatuur aangeduid als een gehinderde iminoxyl- of N-oxylverbinding)
10 wordt toegepast in een hoeveelheid van 0,001 tot 1 molequivalenten van de primaire hydroxylgroep-bevattende polyoxyalkyleenverbinding of alkylpolyglucoside. Het verdient aanbeveling dat de katalysator wordt toegepast in een hoeveelheid van 0,01-0,10, vooral 0,02 tot 0,04, molequiva-
15 lenten van de primaire hydroxylgroep-bevattende polyoxyalkyleenverbinding of alkylpolyglucoside. De gebruikelijke katalysatoren zijn die welke stabiele nitroxyderadicalen bevatten waarbij geometrische, chemische of sterische factoren de vorming van een nitron, zoals toegelicht onder
20 A van het formuleblad, verhinderen.

De nitroxyfunctie kan een gedeelte van een cyclische of acyclische verbinding, een organische rest of een polymere verbinding zijn. Onder de verbindingen die stabiele nitroxyderadicalen bevatten bevinden zich de
25 gehinderde nitroxyden, die 1, 2 of vele nitroxyde bevattende groepen hebben. Dergelijke verbindingen behoren, doch zijn hiertoe niet beperkt, tot de volgende klassen nitroxyden:

(1) Cyclische nitroxyden die één nitroxyderadiaal
30 bevatten, namelijk 2,2,6,6(cis en trans) tetragesubstitueerde piperidine N-oxyl, bijvoorbeeld 2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxyl, 2,2,5,5 (cis en trans) tetragesubstitueerde pyrrolidine N-oxyl, bijvoorbeeld 2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine N-oxyl, 5,5-dimethyl-2,2-digesubstitueerde
35 pyrrolidine N-oxyl en (cis-trans) 2,5-dimethyl-2,4-digesubstitueerde pyrrolidine-N-oxyl. Andere cyclische nitroxyden die één nitroxyderadiaal bevatten zijn: a) 2,2,6,6-tetrame-

thylpiperidine N-oxylverbindingen die nog een substituent op de 4-plaats bevatten, doch daartoe niet zijn beperkt, bijvoorbeeld 4-aceetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxyl, 4-fenoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxyl en
5 verbindingen met formule IX, waarin W_1 is O, N, S, P of C en Z is een C-, P-, S-, N- of O-bevattende groep, of waarin W_1 en Z tezamen deel uitmaken van een organische rest of een polymeer, en

b) 2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine N-oxylverbindingen die nog een substituent bevatten op de 3-plaats, doch
10 daartoe niet zijn beperkt, bijvoorbeeld 3-carbamoyl-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine N-oxyl, 3-cyaan-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine N-oxyl en verbindingen met formule X, waarin W_1 en Z de hiervoor gedefinieerde betekenissen
15 hebben.

2) Cyclische nitroxyden die twee nitroxyderadicalen bevatten, bijvoorbeeld bis-4,4'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxyl) oxamide; bis-3,3'-(2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine N-oxyl) oxamide; en verbindingen met de formules
20 XI en XII.

3) Cyclische nitroxyden die vele nitro-oxyderadicalen bevatten, bijvoorbeeld verbindingen met de formules XIII en XIV, waarin W_2 een driewaardige groep met één van de formules XV, XVI of XVII voorstelt, waarin het gemerkte
25 atoom gebonden is aan een stikstofbevattende 5- of 6-ring, q een geheel getal van 5 tot 5000, bij voorkeur 10 tot 2000, in het bijzonder 15 tot 500, is.

4) Acyclische nitroxyden met formule XVIII, waarin elk van de substituenten R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} en R_{11} een
30 andere betekenis heeft dan waterstof, dat wil zeggen een alkylgroep, arylgroep enz., bijvoorbeeld di-t-butylamine N-oxyl en de verbinding met formule XIX.

5) Acyclische nitroxyden met formule XX, waarin W_1 en Z de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben.

35 Het zal duidelijk zijn dat hoewel bepaalde groepen weergegeven door de W_1 -Z-groep in de hiervoor vermelde verbindingen instabiel in het reactiemengsel zijn, de

reactie niet ongunstig wordt beïnvloed, aangezien deze gedeelten ver afgelegen zijn van en daardoor geen invloed uitoefenen op het katalytische centrum. Ook andere geschikte katalysatoren kunnen bij de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden toegepast, bijvoorbeeld die vermeld in "Free Nitroxyl Radicals" van E.G. Rozantsev, Plenum Press. New York; London (1970), "Organic Chemistry of Stable Free Radicals" van A.R. Forrester en med., Academic Press London and New York (1968), "Spin Labeling in Pharmacology", J.L. Holtzman, Academic Press (1984) en Chemicals Review, Vol. 78(1), blz. 37-64 (1978). Bovendien kunnen de macrocyclische moleculen beschreven in USP 4.442.250 en USP 4.780.493 worden geoxydeerd tot de overeenkomstige N-oxylderivaten en als katalysatoren bij de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden toegepast. Bovendien wordt er op gewezen dat een mengsel van gehinderde nitroxydeverbindingen als katalysator bij de onderhavige uitvinding kan worden toegepast en dergelijke katalysatormengsels worden geacht binnen het kader van de onderhavige uitvinding te vallen.

De bereiding van de carboxylaten wordt uitgevoerd bij een temperatuur van -10 tot 50°C, bij voorkeur tussen -5 en 40°C, vooral tussen 10 en 30°C.

Wat de reactietijden betreft bepaalt de toevoegsnelheid van het oxydatiemiddel de duur van de reactie. Zo geschiedt het toevoegen van het oxydatiemiddel met een zodanige snelheid dat dit oxydatiemiddel zich niet in het reactiemiddel ophoopt. In het algemeen wordt het oxydatiemiddel toegevoegd gedurende een periode van twee tot drie uur, waarna men het reactiemengsel nog eens 30 tot 60 minuten laat reageren. Daardoor wordt de totale reactietijd tenminste drie uur en ligt bij voorkeur tussen drie en vier uur.

Het zal duidelijk zijn dat de verkregen carboxylaten een verschillende mate van carboxylatie kunnen hebben, afhankelijk van de stoichiometrie van de reactie. Zo kan de verhouding [mol uitgangsmateriaal]/[mol carboxylaat] worden

ingesteld op een van tevoren bepaalde waarde, afhankelijk van de hoeveelheid oxydatiemiddel die wordt toegepast, dat wil zeggen de mate van carboxylatie is een functie van het gehalte aan oxydatiemiddel.

5 De primaire hydroxylgroep-bevattende polyoxyalkyleensiloxanen die voor het bereiden van de carboxylaten met formule IA worden toegepast zijn in de handel verkrijgbaar bij de Genesee Polymers Corporation en bij Petrarch System, terwijl de overeenkomstige siloxanen die ter bereiding van
10 de carboxylaten met formule IB worden aangewend in de handel kunnen worden betrokken van Union Carbide. Verder zijn de primaire hydroxylgroep-bevattende polyoxyalkyleenaminen die worden toegepast ter bereiding van de carboxylaten met formule IIA in de handel verkrijgbaar bij BASF,
15 kunnen de overeenkomstige, toegepaste aminen ter bereiding van de carboxylaten met formule IIB in de handel worden betrokken bij Sandoz Chemicals Corp., zijn de overeenkomstige, toegepaste aminen ter bereiding van de carboxylaten met formule IIC in de handel verkrijgbaar bij Akzo Chemicals.
20 Analooq zijn de overeenkomstige aminen toegepast ter bereiding van de carboxylaten met formules IID, IIE en IIF, de alkylpolyoxyalkyleenalcohlen toegepast ter bereiding van de carboxylaten met formule III, de polyoxyalkyleenblokpolymeren toegepast ter bereiding van de carboxylaten
25 met formule IV, de alkylamidopolyoxyalkylenen gebruikt ter bereiding van de carboxylaten met formule V en de alkylpolyglucosiden toegepast ter bereiding van de carboxylaten met formules VIA en VIB hetzij bekend of kunnen volgens in de literatuur beschreven methoden worden bereid of, indien
30 ze niet bekend zijn, kunnen ze volgens methoden analooq aan die beschreven in de literatuur worden verkregen.

