

222807

P.- 13.475.-

A. 12048.

REHECHA I

15 MAR. 1956



22807

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de ROHN & HAAS COMPANY, entidad norteamericana,  
establecida en 22 West Washington Square, Filadelfia, Pen-  
silvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR COMPUES-  
TOS LINEALES DE AMONIO CUATERNARIO".

-----

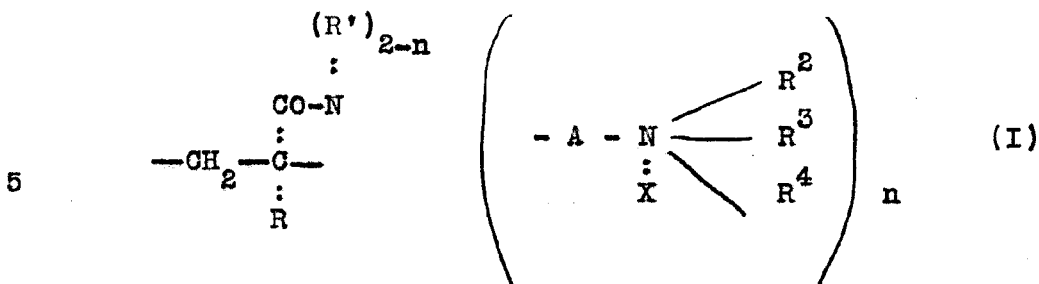
Este invento se refiere a compuestos de amonio  
cuaternarios de polímeros o resinas del tipo de acrilamida  
y a su producción.

Los compuestos de amonio policuaternarios del pre-  
sente invento son los copolímeros lineales que comprenden  
por lo menos 20 moles por ciento de unidades de amida monoe-  
tilénicamente insaturada y unidades de por lo menos otro mo-



222807

número monoetilénicamente insaturado, teniendo dichas unidades de amida la fórmula



10 donde R es hidrógeno o un grupo alcohilo inferior con uno 2 3 átomos de carbono, R' es hidrógeno o un grupo alcohilo inferior que tiene 1 a 4 átomos de carbono, A es un grupo alcohilénico de cadena recta o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono o un grupo alifático saturado divalente que consiste en una pluralidad de grupos alcohilénicos de 2 a 10 átomos de carbono, cada par de los cuales está conectado por un átomo de oxígeno de éter, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser (I) grupos separados seleccionados individualmente del grupo consistente en grupos alcohílicos con uno a 12 átomos de carbono, grupos alcoxialcohílicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos (polialcoxi) alcohílicos con 2oa 12 átomos de carbono, y (2) un solo grupo alifático saturado que, junto con el átomo N forma un grupo heterocíclico que contiene 5 a 6 átomos en el anillo de los cuales 4 a 5 son carbonos que pueden contener un segundo átomo del grupo

15

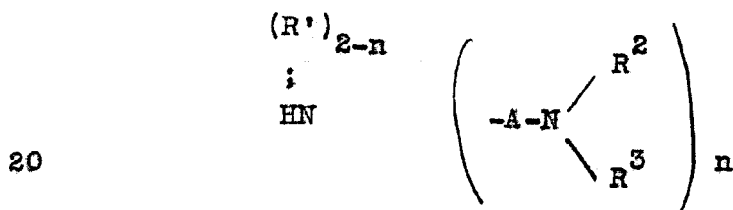
20



222807

consistente en O, N y S, estando el segundo átomo, si es ni-  
 trógeno, sustituido por un grupo alcohol con 1 a 18 átomos  
 de carbono, H<sup>4</sup> se elige de grupos hidrocarburos alifáticos  
 saturados o insaturados que tienen 1 a 18 átomos de carbono,  
 5 grupos (polialcoxi) alcohólicos con 2 a 18 átomos de carbono,  
 grupos alcoxi alcohólicos con 2 a 18 átomos de carbono, un gru-  
 po aralcohólico o aralcohólico sustituido con 7 a 24 átomos  
 de carbono, o un grupo fenoxialcohólico con 7 a 24 átomos  
 de carbono, X es OH ó un átomo negativo formador de sal o  
 10 radical, y n es un entero con un valor de 1 a 2.

