

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 49905 B1** (51) Cl. internationale : **A61K 8/85; D06M 15/507; C08G 63/685; B03D 1/01**
- (43) Date de publication : **30.11.2023**

-
- (21) N° Dépôt : **49905**
- (22) Date de Dépôt : **08.08.2018**
- (30) Données de Priorité : **16.08.2017 FR 1757704**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/FR2018/052034 08.08.2018**
- (71) Demandeur(s) : **Arkema France, 420, rue d'Estienne d'Orves 92700 Colombes (FR)**
- (72) Inventeur(s) : **GILLET, Jean-Philippe ; JORDA, Eric ; BALOCHE, Alain ; BARRETO, Gilles**
- (74) Mandataire : **SABA & CO., TMP**
- (86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation : EP 18762584.3

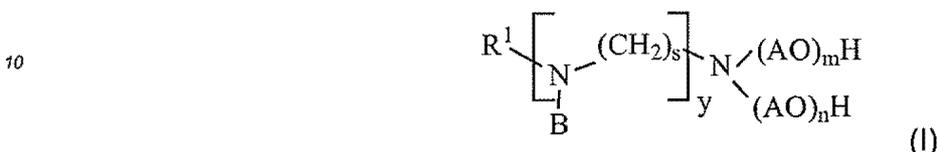
-
- (54) Titre : **POLYESTERAMINES ET POLYESTERQUATS**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne des composés pouvant être obtenus par la condensation par estérification de : A/ une amine grasse alcoxylée de formule (I), ou du produit de quaternarisation partielle ou totale de ladite amine grasse alcoxylée de formule (I) : dans laquelle R1, AO, B, m, n, s et y sont tels que définis dans la description, B/ avec un acide dicarboxylique, ou un dérivé de celui-ci, de formule (II) : dans laquelle D et R2 sont tels que définis dans la description, et C/ avec un dérivé de (alkyl)alcanolamine de formule (III) ou du produit de quaternarisation partielle ou totale dudit dérivé de (alkyl)alcanolamine de formule (III) : dans laquelle R7, ?"O, u et u' sont tels que définis dans la description. L'invention concerne en outre l'utilisation dudit composé en tant qu'agent tensioactif, biocide, agent anticorrosion, agent mouillant, et similaire.

EP 3 668 652 B1

Revendications

1. Composé pouvant être obtenu par la condensation par estérification de :

5 A/ une amine grasse alcoylée de formule (I), ou du produit de quaternarisation partielle ou totale de ladite amine grasse alcoylée de formule (I) :



15 dans laquelle :

- R¹ est choisi parmi un groupe hydrocarbyle ayant 8 à 24 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, plus préférentiellement 12 à 24 atomes de carbone, et un groupe de formule R⁴-O-(A'O)_w-T-, dans laquelle R⁴ est un groupe hydrocarbyle ayant 8 à 24 atomes de carbone, de préférence 12 à 24 atomes de carbone, w représente un entier dans la plage de 0 à 20, de préférence de 0 à 10, plus préférentiellement de 0 à 6, et encore plus préférentiellement de 0 à 4, A'O est un groupe alkylénoxy contenant 2 à 4 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, plus préférentiellement 2 atomes de carbone ; T est alkylène avec 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, de manière préférée entre toutes 2 ou 3 atomes de carbone,
- AO est un groupe alkylénoxy contenant 2 à 4 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, plus préférentiellement 2 atomes de carbone,
- B est choisi parmi un groupe alkyle en C₁-C₄, aryle ou arylalkyle (par exemple phényle, phénylalkyle, tel que benzyle),
- m représente un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 6, et encore plus préférentiellement entre 1 et 4, limites incluses,
- n représente un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 6, et encore plus préférentiellement entre 1 et 4, limites incluses,
- s est 1, 2 ou 3, de préférence 2 ou 3, et
- y est un entier de 0 à 5, de préférence de 0 à 3, plus préférentiellement y est 0 ou 1, encore plus préférentiellement y est 0,

B/ avec un acide dicarboxylique, ou un dérivé de celui-ci, de formule (II) :



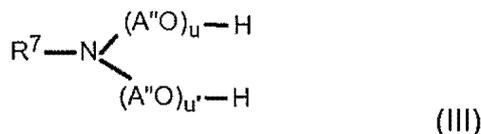
45 dans laquelle

- D est choisi parmi -F, -Cl, Br et -OR³, où R³ est hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,
 - R² est choisi dans le groupe constitué de :
 - une liaison directe,
 - une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée en C₁-C₂₀ facultativement substituée par un ou plusieurs groupe(s) -OH, de préférence un radical alkylène de formule -(CH₂)_z-, dans laquelle z est un entier de 1 à 20, de préférence de 1 à 10, de préférence de 2 à 6, et de manière préférée entre toutes de 4, un radical alkylène substitué, ledit radical alkylène étant substitué par 1 ou 2 groupes -OH, un radical alcénylène ayant de 1 à 20, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, un radical alcénylène substitué, ledit radical alcénylène étant substitué par 1 ou 2 groupes méthyle et/ou méthylène,
 - un groupe cycloalkylène,
- 50
- 55