Hoewel vele carboxylaten die bij de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden bereid bekend zijn, zijn de polyoxyalkyleenamine- en alkylamidopolyoxyalkyleencarboxylaten nieuwe verbindingen en maken aldus een
35 ander aspect van de onderhavige uitvinding uit.

De volgende voorbeelden dienen slechts ter illu-

stratie en beogen niet op enigerlei wijze het kader van de onderhavige uitvinding te beperken.

- In de volgende voorbeelden 1-8 wordt als vloeibaar oxydatiemiddel dat bij werkwijze A wordt toegepast een 1,91 M waterige natriumhypochlorietoplossing gebruikt, die vers was bereid, met behulp van een aluminiumfolie was beschermd tegen licht en waarvan de pH door toevoeging van natriumbicarbonaat was ingesteld op 8,6 (hierna aangeduid met oplossing A).
- Het als katalysator toegepaste 2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxyl wordt hierna aangeduid met "Tempo".

VOORBEELD 1

- Bereiding van polyoxyalkyleensiloxaancarboxylaats met formule IA (R is propyl; R' is methyl; m is 0, t is 4 en p is 27):

Werkwijze A: (onder toepassing van een vloeibaar oxydatiemiddel)

- Men bracht in een beker van 1000 ml, uitgerust met een er boven geplaatste roerder, 91,35 g PS-556 (een polydimethylsiloxaan waarvan de eindstandige groepen waren beschermd met een carbinol, met een molecuulgewicht van 1000, dat in de handel verkrijgbaar is bij Petrarch System, Bristol, Pa.), 12,5 g natriumbicarbonaat en 1,14 g Tempo (2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxyl). Daarna voegde men aan het geroerde mengsel, in porties en gedurende drie uur, 385 ml van oplossing A toe. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en men voegde natriumbisulfiet toe, ter verkrijging van een negatieve aflezing bij de stijfsel-jodiumproef. Het reactiemengsel werd daarna door ultrafiltratie geconcentreerd, ter verkrijging van het gewenste carboxylaats in de natriumzoutvorm.

Werkwijze B: (onder toepassing van een vast of gasvormig oxydatiemiddel).

Men bracht in een beker van 2000 ml, uitgerust met een er boven geplaatste roerder, 500 ml gedestilleerd water en 1,14 g Tempo. Onder roeren werd 91,35 g PS-556 opgelost in de waterige oplossing en de pH van de verkregen oplossing werd door toevoeging van natriumbicarbonaat ingesteld op 8,6. Men voegde aan het geroerde mengsel, in porties en met tussenpozen van 30 minuten, gedurende een periode van drie uur, 156 g calciumhypochloriet (67,2%) toe en stelde de pH, indien nodig, in op 8,6 door natriumbicarbonaat toe te voegen, elke keer dat een portie calciumhypochloriet werd toegevoegd. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en natriumbisulfit werd toegevoegd teneinde een negatieve aflezing bij de zetmeel-jodiumproef te verkrijgen. Tenslotte werd het reactiemengsel geconcentreerd, ter verkrijging van het gewenste carboxylaat in de natriumzoutvorm.

VOORBEELD 2

Bereiding van polyoxyalkyleenaminecarboxylaat met formule IIA (de som van de m's is ~ 16 ; n is 2; en de som van de p's is ~ 12 , berekend door geen rekening te houden met de ethyleendiaminebijdrage).

Werkwijze A (onder toepassing van een vloeibaar oxydatiemiddel).

Aan een beker van 1000 ml, uitgerust met een bovengeplaatste roerder, werd 103 g Tetronic-304 (een op ethyleendiamine gebaseerd polyoxyalkyleenamine met een molecuulgewicht van 1650, in de handel verkrijgbaar bij I.C.I.), 12,5 g natriumbicarbonaat en 1,56 g Tempo toegevoegd. Daarna voegde men aan het geroerde reactiemengsel gedurende drie uur in porties 525 ml oplossing A toe. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en met zoutzuur aangezuurd tot een pH tussen 2 en 3. Het verkregen reactiemengsel werd vervolgens verhit tot het vertroebelingspunt en de organische bovenlaag werd van de waterlaag gescheiden, ter verkrijging van het gewenste carboxylaat

als een olieachtige vloeistof.

Werkwijze b (onder toepassing van een vast of gasvormig oxydatiemiddel).

Men bracht in een beker van 2000 ml, uitgerust met
5 een bovengeplaatste roerder, 500 ml gedestilleerd water en
1,56 g Tempo. Onder roeren loste men 103 g Tetronic-304 op
in de waterige oplossing en stelde de pH van de verkregen
oplossing door toevoegen van natriumbicarbonaat in op 8,6.
Vervolgens voegde men aan het geroerde mengsel, in porties
10 met perioden van 30 minuten en gedurende drie uur 213 g
calciumhypochloriet (67,2%) toe en stelde de pH, indien
nodig, door toevoeging van natriumbicarbonaat telkens
wanneer een portie calciumhypochloriet werd toegevoegd, in
op 8,6. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur
15 geroerd en de pH werd met zoutzuur ingesteld tussen 2 en 3.
Het zure reactiemengsel werd daarna tot het vertroebelings-
punt verhit en de organische bovenlaag werd van de water-
laag afgescheiden ter verkrijging van het gewenste carboxy-
laat als een olieachtige vloeistof.

20 VOORBEELD 3

Bereiding van polyoxyalkyleenaminecarboxylaats met formule
IIC (m is 0; de som van de p's is 13 en x is een gemiddelde
waarde tussen 10 en 12):

25 Werkwijze A (onder toepassing van een vloeibaar oxydatie-
middel)

Men bracht in een beker van 1000 ml, uitgerust met
een bovengeplaatste roerder, 100 g Ethomeen C/25 (een op
een hoger amine gebaseerd polyoxyalkyleenamine met een
30 molecuulgewicht van 860, in de handel verkrijgbaar bij Akzo
Chemicals, Inc.), 12,5 g natriumbicarbonaat en 1,45 g
Tempo. Aan het geroerde reactiemengsel voegde men, in
porties en gedurende drie uur, 490 ml oplossing A toe. Het
verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en met
35 zoutzuur aangezuurd tot een pH tussen 2 en 3. Vervolgens
werd het zure reactiemengsel verhit tot het vertroebelings-

punt en de organische bovenlaag werd van de waterfase afgescheiden, ter verkrijging van het gewenste carboxylaat als een olieachtige vloeistof.

Werkwijze B (onder toepassing van een vast of
5 gasvormig oxydatiemiddel).

Men bracht in een beker van 2000 ml, uitgerust met een bovengeplaatste roerder, 500 ml gedestilleerd water en 1,45 g Tempo. Men loste onder roeren 100 g Ethomeen C/25 op in de waterige oplossing en stelde de pH van de verkregen
10 oplossing door toevoeging van natriumbicarbonaat in op 8,6. Daarna voegde men aan het geroerde mengsel, in porties met tussenpozen van 30 minuten gedurende drie uur, 198 g calciumhypochloriet (67,2%) toe en stelde de pH, indien
15 nodig, door toevoeging van natriumbicarbonaat telkens wanneer een portie calciumhypochloriet werd toegevoegd, in op 8,6. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en de pH werd met zoutzuur ingesteld tussen 2 en 3. Vervolgens werd het zure reactiemengsel verhit tot het
20 vertroebelingspunt en de organische bovenlaag werd van de waterlaag afgescheiden ter verkrijging van het gewenste carboxylaat als een olieachtige vloeistof.