De acuerdo con el presente invento, se crea un  
 procedimiento de preparar compuestos lineales de amino cua-  
 ternario que comprende amonolizar un polímero de por lo me-  
 nos 20 moles por ciento de un acrilato o metacrilato de al-  
 cohilo, y si se desea, por lo menos otro monómero monoeti-  
 15 lánicamente insaturado, con una amina de la fórmula:



donde R<sup>1</sup> es un hidrógeno o un grupo alcohol que tiene de 1 a  
 4 átomos de carbono, A es un grupo alcoholénico que tiene  
 25 2 a 10 átomos de carbono o un grupo alifático saturado di-  
 valente que consiste en una pluralidad de grupos alcoholéni-  
 cos de 2 a 10 átomos de carbono, cada para de los cuales está

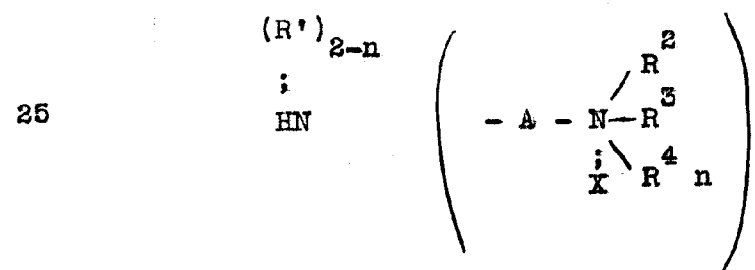


R. 7956

222807

conectado por un átomo de oxígeno de eter  $R^2$  y  $R^3$  son (1) grupos alcohólicos separados individualmente seleccionados que tienen 1 a 12 átomos de carbono, grupos hidroxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos alcoxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos (polialcoxi)alcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, o (2) un solo grupo saturada que junto con el átomo de nitrógeno forma un grupo heterocíclico que contiene 5 a 6 átomos en el anillo de los cuales 4 a 5 son carbonos y 1 a 2 se eligen de átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, uno de los cuales es el átomo de nitrógeno del grupo  $-NR^2R^3$  de la fórmula, estando el segundo átomo, si es nitrógeno sustituido por un grupo alcohólico de 1 a 18 átomos de carbono, y n es un entero con un valor de 1 ó 2, y cuaternizar subsiguientemente por lo menos 20 moles por ciento de las unidades del polímero aminolizado con un agente de alcohilación.

El invento crea también un procedimiento de preparar compuestos lineales de amonio cuaternario que comprende aminolizar un polímero de por lo menos 20 moles por ciento de un acrilato o metacrilato alcohólico y si se desea al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado por lo menos 20 moles por ciento de una amina de la fórmula.



T5



222807

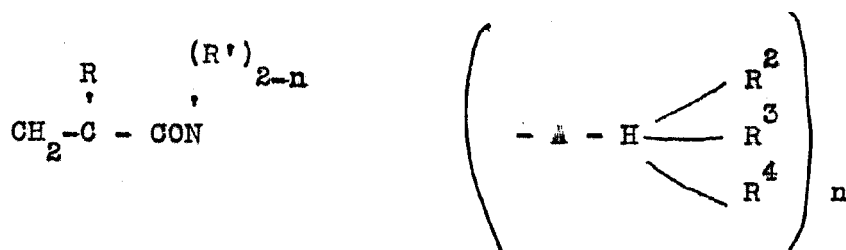
donde R' es hidrógeno o un grupo alcohílico con 1 a 2 átomos  
 de carbono, A es un grupo alcoholénico con 2 a 10 átomos de  
 carbono o un grupo alifático saturado divalente que consis-  
 te en una pluralidad de grupos alcoholénicos de 2 a 10 áto-  
 5 mos de carbono, cada par de los cuales está conectado por un  
 átomo de oxígeno de éter, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son (1) grupos alcohíli-  
 cos separados individualmente seleccionados que tienen 1 a  
 12 átomos de carbono, grupos hidroxialcohólicos con 2 a 12  
 átomos de carbono grupos alcoxialcohólicos con 2 a 12 áto-  
 10 mos de carbono, grupos (polialcoxi) alcohólicos con 2 a 12  
 átomos de carbono, o (2) un solo grupo saturado que, jun-  
 to con el átomo de nitrógeno, forma un grupo heterocíclico  
 que contiene 5 a 6 átomos en el anillo de los cuales 4 a 5  
 son carbonos y 1 a 2 se eligen de átomos de oxígeno, nitró-  
 15 geno y azufre, uno de los cuales es el átomo de nitrógeno  
 del grupo -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> de la fórmula, estando el segundo átomo,  
 si es nitrógeno, sustituido por un grupo alcohol de 1 a 18  
 átomos de carbono, R<sup>4</sup> es un grupo hidrocarburo alifático, sa-  
 turado o insaturado con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo  
 20 (polialcoxi)alcohílico con 2 a 18 átomos de carbono, un gru-  
 po hidroxialcohílico con 2 a 18 átomos de carbono, un grupo  
 aralcohílico o aralcohílico sustituido con 7 a 24 átomos de  
 carbono, o un grupo fenoxialcohílico con 7 a 24 átomos de  
 carbono, X es OH ó un átomo negativo formador de sal o radi-  
 25 cal, y n es un entero con un valor de 1 ó 2.