EP 3 668 652 B1

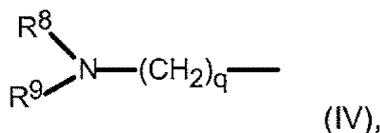
- cycloalcénylène et
- arylène

C/ avec un dérivé de (alkyl)alcanolamine de formule (III) ou du produit de quaternarisation partielle ou totale dudit dérivé de (alkyl)alcanolamine de formule (III) :



dans laquelle :

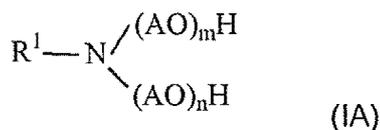
- A''O représente un groupe alkylénoxy contenant de 2 à 4 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, plus préférablement 2 atomes de carbone,
- u représente un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préférablement entre 1 et 6, et encore plus préférablement entre 1 et 4, limites incluses,
- u' représente un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préférablement entre 1 et 6, et encore plus préférablement entre 1 et 4, limites incluses,
- R⁷ est choisi parmi un groupe hydrocarbyle ayant 1 à 7, de préférence 1 à 6 atomes de carbone, plus préférablement 1 à 4 atomes de carbone, un groupe aryle ou arylalkyle (par exemple, un groupe phényle ou naphyle), un groupe de formule H-(OA'')_v- (dans laquelle v représente un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préférablement entre 1 et 6, et encore plus préférablement entre 1 et 4, limites incluses), HO(CH₂)_q- et un groupe de formule (IV) :



dans laquelle R⁸ et R⁹, identiques ou différents, sont choisis parmi un groupe hydrocarbyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone et q est un entier de 1 à 10, de préférence de 2 à 6, limites incluses, et de manière préférée entre toutes q est 2 ou 3, ou R⁸ et R⁹, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un cycle de 5, 6 ou 7 atomes, comportant facultativement un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi(s) parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre.

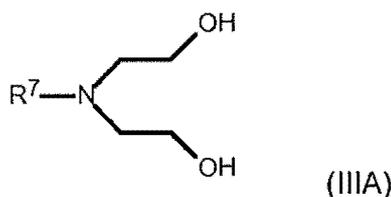
2. Composé selon la revendication 1, dans lequel le radical R¹ de l'amine grasse de formule (I) comporte 8, ou plus de 8, atomes de carbone, typiquement de 8 à 24 atomes de carbone, de préférence de 10 à 24, plus préférablement de 12 à 24 atomes de carbone, limites incluses, et le radical R⁷ du dérivé de (alkyl)alcanolamine de formule (III) comporte 6 atomes de carbone ou moins, typiquement de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférablement 1 à 4 atomes de carbone, limites incluses.
3. Composé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le radical R¹ et le radical R⁷ de l'amine grasse de formule (I) et du dérivé de (alkyl)alcanolamine de formule (III) respectivement, sont tels que la différence de nombre d'atomes de carbone qu'ils comportent est supérieure à 2, typiquement de 2 à 23, de préférence 5 à 23, plus préférablement 10 à 23, limites incluses.
4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel une partie ou la totalité des atomes d'azote réagissent en outre avec un réactif de formule R⁵X, dans laquelle R⁵ est choisi parmi un groupe hydrocarbyle en C₁-C₆, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, phényle et phénylalkyle, tel que benzyle, et X est choisi parmi des halogènes, des sulfates, des carbonates, et similaire.
5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'amine grasse alcoylée de formule (I) est de formule (IA) :

EP 3 668 652 B1



qui est l'amine grasse alcoylée de formule (I) dans laquelle y représente 0, et R¹, AO, m et n sont tels que définis dans la revendication 1, ainsi que ses dérivés partiellement ou totalement quaternarisés correspondants.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le dérivé de (alkyl)alcanolamine de formule (III) est de formule (III A) :



qui est l'(alkyl)alcanolamine de formule (III) dans laquelle u et u' représentent chacun 1, A'O est éthylénoxy et R⁷ est tel que défini dans la revendication 1, et est de préférence un groupe hydrocarbyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, ainsi que ses dérivés partiellement ou totalement quaternarisés correspondants.

7. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel les dérivés de (alkyl)alcanolamines de formule (III) comprennent, mais ne sont pas limités à, la triéthanolamine, la méthyl-diéthanolamine, l'éthyl-diéthanolamine, la propyl-diéthanolamine, la butyl-diéthanolamine, l'isobutyl-diéthanolamine, la pentyl-diéthanolamine, la phényl-diéthanolamine, l'hexyl-diéthanolamine, l'heptyl-diéthanolamine, ainsi que leurs produits d'alcoxylation correspondants.

8. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le dérivé d'acide dicarboxylique de formule générale (II) est choisi parmi un acide dicarboxylique, un halogénure d'acide dicarboxylique, un diester d'un acide dicarboxylique, ou un anhydride cyclique d'un acide dicarboxylique.

9. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel des exemples illustratifs de dérivés d'acide dicarboxylique de formule générale (II) comprennent l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide glutaconique, l'acide adipique, l'acide muconique, l'acide pimélique, l'acide phtalique et ses isomères, l'acide tétrahydrophthalique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide subérique, l'acide mésoaconique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide tartrique, l'acide itaconique, l'acide glutinique, l'acide citraconique, l'acide brassylique, l'acide dodécanedioïque, l'acide traumatique, l'acide thapsique, leurs chlorures d'acide correspondants, leurs esters méthyliques ou éthyliques correspondants, et leurs anhydrides cycliques correspondants, ainsi que des mélanges de ceux-ci.

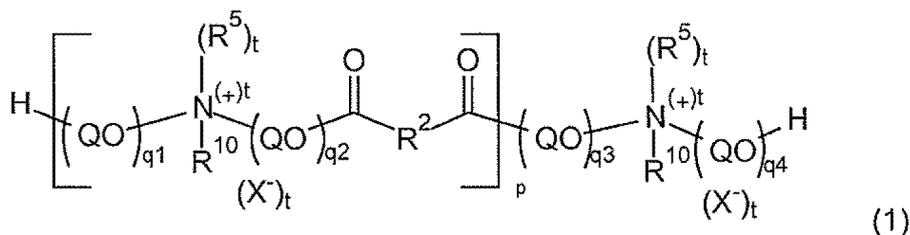
10. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le rapport molaire entre les réactifs [(I) + (III)] et (II) est de 2:1 à 1:2, de préférence 1,5:1 à 1:1,5, et de manière préférée entre toutes 1,4:1 à 1:1,4.

11. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le rapport molaire entre les réactifs [(I) + (III)] et (II) est de 2:1 à 1:1, de préférence 2:1 à 1,2:1, et de manière préférée entre toutes 2:1 à 1,3:1.

12. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le rapport molaire entre (I) et (III) est de 15:1 à 1:15, de préférence 10:1 à 1:10, plus préférablement 4:1 à 1:4, et de manière préférée entre toutes 2:1 à 1:2.

13. Composé de formule générale (1) :

EP 3 668 652 B1



dans laquelle :

- R² est choisi dans le groupe constitué de :

- une liaison directe,
- une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée en C₁-C₂₀ facultativement substituée par un ou plusieurs groupe(s) -OH, de préférence un radical alkylène de formule -(CH₂)_z-, dans laquelle z est un entier de 1 à 20, de préférence de 1 à 10, de préférence de 2 à 6, et de manière préférée entre toutes de 4, un radical alkylène substitué, ledit radical alkylène étant substitué par 1 ou 2 groupes -OH, un radical alcénylène ayant de 1 à 20, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, un radical alcénylène substitué, ledit radical alcénylène étant substitué par 1 ou 2 groupes méthyle et/ou méthylène,
- un groupe cycloalkylène,
- cycloalcénylène et
- arylène

- R⁵ est choisi parmi un groupe hydrocarbyle en C₁-C₆, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, phényle et phénylalkyle, tel que benzyle.

- X est choisi parmi des halogènes, des sulfates, des carbonates, et similaire,

- t est 0 ou 1

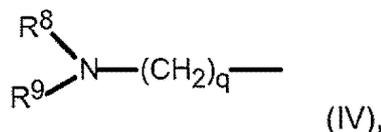
- p est un entier dans la plage de 1 à 15, de préférence de 1 à 10, plus préférablement de 1 à 5, limites incluses,

- QO représente un groupe alkylénoxy contenant de 2 à 4 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, plus préférablement 2 atomes de carbone, sachant que tous les Q présents dans le composé de formule (1) peuvent être identiques ou différents,

- q₁, q₂, q₃, q₄, identiques ou différents les uns des autres, représentent chacun un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préférablement entre 1 et 6, et encore plus préférablement entre 1 et 4, limites incluses,

- chaque groupe R¹⁰, indépendamment des autres, représente R⁷ ou un groupe R¹-(G)_y-,