VOORBEELD 4

Bereiding van polyoxyalkyleenaminecarboxylaat met formule IIF (R_1 is methyl; m is 0; de som van de p's is 13; x is 12
25 tot 14; en X_e is chloride).

Werkwijze A (onder toepassing van een vloeibaar oxydatiemiddel)

Men voegde aan een beker van 1000 ml die voorzien
30 was van een daarop geplaatste roerder 100 g Ethoquad C/25 (een op een dialkylamine gebaseerd polyoxyalkyleen quaternair amine met een molecuulgewicht van 925 en in de handel verkrijgbaar bij Akzo Chemicals, Inc.), 30 g natriumbicarbonaat en 1,35 g Tempo toe. Aan het geroerde reactiemengsel

voegde men in porties gedurende drie uur 455 ml oplossing A toe. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en geconcentreerd door nanofiltratie. De verkregen visceuze vloeistof werd vervolgens met zoutzuur aangezuurd tot een pH tussen 2 en 3, waardoor het gewenste carboxylaat werd verkregen.

Werkwijze B (onder toepassing van een vast of gasvormig oxydatiemiddel).

Men bracht in een beker van 2000 ml uitgerust met een er boven geplaatste roerder 500 ml gedestilleerd water en 1,35 g Tempo. Onder roeren loste men 100 g Ethoquad C/25 op in de waterige oplossing en stelde de pH van de verkregen oplossing door toevoeging van natriumbicarbonaat in op 8,6. Men voegde aan het geroerde mengsel in porties met tussenpozen van 30 minuten en gedurende drie uur 185 g calciumhypochloriet (67,2%) toe en stelde indien nodig de pH in op 8,6 door toevoeging van natriumbicarbonaat elke keer als een portie calciumhypochloriet werd toegevoegd. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en door nanofiltratie geconcentreerd. Vervolgens werd de verkregen, visceuze vloeistof met zoutzuur aangezuurd tot een pH tussen 2 en 3, ter verkrijging van het gewenste carboxylaat.

VOORBEELD 5

Bereiding van alkylpolyoxyalkyleencarboxylaat met formule III (R_2 is de rest van een mengsel van C_{10} - C_{14} alcoholen en met rechte keten, m is 0 en p is 6):

Werkwijze A (onder toepassing van een vloeibaar oxydatiemiddel en een cyclisch nitroxyde dat twee nitroxyderadicalen bevat als katalysator).

a) Bereiding van bis-4,4'-(2,2,6,6-tetramethylpi-

peridine)oxamide

Men bracht in een driehalskolf uitgerust met een thermometer, mechanische roerder, koeler en een druppeltrechter 300 ml ethanol, 300 ml toluen, 150 g (1 mol) 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 73 g (0,5 mol) diethyloxalaat. Daarna werd het verkregen mengsel 10 uur onder terugvloeien verhit en daarna afgekoeld tot kamertemperatuur. Het verkregen, witte, vaste product werd daarna verzameld door filtreren en onder verminderde druk gedroogd, waardoor de gewenste verbinding werd verkregen.

b) Bereiding van bis-4,4'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxyl)oxamide

Volgens een modificatie van de werkwijze beschreven door M.G. Rosen, en med. in Synthetic Communications, Vol. 5(6), blz. 409-413 (1975), werd de volgens a) hiervoor bereide verbinding op de volgende wijze geoxydeerd.

Men bracht in een driehalskolf uitgerust met een er boven geplaatste roerder 36,6 g (0,1 mol) van de verbinding bereid volgens a) hiervoor, 250 ml methanol, 100 ml acetonitril, 14 g natriumbicarbonaat en 5 g (0,015 mol) natriumwolframaat.dihydraat. Na afkoeling van het verkregen mengsel op een ijsbad voegde men aan het mengsel 250 ml waterstofperoxyde (30%-ige oplossing) toe en roerde, na verwijdering van het ijsbad, het reactiemengsel drie dagen bij kamertemperatuur. Daarna werd het reactiemengsel weer afgekoeld met een ijsbad, werd nog eens 250 ml waterstofperoxyde (30%-ige oplossing) aan het mengsel toegevoegd en na verwijdering van het ijsbad werd het reactiemengsel vijf dagen geroerd bij kamertemperatuur. Vervolgens werd het reactiemengsel overgebracht in een beker die 600 g fijnge- maakt ijs bevatte, waarna het verkregen mengsel werd behandeld en men de temperatuur op liet lopen tot kamertemperatuur. Na filtreren werden de verkregen kristallen een nacht bij 80°C gedroogd, ter verkrijging van de gewenste verbinding.

Bereiding van de in de titel genoemde verbinding.

Men bracht in een beker van 1000 ml uitgerust met een daarboven geplaatste roerder 127,5 g Tergitol 24L-60N (een alkylpolyoxyalkyleenalcool met een molecuulgewicht van 510 die in de handel verkrijgbaar is bij Union Carbide), 750 ml water, 31 g natriumbicarbonaat en 20 g van de verbinding die volgens b) hiervoor was bereid. Men voegde in porties en gedurende een periode van drie uur aan het geroerde reactiemengsel 525 ml oplossing A toe. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en gefiltreerd, 10 waardoor de katalysator werd gewonnen die zonder te activeren weer kan worden toegepast. Vervolgens werd het verkregen filtraat met zoutzuur aangezuurd tot een pH tussen 2 en 3. Daarna werd het zure reactiemengsel verhit tot het 15 vertroebelingspunt en de organische bovenlaag werd van de waterlaag afgescheiden waardoor het gewenste carboxylaat als een olieachtige vloeistof werd verkregen.

Werkwijze b (onder toepassing van een gasvormig oxydatiemiddel).

20 Een reactor van 1000 ml werd uitgerust met een er boven geplaatste roerder, een thermometer, pH-electrode en een orgaan voor het toedienen van chloor onder het oppervlak. De pH-electrode werd verbonden met een ACUMET pH-meter voor het automatisch volgen van de pH en deze op een 25 van tevoren bepaalde waarde van 8,6 in te stellen door een 50%-ige natriumhydroxyde-oplossing toe te voegen. Men bracht in de reactor 600 ml gedestilleerd water, 3,14 g Tempo en 22 g natriumbicarbonaat. Men loste onder roeren 255 g Tergitol 24L-60N op in de waterige oplossing en 30 stelde de pH van de verkregen oplossing door toevoeging van natriumbicarbonaat in op 8,6. Vervolgens werd een langzame, doch continue stroom chloor gedurende drie uur in het geroerde reactiemengsel geborreld, terwijl de temperatuur op 25°C werd gehouden. Daarna werd het inleiden van chloor

beëindigd en het verkregen reactiemengsel werd nog een uur
geroerd. Het automatische ACUMET toedienorgaan werd daarna
losgekoppeld, terwijl een chloorstroom in het reactiemeng-
sel werd geborreld ter verlaging van de pH tot 2. Vervol-
5 gens werd het zure reactiemengsel verhit tot het vertroebe-
lingspunt ervan en de organische bovenlaag werd van de
waterfase afgescheiden ter verkrijging van het gewenste
carboxylaat als een kleurloze, tot lichtbruine, olieachtige
vloeistof.