El invento crea además un procedimiento de pre-  
 parar compuestos lineales de amonio cuaternario que compren-



222807

de polimerizar una mezcla que contiene al menos 20 moles por ciento de un compuesto de la fórmula



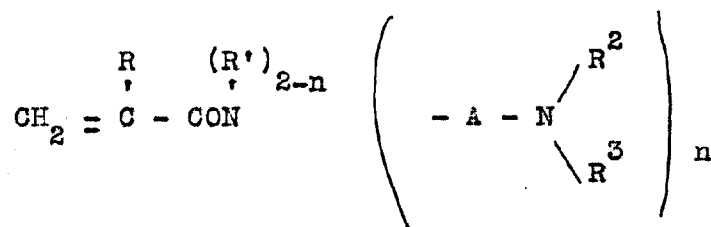
donde R es un hidrógeno o un grupo alcohílico con 1 a 3 átomos de carbono, R' es hidrógeno o un grupo alcohílico con 1 a 4 átomos de carbono, A es un grupo alcoholénico con 2 a 10 átomos de carbono o un grupo alifático saturado divalente que consiste en una pluralidad de grupos alcoholénicos de 2 a 10 átomos de carbono, cada par de los cuales está conectado por un átomo de oxígeno de éter, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> con (1) grupos alcohólicos separados individualmente seleccionados con 1 a 12 átomos de carbono, grupos hidroxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos alcoxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos (polialcoxi)alcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, o (2) un solo grupo saturado que, junto con el átomo de nitrógeno forma un grupo heterocíclico que contiene 5 a 6 átomos en el anillo, 4 a 5 de los cuales son carbonos y 1 a 2 se aligen de átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, uno de los cuales es el átomo de nitrógeno del grupo -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> de la fórmula, estando el segundo átomo, si es nitrógeno, sustituido por un grupo alcohílico de 1 a 12 átomos de carbono R<sup>4</sup> es un grupo hidrocarburo alifá-



222807

5 tico, saturado o insaturado, con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo (polialcoxi)alcohílico con 2 a 18 átomos de carbono, un grupo hidroxialcohílico con 2 a 18 átomos de carbono, un grupo aralcohílico o aralcohílico sustituido con 7 a 24 átomos de carbono, o un grupo fenoxialcohílico con 7 a 24 átomos de carbono, X es OH o un átomo radical negativo formador de sal, y n es un entero con un valor de 1 ó 2, y al menos otro compuesto monoetilénicamente insaturado.

10 El invento crea adicionalmente un procedimiento de preparar compuestos lineales de amonio cuaternario, que comprende polimerizar una mezcla que consiste al menos en 20 moles por ciento de



20 con al menos otro compuesto monoetilénicamente insaturado, y cuaternizar después por lo menos 20 moles por ciento de las unidades del polímero con un agente alcohilador, siendo R en la citada fórmula hidrógeno o un grupo alcohílico con 1 a 3 átomos de carbono, R' hidrógeno o un grupo alcohílico con 1 a 4 átomos de carbono, A un grupo alcohilénico con 2 a 10 átomos de carbono, o un grupo alifático saturado divalente, consistiendo en una pluralidad de grupos alcohilénicos de 2 a 10 átomos de carbono, cada par de los cuales está conectado por un átomo de oxígeno de éter, siendo