- R⁷ est choisi parmi un groupe hydrocarbyle ayant 1 à 7, de préférence 1 à 6 atomes de carbone, plus préférablement 1 à 4 atomes de carbone, un groupe aryle ou arylalkyle (par exemple, un groupe phényle ou naphthyle), un groupe de formule H-(OAⁿ)_v- (dans laquelle v représente un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préférablement entre 1 et 6, et encore plus préférablement entre 1 et 4, limites incluses), HO(CH₂)_q- et un groupe de formule (IV) :



dans laquelle R⁸ et R⁹, identiques ou différents, sont choisis parmi un groupe hydrocarbyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone et q est un entier de 1 à 10, de préférence de 2 à 6, limites incluses, et de manière préférée entre toutes q est 2 ou 3,

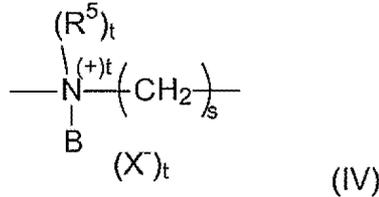
- ou R⁸ et R⁹, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un cycle de 5, 6 ou 7 atomes, comportant facultativement un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi(s) parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre.

- R¹ est choisi parmi un groupe hydrocarbyle ayant 8 à 24 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, plus préférablement 12 à 24 atomes de carbone, et un groupe de formule R⁴-O-(A'O)_w-T-, dans laquelle R⁴ est un groupe hydrocarbyle ayant 8 à 24 atomes de carbone, de préférence 12 à 24 atomes de carbone, w représente un entier dans la plage de 0 à 20, de préférence de 0 à 10, plus préférablement de 0 à 6, et encore plus préférablement de 0 à 4, A'O est un groupe alkylénoxy contenant 2 à 4 atomes de carbone, de préférence 2

EP 3 668 652 B1

ou 3 atomes de carbone, plus préférablement 2 atomes de carbone ; T est alkylène avec 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, de manière préférée entre toutes 2 ou 3 atomes de carbone,
 - y est un entier de 0 à 5, de préférence de 0 à 3, plus préférablement y est 0 ou 1, encore plus préférablement y est 0, et

5 - G représente un groupe de formule (IV) :



15 dans laquelle R^5 , X et t sont tels que définis ci-dessus,

- B est choisi parmi un groupe alkyle en C_1 - C_4 , aryle ou arylalkyle (par exemple phényle, phénylalkyle, tel que benzyle), et

- s est 1, 2 ou 3, de préférence 2 ou 3,

20 sachant qu'au moins un des groupes R^{10} représente R^7 , et au moins un autre des groupes R^{10} représente R^1 -(G)_y- et chaque t est indépendant des autres.

14. Composé selon la revendication 13, dans lequel :

25 - R^2 est choisi dans le groupe constitué d'un radical hydrocarbyle divalent ayant de 1 à 10, de préférence de 2 à 6, et de manière préférée entre toutes 4 atomes de carbone, limites incluses,

- lorsque R^{10} est R^7 , R^7 est choisi parmi un groupe hydrocarbyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 1 à 2 atomes de carbone et de manière préférée entre toutes R^7 est méthyle,

30 - lorsque R^{10} est R^1 -(G)_y-, y = 0 et R^1 est choisi parmi un groupe hydrocarbyle ayant 8 à 24 atomes de carbone, de préférence 12 à 24 atomes de carbone,

- QO représente un groupe éthoxy et

- p, q₁, q₂, q₃, q₄, t, R^5 et X sont tels que définis dans la revendication 13.

15. Composé selon la revendication 13 ou la revendication 14, dans lequel tous les "t" sont égaux à 1.

16. Composé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, étant obtenu à partir de la ou les réaction(s) de condensation par estérification simultanée(s)/séquentielle(s)/alternée(s) de :

40 - au moins un composé de formule (I), dans lequel y = 0, et R^1 est choisi parmi un groupe hydrocarbyle ayant 8 à 24 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, plus préférablement 12 à 24 atomes de carbone,

- au moins un composé de formule (II), et

- au moins un composé de formule (III), dans lequel R^7 est un groupe hydrocarbyle ayant 1 à 7, de préférence 1 à 6 atomes de carbone, plus préférablement 1 à 4 atomes de carbone,

45 ainsi que leurs produits de réaction de quaternarisation partielle ou totale.

17. Utilisation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 en tant que collecteur pour l'enrichissement (flottation) de minerai, en tant qu'inhibiteur de corrosion, en tant que viscosificateur, émulsifiant ou stabilisant utile pour l'industrie du pétrole et du gaz, en tant que modificateur d'argile, en tant que promoteur d'adhérence, en tant qu'additif antiagglomérant, en tant qu'additif dans des produits de soin capillaire, en tant qu'assouplissant de tissu, en tant qu'agent antistatique dans des polymères, en tant qu'additif d'émulsion de bitume, en tant qu'agent cationique de détergence, en tant qu'additif pour des engrais, en tant qu'antiagglomérant pour des hydrates, en tant qu'additif de lubrification ou de promoteur d'adhérence, et similaire.