10 VOORBEELD 6:

Bereiding van polyoxyalkyleenblokpolymeercarboxylaat met
formule IV ($p + p'$ is ~ 8 en m is ~ 22):

15 Werkwijze A (onder toepassing van een vloeibaar oxydatie-
middel en een cyclisch nitroxyde dat vele nitroxyderadica-
len als katalysator bevat.

a) Bereiding van polyvinylbenzyl-4-oxo-2,2,6,6-
tetramethylpiperidine N-oxyl

Men bracht in een met een vlam gedroogde driehals-
20 kolf uitgerust met een stikstofinlaat- en uitlaatbuis en
een magnetische roerstaaf 5 g 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrame-
thylpiperidine N-oxyl en 200 ml watervrije dimethylformami-
de. Daarna voegde men aan het mengsel, in porties en in een
stikstofstroom, 2 g natriumhydride toe en roerde het
25 verkregen mengsel 45 minuten bij kamertemperatuur. Men
voegde 10 g polyvinylbenzeenchloride in porties toe en
roerde het verkregen mengsel 10 uur bij kamertemperatuur.
Daarna werd het reactiemengsel gedompeld in 1 l ijskoud
water en het verkregen roze neerslag werd door filtreren
30 afgescheiden en een nacht onder verminderde druk gedroogd,
ter verkrijging van de gewenste verbinding.

Bereiding van de in de titel genoemde verbinding.

Men bracht in een beker van 1000 ml uitgerust met een er boven geplaatste roerder 120 g Pluronic L-42 (een polyoxyalkyleen-polyoxyalkyleenblokpolymeër met een mole-
5 cuulgewicht van 1630 en in de handel verkrijgbaar bij BASF), 12,5 g natriumbicarbonaat en 10 g van de verbinding die volgens a) hiervoor was bereid. Daarna voegde men aan het geroerde reactiemengsel in porties en gedurende een periode van drie uur 310 ml oplossing A toe. Het verkregen
10 reactiemengsel werd nog een uur geroerd en werd gefiltreerd, waardoor de katalysator werd gewonnen die zonder opnieuw te activeren weer kon worden gebruikt. Het verkregen filtraat werd met zoutzuur aangezuurd tot een pH tussen 2 en 3. Het zure reactiemengsel werd vervolgens verhit tot
15 het vertroebelingspunt en de organische bovenlaag werd van de waterige fase afgescheiden, waardoor het gewenste carboxylaat als een olieachtige vloeistof werd verkregen.

Werkwijze b (onder toepassing van een vast of een gasvormig oxydatiemiddel).

20 Men bracht in een beker van 2000 ml uitgerust met een er boven geplaatste roerder 500 ml gedestilleerd water en 0,92 g Tempo. Onder roeren werd 120 g Pluronic L-42 opgelost in de waterige oplossing en de pH van de verkregen oplossing werd door toevoeging van natriumbicarbonaat
25 ingesteld op 8,6. Men voegde aan het geroerde mengsel in porties en met perioden van 30 minuten gedurende in het geheel 3 uur 125,33 g calciumhypochloriet (67,2%) toe en stelde de pH in op 8,6, indien nodig door natriumbicarbonaat toe te voegen telkens wanneer een portie calciumhypochloriet
30 werd toegevoegd. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en met zoutzuur werd de pH ingesteld tussen 2 en 3. Vervolgens werd het zure reactiemengsel verhit tot het vertroebelingspunt en de organische bovenlaag werd van de waterfase afgescheiden, ter verkrijging

van het gewenste carboxylaat als een olieachtige vloeistof.

VOORBEELD 7

Bereiding van alkylamidopolyoxyalkyleencarboxylaat met formule V (R_3 is het residu van een mengsel van C_{10} - C_{12} alcoholen met rechte keten, R_4 is een $-(C_2H_4O)_{p-1}-CH_2COO\Theta Y\Theta$ groep; m is 0 en de som van de p's is 7):

Werkwijze A (onder toepassing van een vloeibaar oxydatiemiddel)

- 10 Men bracht in een beker van 1000 ml, uitgerust met een er boven geplaatste roerder, 100 g Alkamidox C-5 (een alkylamidopolyoxyalkyleen met een molecuulgewicht van 521, in de handel verkrijgbaar bij Alkaril Chemical), 12,5 g natriumbicarbonaat en 2,4 g Tempo. Aan het geroerde reactiemengsel voegde men in porties, gedurende een periode van 15 drie uur, 804 ml oplossing A toe. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en met zoutzuur aangezuurd tot een pH tussen 2 en 3. Vervolgens werd het zure reactiemengsel verhit tot het vertroebelingspunt en de organische 20 bovenlaag werd van de waterige fase afgescheiden, waardoor het gewenste carboxylaat als een olieachtige vloeistof werd verkregen.

Werkwijze B (onder toepassing van een vast of gasvormig oxydatiemiddel).

- 25 Men bracht in een beker van 2000 ml uitgerust met een er boven geplaatste roerder 500 ml gedestilleerd water en 2,4 g Tempo. Onder roeren werd 100 g Alkamidox C-5 opgelost in de waterige oplossing en de pH van de verkregen oplossing werd door toevoeging van natriumbicarbonaat 30 ingesteld op 8,6. Vervolgens voegde men aan het geroerde mengsel, in porties met tussenpozen van 30 minuten en

gedurende drie uur, 327 g calciumhypochloriet (67,2%) toe en stelde de pH in op 8,6, indien nodig door telkens natriumbicarbonaat toe te voegen wanneer een portie calciumhypochloriet werd toegevoegd. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur geroerd en met zoutzuur aangezuurd tot een pH tussen 2 en 3. Het zure reactiemengsel werd daarna verhit tot het vertroebelingspunt en de organische bovenlaag werd van de waterige fase afgescheiden waardoor het gewenste carboxylaatsel als een olieachtige vloeistof werd verkregen.

VOORBEELD 8

Bereiding van alkylpolyglucosidecarboxylaatsel met formule VIB (R_5 is n-C₁₀-C₁₃alkyl en z is 0,6):

15 Werkwijze A (onder toepassing van een vloeibaar oxydatiemiddel)

Men bracht in een beker van 1000 ml, uitgerust met een er boven geplaatste roerder, 100 g APG-625 (een alkylpolyglucoside met een molecuulgewicht van 429 en in de handel als een 50%-ige dispersie in water verkrijgbaar bij 20 Henkel Corporation), 30 g natriumbicarbonaat en 1,46 g Tempo. Men voegde aan het geroerde reactiemengsel, in porties en gedurende een periode van 3 uur, 490 ml oplossing A toe. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur 25 geroerd, waarna het werd geconcentreerd door nanofiltratie, waardoor het gewenste carboxylaatsel als een visceuze vloeistof werd verkregen.

Werkwijze b (onder toepassing van een vast of gasvormig oxydatiemiddel).