25

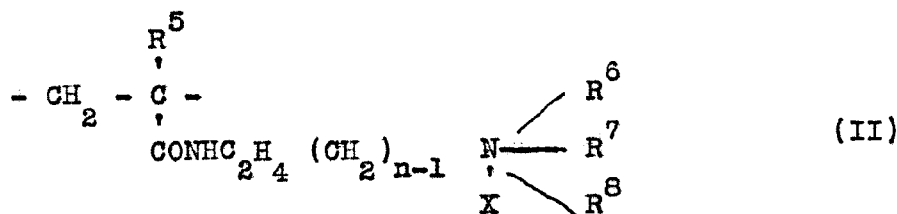


222807

5  $R^2$  y  $R^3$  (1) grupos alcohólicos, separados individualmente seleccionados con 1 a 12 átomos de carbono, grupos hidroxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos alcoxi-alcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos (polialcoxi) aralcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, ó (2) un sólo grupo saturado, que junto con el átomo de nitrógeno, forma un grupo heterocíclico que contiene 5 a 6 átomos en el anillo, cuatro a cinco de los cuales son carbonos y 1 a 2 se eligen de átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, uno de los cuales

10 es el átomo de nitrógeno del grupo  $-NR^2R^3$  de la fórmula, estando el segundo átomo, si es nitrógeno, sustituido por un grupo alcohólico de 2 a 18 átomos de carbono, y n es un entero con un valor de 1 ó 2.

15 Un grupo preferido de los compuestos de este invento son los que tienen unidades de la fórmula



20 donde  $R^5$  es hidrógeno o metilo, n es un entero de 1 a 2  $R^6$  y  $R^7$  son metilo o etilo, y  $R^8$  es un grupo hidrocarburo alifático saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono, y X tiene la misma significación antes citada. Otro grupo preferido son los que tienen la fórmula (II) en la cual los símbolos tienen la misma significación, salvo que  $R^6$  y  $R^7$  forman



222807

con el átomo contiguo de nitrógeno un grupo morfolino.  
Otro grupo preferido son los que tienen la fórmula (II) con  
los mismo significados de los símbolos que en el primer  
grupo preferido salvo que  $R^8$  es un grupo aralcohílico de  
5 la clase consistyente en un grupo bencílico y grupos benci-  
licos alcohol-sustituidos en que el grupo aralcohilo tiene  
1 a 18 átomos de carbono. De estos diversos grupos prefe-  
ridos, los compuestos en que  $R^5$  es hidrógeno son ventajo-  
sos en lo que respecta a la facilidad de su fabricación.

10                   Estos nuevos compuestos de amonio cuaternarios  
son productos resinosos sólidos que tienen por lo menos  
5 unidades monómeras que contienen en ellos grupos de amo-  
nio cuaternario. En general, los polímeros contienen de  
20 a 20.000 unidades monómeras, cinco de las cuales por  
15 lo menos contienen grupos de amonio cuaternario. Los po-  
límeros son de carácter lineal en el sentido de que no tie-  
nen enlaces transversales aunque pueden contener numero-  
sas ramificaciones desde el esqueleto lineal. La cadena o  
esqueleto lineal consiste en esencia totalmente en enlan-  
20 ces directos de carbono a carbono, no existiendo átomos  
intermedios o interruptores que no sean carbonos, salvo en  
las unidades terminales del polímero. Los polímeros contie-  
nen grupos de amonio cuaternario en cadenas laterales o  
grupos ramificadores y tales grupos de amonio cuaternario  
25 están conectados al núcleo lineal por enlaces alcoholena-  
mídicos.

Los enlaces amídicos contribuyen a la solubi-

222807



5 lidad en agua cuando los polímeros son de carácter soluble  
o dispersable en agua y tienden a reducir la hidrofobia  
cuando se trata de un polímero insoluble en agua. Los en-  
laces amídicos dan también reactividad para el formaldehi-  
do cuando el nitrógeno de este enlace lleva un hidrógeno  
reactivo. El grupo amida aumenta también la resistencia  
del polímero a la tendencia del agua dura a desactivar el  
polímero cuando es de un tipo que tiene propiedades bacte-  
ricidas. Es posible que esto se consiga por una acción de  
10 secuestro o de quelatinización.