30 Men bracht in een beker van 2000 ml uitgerust met een er boven geplaatste roerder 500 ml gedestilleerd water

en 1,46 g Tempo. Onder roeren loste men 200 g APG-625 op in de waterige oplossing en stelde de pH van de verkregen oplossing door toevoeging van natriumbicarbonaat in op 8,6. Men voegde aan het geroerde mengsel, in porties en met
5 tussenpozen van 30 minuten, gedurende een periode van drie uur, 200 g calciumhypochloriet (67,2%) toe en stelde de pH in op 8,6, indien nodig door telkens natriumbicarbonaat toe te voegen wanneer een portie calciumhypochloriet werd toegevoegd. Het verkregen reactiemengsel werd nog een uur
10 geroerd, waarna het door nanofiltratie werd geconcentreerd, waardoor het gewenste carboxylaat als een visceuze vloeistof werd verkregen.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het bereiden van een carboxylaat gekozen uit de groep bestaande uit polyoxyalkyleensiloxanen, polyoxyalkyleenaminen, alkylpolyoxyalkylenen, polyoxyalkyleenblokpolymeren, alkylamidepolyoxyalkylenen en alkylpolyglucosiden, welke de reactie van 1 mol van een primaire hydroxylgroep-bevattende verbinding gekozen uit polyoxyalkyleensiloxanen, polyoxyalkyleenaminen, alkylpolyoxyalkylenen, polyoxyalkyleenblokpolymeren, alkylamidepolyoxyalkylenen en alkylpolyglucosiden met tenminste een equimolaire hoeveelheid van een anorganisch of organisch, halogeen bevattend oxydatiemiddel in aanwezigheid van een zwakke base en een katalytische hoeveelheid van een gehinderd nitroxyde, omvat.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het oxydatiemiddel wordt gekozen uit alkalimetaalhypochochlorieten, alkalimetaalbromieten, chloorgas, trichloorisocyanuursuur en gechlloreerde nylon 66.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het oxydatiemiddel aanwezig is in een hoeveelheid van 1 tot 10 mol van de primaire hydroxylgroep bevattende verbinding.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de zwakke base een alkalimetaalbicarbonaat is.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het gehinderde nitroxyde wordt gekozen uit de groep bestaande uit cyclische nitroxyden bevattende 1 nitroxyderadicaal, cyclische nitroxydenbevattende 2 nitroxyderadicalen, cyclische nitroxyden, bevattende vele nitroxyderadicalen, en acyclische nitroxyden.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij het cyclische nitroxyde 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl of bis-4,4'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxyl)oxamide.
7. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij het cyclische nitroxyde dat vele nitroxyderadicalen bevat een verbinding met formule XXI is, waarin q een geheel getal van 5 tot 5000 is.

8. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij het acyclische nitroxyde een verbinding met formule XIX is.

9. Werkwijze volgens één der conclusies 1 en 5-8, waarbij het gehinderde nitroxyde wordt toegepast in een
5 hoeveelheid van 0,001-1 molequivalenten van de primaire hydroxylgroep bevattende verbinding.

10. Werkwijze volgens conclusie 1 waarbij het polyoxyalkyleensiloxaancarboxylaateen verbinding met formule IA, waarin

10 elke R, onafhankelijk van elkaar, een alkyleengroep met 1-20 koolstofatomen voorstelt,

elke R', onafhankelijk van elkaar, een alkylgroep met 1-20 koolstofatomen, arylgroep of benzylgroep weergeeft,

15 elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel getal van 1-100 is,

t is 0 of een geheel getal van 1-1000 en

elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal van 1 tot 100 is, of IB, waarin

20 R een alkyleengroep met 1-20 koolstofatomen voorstelt,

elke R', onafhankelijk van elkaar, een alkylgroep met 1-20 koolstofatomen, arylgroep of benzylgroep is,

m = 0 of een geheel getal van 1-100,

25 p' een geheel getal van 1-200 is,

elke A', onafhankelijk van elkaar, dezelfde betekenis als R' hiervoor gedefinieerd heeft of een

$-RO-(PO)_m-(EO)_p-CH_2COONa$ groep is,

30 waarin R, m en p' de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben en

u + v is 0 of een geheel getal van 1-1000, is, waarbij in de formules IA en IB,

elke EO de $-C_2H_4O$ -eenheid en

elke PO de $-C_3H_6O$ -eenheid is.

35 11. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het polyoxyalkyleenaminecarboxylaateen verbinding met formule IIA, waarin

- elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
getal van 1-50 is,
n is 0 of een geheel getal van 1-10, en
elke p, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
5 getal van 1-100 is, IIB, waarin
elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
getal van 1-30 is,
n is 0 of een geheel getal van 1-10,
elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal
10 van 3-30 is, en
x een geheel getal van 5-24 is, IIC, waarin
elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
getal van 1-10 is,
elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal
15 van 3-40 is, en
x een geheel getal van 6-24 is, IID, waarin
elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
getal van 1-20 is,
elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal
20 van 3-40 is, en
x een geheel getal van 6-20 is, IIE, waarin
elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
getal van 1-40 is,
elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal
25 van 3-20 is,
x een geheel getal van 6-20 is, en
Xe een anion is, of IIF, waarin
R₁ de methyl-, ethyl- of benzylgroep voorstelt,
elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
30 getal van 1-40 is,
elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal
van 3-20 is,
x een geheel getal van 6-20 is, en
Xe een anion voorstelt, is, in welke formules IIA-
35 IIF,
elke EO een -C₂H₄O-eenheid en
elke PO een -C₃H₆O-eenheid voorstellen.

12. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin het alkylpolyoxyalkyleencarboxylaateen verbinding met formule III is, waarin

R_2 een alkylgroep met rechte of vertakte keten en
5 4-22 koolstofatomen of een alkenyl- of C_7-C_{22} alkylfenyl-
groep, of een mengsel daarvan, voorstelt,

$m = 0$ of een geheel getal van 1-50,

p een geheel getal van 1-50 is, en

$Y\oplus$ een waterstofatoom of een alkalimetaalkation
10 weergeeft.

13. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het polyoxyalkyleenblokpolymeercarboxylaateen verbinding met formule IV is, waarin

$p+p'$ een geheel getal van 1 tot 400 is,

15 m is 0 of een geheel getal van 1-200 en

elke $Y\oplus$, onafhankelijk van elkaar, waterstof of een alkalimetaalkation voorstelt.

14. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het alkylamidopolyoxyalkyleencarboxylaateen verbinding met
20 formule V is, waarin

R_3 een alkylgroep met rechte of vertakte keten en
4-30 koolstofatomen of een alkenylgroep, of een mengsel
daarvan, weergeeft,

R_4 een waterstofatoom of een

25 $-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_p-CH_2COO\oplus Y\oplus$ groep weergeeft,

m is 0 of een geheel getal van 1-50,

p een geheel getal van 1-50 is, en

$Y\oplus$ waterstof of een alkalimetaalkation voorstelt.

15. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin het
30 alkylpolyglucosidecarboxylaateen verbinding met formule
VIA of VIB is, waarin

R_5 een $n-C_1-C_{25}$ alkylgroep voorstelt en

z is 0 tot 100.

16. Werkwijze volgens conclusie 1, welke de
35 reactie van de primaire hydroxylgroep-bevattende verbinding
met 1-10 mol van een alkalimetaalhypochloriet, in aanwezig-
heid van een alkalimetaalbicarbonaat en 0,001-1 mol van een

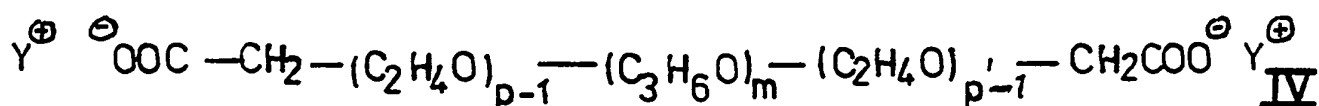
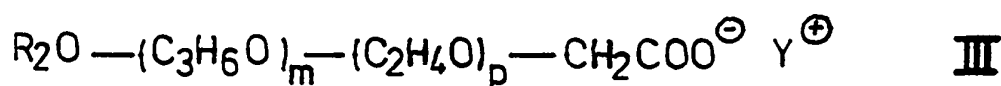
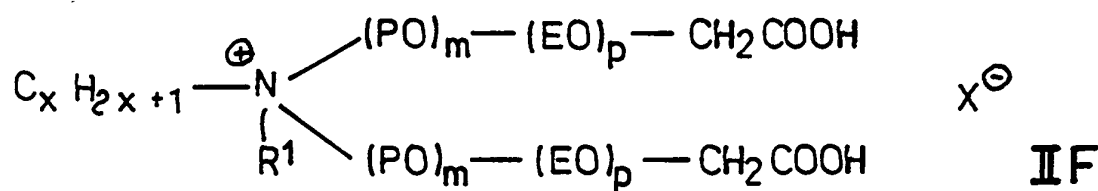
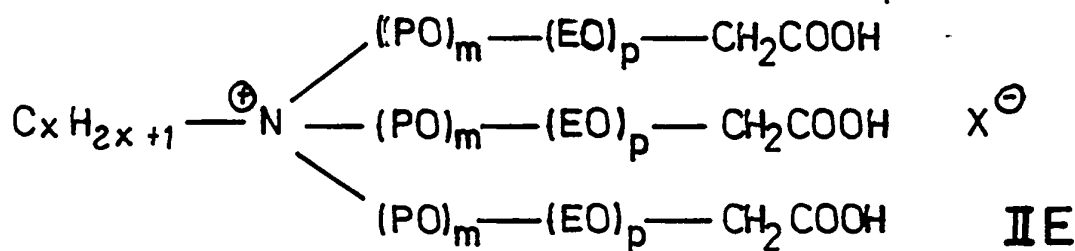
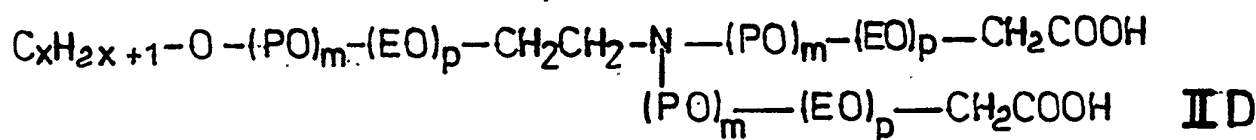
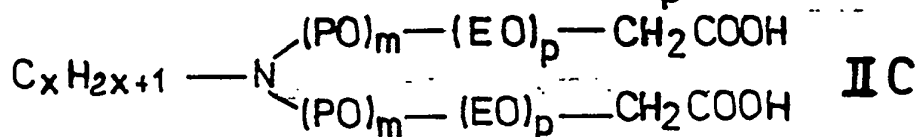
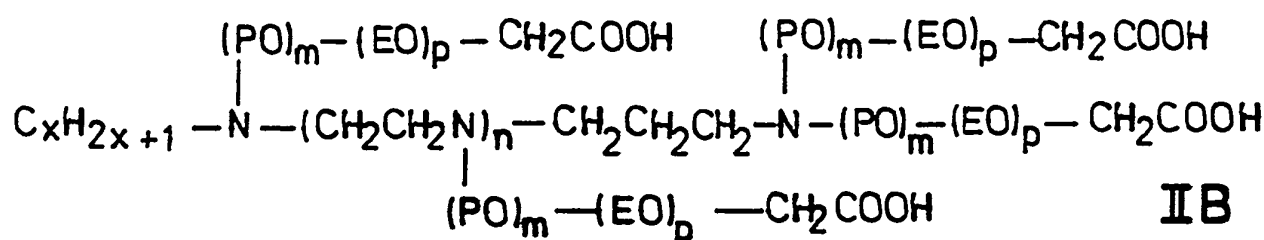
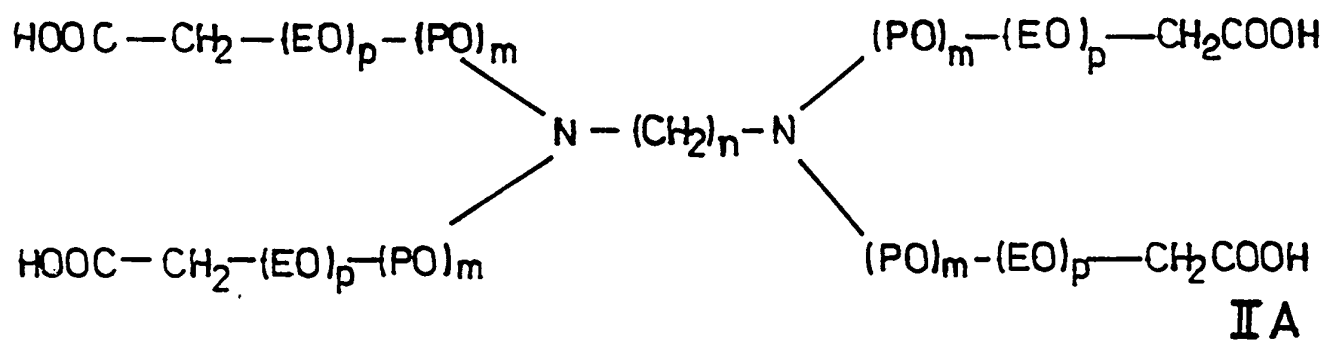
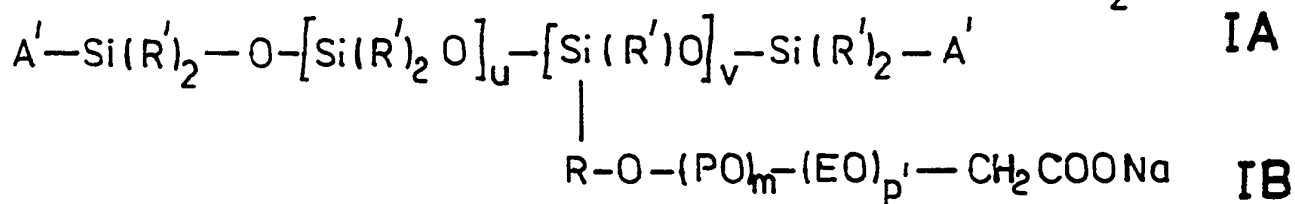
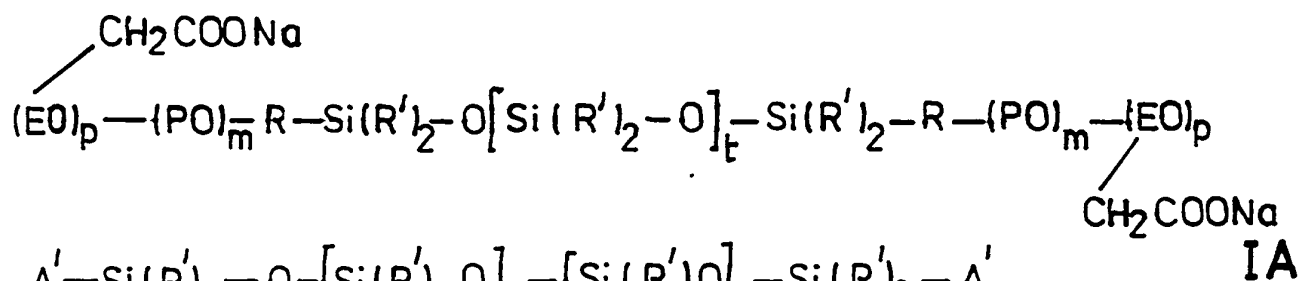
gehinderd nitroxyde, bij een temperatuur tussen -10 en 50°C, omvat.