Los polímeros del presente invento tienen  
efecto fungicida y bactericida y poseen la característi-  
ca insólita de no ser fototóxicos. En relación con estos  
usos, el enlace amídico muestra una sobresaliente ventaja  
15 sobre el enlace de éster porque es mucho más estable a la  
luz ultravioleta y a la humedad, haciendo que los compues-  
tos cuaternarios del presente invento sean más prácticos  
para su empleo en el campo que compuestos similares en los  
cuales los grupos de amonio cuaternarios están conectados  
20 a la cadena polimérica lineal por medio de enlaces de éster.

Pueden emplearse diversos métodos para hacer  
los compuestos de amonio cuaternarios del presente invento,  
como sigue:

(a) el procedimiento preferido es por la aminólisis de un  
25 éter polimerizado de un ácido alfa, beta-insaturado con  
una alcoholendiamina en la cual uno de los nitrógenos es  
un átomo de nitrógeno terciario, y la cuaternización subsi-



222807

guiente del polímero aminolizado.

5 (b) Un segundo método es aminolizar un ester polimerizado de un ácido alifático alfa-beta-insaturado por medio de una amina cuaternaria, que contenga además del átomo de nitrógeno cuaternario, un átomo de nitrógeno primario o secundario.

10 (c) También pueden hacerse por plimerización de la correspondiente aminoalcoholamina cuaternaria de un ácido monocarboxílico alfa,beta-insaturado. Tal polimerización, por supuesto, puede incluir la copolimerización con uno o más comonomeros distintos.

15 (d) Una cuarta forma de hacer los nuevos compuestos es polimerizar la correspondiente aminoalcoholamina terciaria de un ácido monocarboxílico alfa,beta-insaturado y cuaternizar luego el polímero.

Procedimiento (a). El primer método que es, con mucho el más preferible para muchos fines, es el de aminolizar ésteres acrílicos polimerizados, cuya aminólisis puede ser parcial o completa. Puede emplearse cualquier  
20 éster polimerizado de ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, o propacrílico. Un ester polimerizado puede ser un homopolímero o puede ser un copolímero que comprenda dos o más ésteres diferentes o puede comprender uno o más de los monómeros de éster acrílico copolimerizados con uno o más  
25 de los comonomeros siguientes: acrilonitrilo, los compuestos aromáticos de vinilo, más particularmente los hidrocarburos aromáticos de vinilo (por ejemplo, estireno, isopro-



222807

penil tolueno, los diversos dialcohol estirenos, etc.), otros  
compuestos alifáticos que contengan un grupo  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  por  
ejemplo, los diversos acrilometrilos sustituidos (por ejemplo  
metaacrilometrilo, etacrilometrilo, fenilacrilometrilo, etc.)  
5 acrilamida y las diversas acrilamidas sustituidas, (por ejem-  
plo, metaacrilamida, etacrilamida, los diversos acrilamidas  
N-sustituidas que son diferentes de las usadas en la prác-  
tica del presente invento y las diversas alcaacrilamidas N-sus-  
tituidas, por ejemplo, N-metilol acrilamida, N-monoalcohol  
10 y -dialcoholacrilamidas y metaacrilamidas, por ejemplo, N-mo-  
nometil-etil, -propil, butil, etc., y N-dimetil, -etil,  
-propil, -butil, etc., acrilamidas y metaacrilamidas N-mono-  
aril y -diaril acrilamidas y alcaacrilamidas, por ejemplo,  
N-monofenil y -difenil acrilamidas y metaacrilamidas, etc.)  
15 ésteres vinílicos, por ejemplo, acetato de vinilo, propie-  
nato vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo,  
valerianato de vinilo, etc., ésteres de un ácido acrílico  
(con inclusión del propio ácido acrílico y de los diversos  
acrílicos alfa-sustituidos, por ejemplo, ácido metaacrílico,  
20 ácido etacrílico, ácido fenil-acrílico, etc.), más particu-  
larmente, los ésteres alcohólicos de un ácido acrílico, por  
ejemplo, los ésteres, etílico, propílico, isopropílico, n-bu-  
tílico, isobutílico, butílico secundario, butílico ter-  
ciario, amílico, hexílico, heptílico, octílico, decílico,  
25 dodecílico, etc., de ácidos acrílicos, metaacrílicos, etacrí-  
lico, fenil-acrílico, etc., ésteres vinílicos, tales como  
éter butil vinílico, compuesto de vinilo normal, tales como