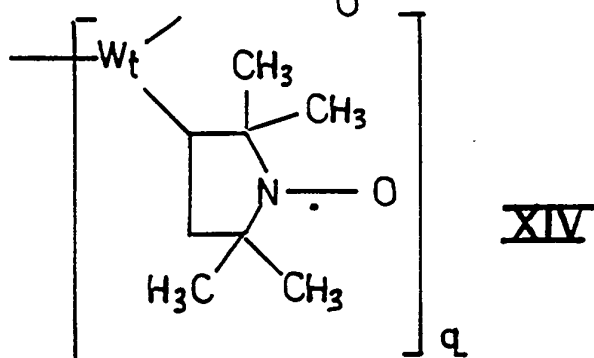
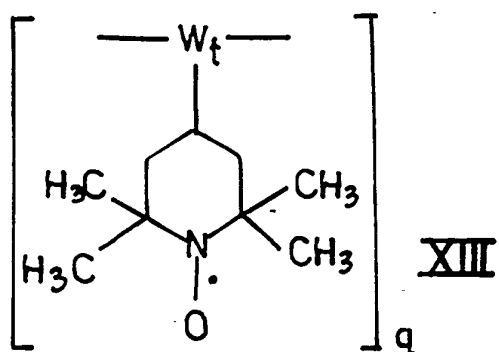
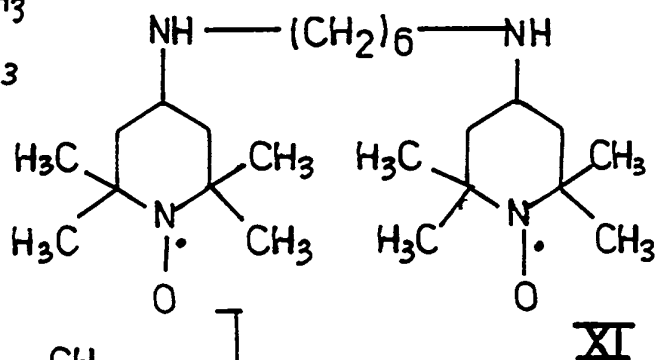
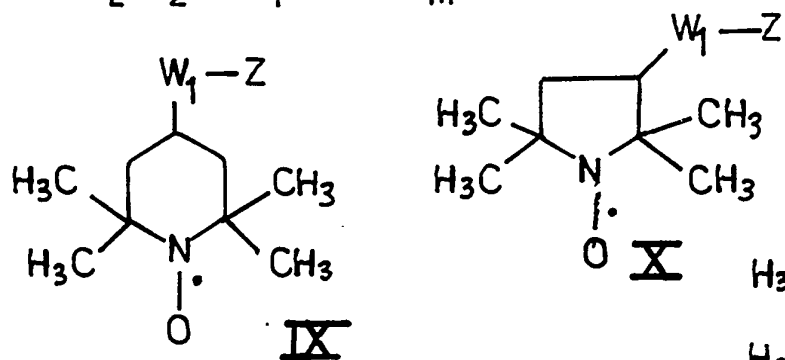
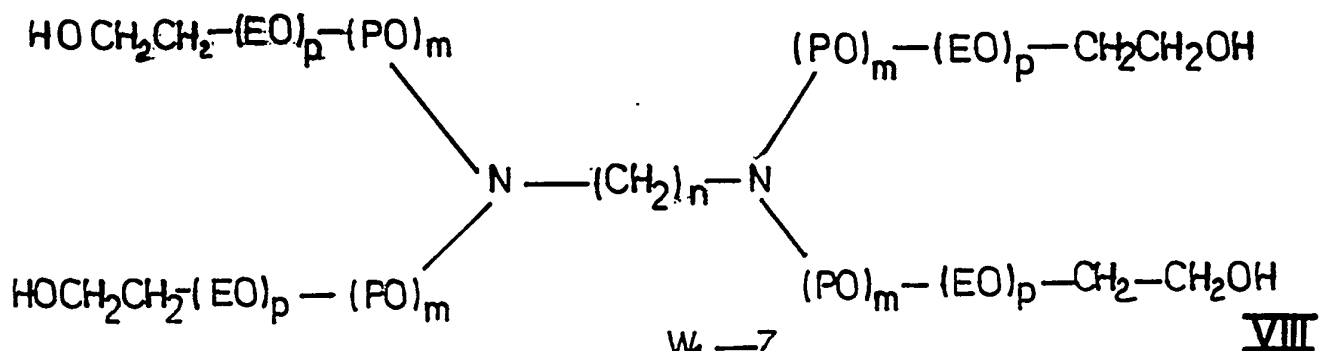
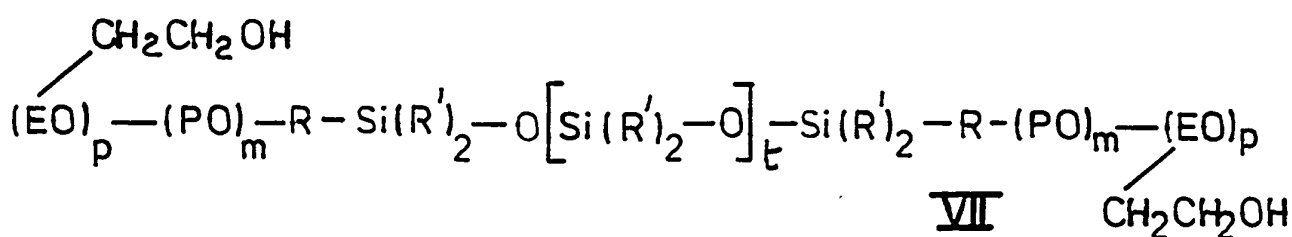
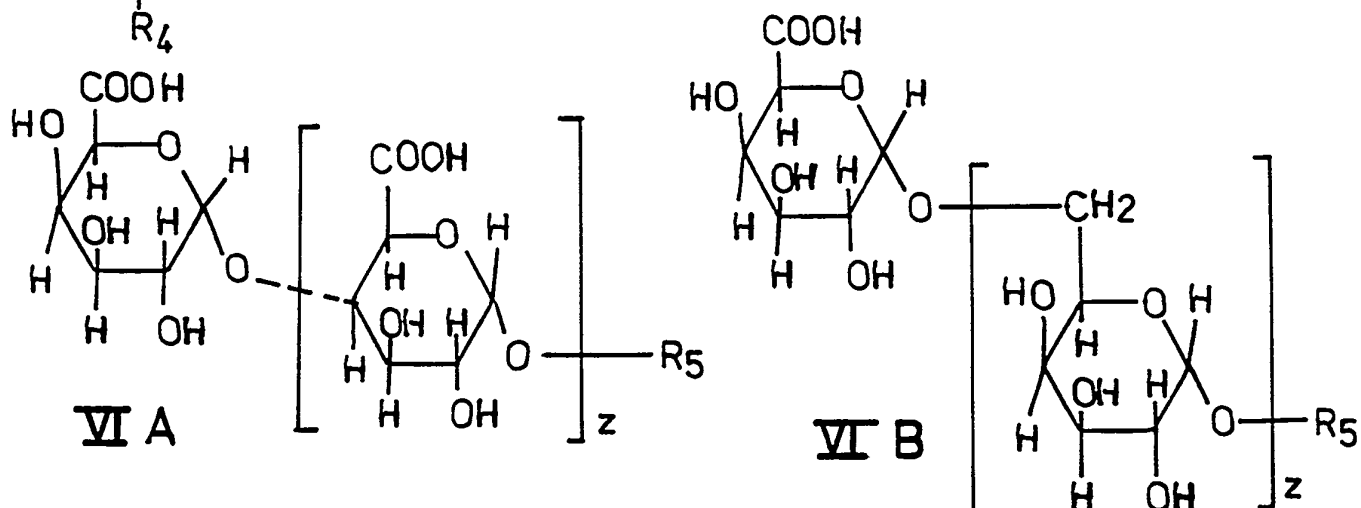
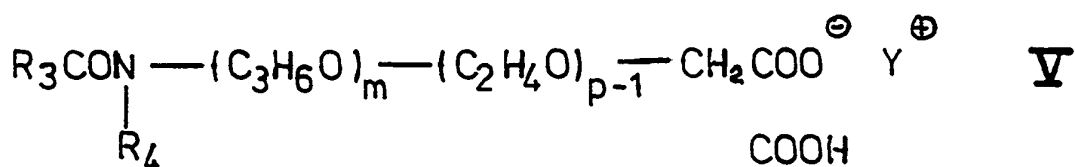
17. Een polyoxyalkyleenaminecarboxylaate gekozen uit de groep bestaande uit