222807

H-vinil pirrolidona y olefinas, tales como etileno, compues-  
tos de vinilo fluorados, tales como fluoruro de vinilideno,  
así como otros compuestos aromáticos y alifáticos de vini-  
lo y otros compuestos que contengan un sólo grupo  $\text{CH}_2=\text{C}$  <

5                    Un polímero de acrilato de metilo, hemopolíme-  
ro o copolímero, es el material de partida polímero prefe-  
rido a causa de la facilidad y de la rapidez con que puede  
efectuarse la aminólisis con cualquiera de las aminas si-  
guientes, que contienen un nitrógeno terciario y un nitró-  
10                    geno primario o secundario dimetilaminoetilamina, dibutil-  
aminoetilamina, didocecilaminoetilamina, dietanolaminoetil-  
amina, di-(butoxiotil)aminoetilamina, N-(dimetilaminoetil)-  
N-metilamina, N-(dimetilaminoetil) N-butilamina, N-(dibutil-  
aminoetil)-etilamina, bis-(dimetilaminoetil)amina, dimetil-  
15                    aminopropilamina, N-(aminoetil)morfalina, N-aminopropilami-  
na, N-(aminoetil)morfolina, N-(aminopropil) morfolina, di-  
metilaminobutilamina, dimetilaminohexilamina, dimetilamino-  
octilamina, dimetil-aminodecilamina, 2-aminobutildimetilami-  
na, dietilaminopropilamina, H-(aminopropil)-piperidina.  
20                    N-(aminopropil)pirrolidina, dimetilaminoetoxietilamina,  
(di-2-etilhexilaminopropilamina, H-aminoetil) tiamorfolina,  
H-aminoetil)pirrolidina, N-(aminoetil)2,4,4,-trimetilpirro-  
lidina, H-aminopropil)-N'-metil piperacina, H(amino-propil)-  
N'estearil piperacina. En general, la aminólisis se reali-  
25                    za en un medio anhidro o que sólo contenga poca agua a menos  
que se deseen grupos carboxílicos considerables en el produc-  
to polímero final. La propia amina puede servir como di - -



222807

solvente así como reactivo para aminolizar el metil acrilato polimerizado y la aminolisis puede efectuarse a temperaturas de 90 a 130° C. En un tiempo de 96 a 24 horas, respectivamente, siendo en general el tiempo requerido inversamente proporcional a la temperatura. En presencia de un exceso triple a cuádruplo de la amina, la aminolisis completa puede efectuarse en los tiempos y temperaturas que acabamos de mencionar, y se ha encontrado que cuanto mayor sea la temperatura empleada, mayor será el peso molecular final del polímero obtenido. Es innecesario un catalizador para acelerar la reacción, pero puede usarse un alcóxido tal como metóxido sódico, etóxido sódico o similares en cantidades de 0,5 a 20% en peso del polímero. Con un catalizador, una cantidad de la amina equivalente a los grupos de éster a aminolizar, puede disolverse en un disolvente tal como tolueno a amina adicional, la misma o diferante, o un alcohol, tal como metanol, etanol o butanol, y la aminolisis completa puede obtenerse en 8 horas a una temperatura de 80 a 90°C. Un sistema ventajoso es comenzar en tolueno, en el cual es soluble el éster polimerizado y, durante la reacción, añadir un alcohol tal como metanol, etanol o butanol, en el cual sea soluble el polímero aminolizado y retirar luego el disolvente para obtener el polímero final.

Los esteres polímeros de alcoholes distintos del metílico, tal como el alcohol etílico, el propílico, el butílico, etc., requieren un aumento en los tiempos y



222807

temperaturas para producir una conversión correspondiente de grupos ésteres a grupos amido en el polímero. En general, cuando la amina usada contiene un átomo de nitrógeno primario, es necesario mantener el medio de reacción que contiene el éster polímero y la amina a una temperatura inferior a 130°C con el fin de evitar la formación de amida con el consiguiente enlace transversal y la insolubilización del polímero final. Sin embargo, cuando la aminolisis se efectúa mediante una amina que contiene un átomo de nitrógeno secundario en lugar de un átomo de nitrógeno primario, no existe posibilidad de enlace transversal o de formación de imida de modo que puedan usarse mayores temperaturas hasta 180-200°C.