- 5 a) een verbinding met formule IIA, waarin
 elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
 getal van 1-50 is,
 n is 0 of een geheel getal van 1-10, en
 elke p, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
10 getal van 1-100 is,
 b) een verbinding met formule IIB, waarin
 elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
 getal van 1-30 is,
 n is 0 of een geheel getal van 1-10,
15 elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal
 van 3-30 is en
 x een geheel getal van 5 tot 24 is,
 c) een verbinding met formule IIC, waarin
 elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
20 getal van 1-10 is,
 elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal
 van 3-40 is en
 x een geheel getal van 6-24 is,
 d) een verbinding met formule IID, waarin
25 elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
 getal van 1-20 is,
 elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal
 van 3-40 is, en
 x een geheel getal van 6-20 is,
30 e) een verbinding met formule IIE, waarin
 elke m, onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
 getal van 1-40 is,
 elke p, onafhankelijk van elkaar, een geheel getal
 van 3-20 is,
35 x een geheel getal van 6-20 is, en
 Xe een anion voorstelt, en
 f) een verbinding met formule IIF, waarin

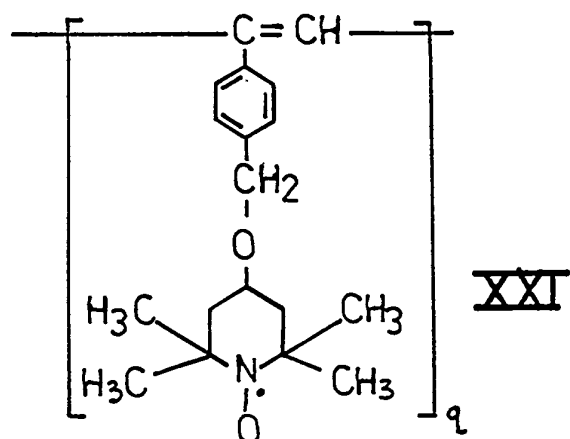
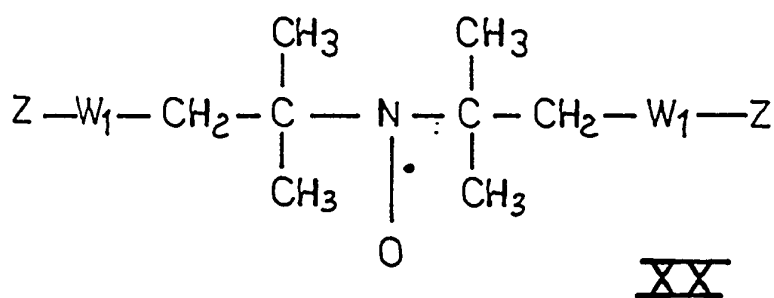
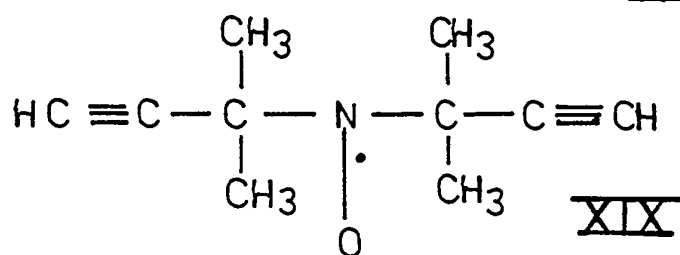
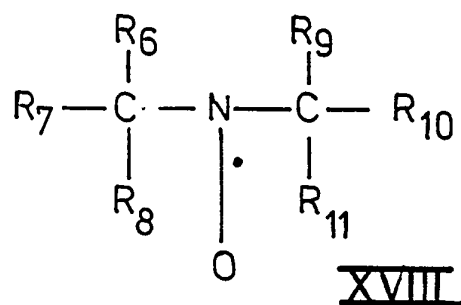
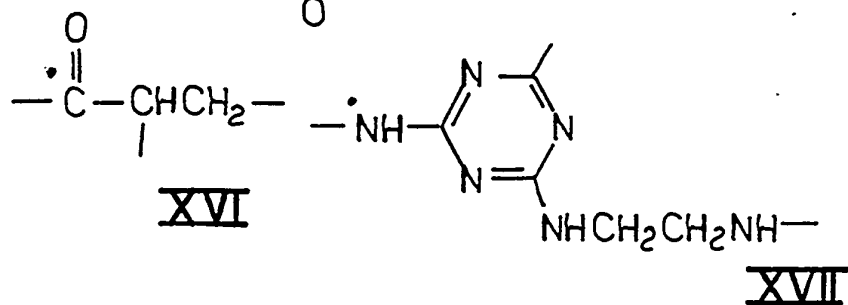
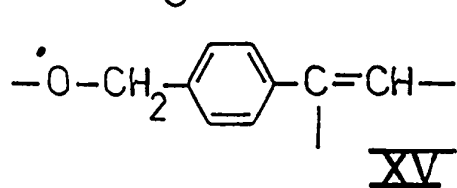
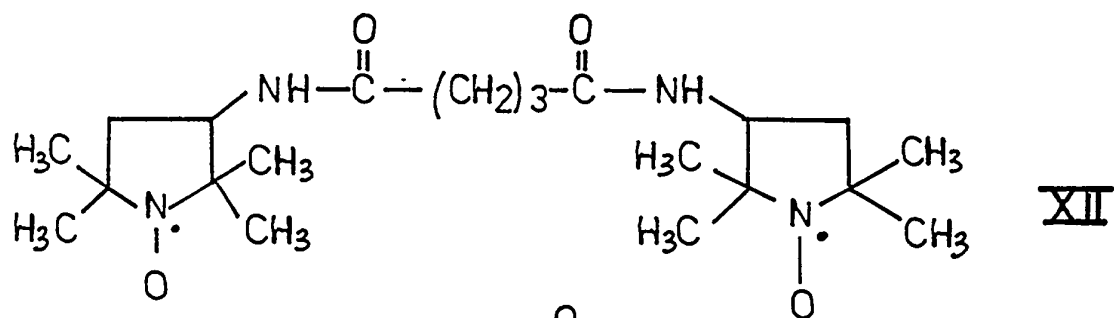
- R_1 de methyl-, ethyl- of benzylgroep voorstelt,
elke m , onafhankelijk van elkaar, 0 of een geheel
getal van 1-40 is,
elke p , onafhankelijk van elkaar, een geheel getal
5 van 3-20 is,
 x een geheel getal van 6-20 is, en
 $X\ominus$ een anion voorstelt,
in welke formules IIA tot IIF
elke EO een $-C_2H_4O$ -eenheid en
10 elke PO een $-C_3H_6O$ -eenheid is.
18. Een alkylamidopolyoxyalkyleencarboxylaat met
formule V, waarin
 R_3 een alkylgroep met rechte of vertakte keten en
4-30 koolstofatomen of een alkenylgroep, of een mengsel
15 daarvan, voorstelt,
 R_4 een waterstofatoom of een
 $-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_p-CH_2COO\ominus Y\ominus$ groep weergeeft,
 m is 0 of een geheel getal van 1-50,
 p een geheel getal van 1-50 is, en
20 $Y\ominus$ een waterstofatoom of een alkalimetaalkation
weergeeft.

-O-O-O-

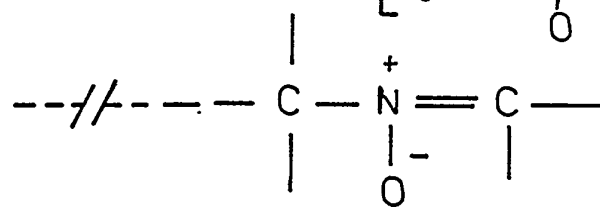
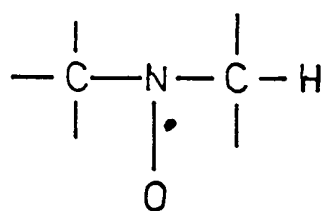




9200556



—A—



nitron