Los ésteres polimerizados de los ácidos insaturados en los que el átomo de carbono alfa está sustituido por un grupo alcohilo, tal como metilo, etilo, propilo o isopropilo, de los cuales son típicos el metacrilato de metilo, el etilacrilato de metilo y el propilacrilato de metilo, son más difíciles de aminodizar y cuando para este fin se utiliza una amina que contiene un átomo de nitrógeno primario, es difícil conseguir aminolisis de 60 a 100% de los grupos esteres sin enlace transversal. En general, sin embargo, la aminolisis puede efectuarse a temperaturas de 180 a 200°C durante 3 a 7 horas con obtención de productos sin enlace transversal que estén aminolizados hasta el 60%. En general, para conseguir una mayor proporción de los grupos esteres todos ellos en el polímero aminolizado



222807

5 puede hacerse reaccionar un exceso de quáuple a décuple de la amina a una temperatura de 130°C durante un tiempo de 4 a 7 días. Alternativamente, puede usarse un catalizador de alcóxido con un exceso de doble a cuádruplo de amina o con una cantidad de amina equivalente a los grupos ésteres a aminolizar a 130°C.

10 A medida que el sustituyente alcohólico en el átomo de carbono alfa del ácido acrílico aumenta de tamaño, se refieren en general condiciones más enérgicas. Análogamente, a medida que el grupo alcohólico del éster aumenta en tamaño, se requieren condiciones más energicas para efectuar la aminolisis; así, cuando el metacrilato de metilo polimerizado se sustituye por metacrilato de etilo polimerizado, deben usarse tiempos más largos y temperaturas más altas. Como ya hemos dicho, la formación de imida puede impedirme mediante el empleo de aminas que contengan un átomo de nitrógeno secundario y ningún átomo de nitrógeno primario.

15 La diferencia de reactividad de estos diversos ésteres hace posible obtener para todos los fines prácticos una aminolisis selectiva de copolímeros que contienen unidades de ésteres diferentes. Por ejemplo, cuando el compuesto final de amonio cuaternario deseado que ha de producirse es uno que contiene metacrilato de metilo como unidades como-  
20 nómeras, un copolímero de acrilato de metilo y metacrilato de metilo en proporciones apropiadas puede servir como material de partida, de modo que la aminolisis convierta los  
25 grupos éster de las unidades de acrilato de metilo en unida-



22267  
des de amida sin afectar a las unidades de éster de metacri-  
lato de metilo en medida considerable. Tal aminolisis, por  
ejemplo, puede efectuarse a 80-120°C en presencia de una can-  
tidad de una amina que equivalga a los grupos de éster en  
5 la parte de acrilato de metilo del copolímero. Análogamen-  
te, si se desea producir un copolímero que contenga grupos  
de amonio cuaternario con uno o más comonomeros del tipo no  
éster arriba mencionado, tal como estireno, un copolímero  
correspondiente, tal como de estireno y acrilato de metilo,  
10 puede usarse como material de partida en el cual la propor-  
ción de unidades de acrilato corresponde al número de unida-  
des de acrilamida que se desea cuaternizar y todas estas uni-  
dades de acrilato pueden convertirse en grupos amida en la  
aminolisis.

15 Después de la aminolisis, el polímero resultan-  
te puede cuaternizarse por medio de un agente de alcohila-  
ción (que en esta Memoria pretende incluir agente de aral-  
coholación y agentes de aralcoholación sustituidos) tal co-  
mo cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de bencilo,  
20 cloruro de alilo, cloruro de alilo sustituido, por ejemplo,  
cloruro de docecilalilo, cloruros de dodecenilo, cloruros de  
alcoholbencilo, por ejemplo, cloruros de octilbencilo (a par-  
tir de diisobutileno) y compuestos aromáticos similares clo-  
rometilados, por ejemplo, cloruro de clorobencilo, tiofeno,  
25 clorometilado, furano clorometilado, naftalina clorometila-  
da, o bromuro de yoduros correspondientes, por ejemplo, bro-  
muro de fenoxietilo, yoduro de metilo; sulfato de dimetilo,



222807

sulfito de dimetilo, fosfito de dimetilo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno, y óxido de butireno. La cuaternización puede efectuarse en un disolvente polar, por ejemplo, en agua, dimetilformamida, dimetilacetamida, acetonitrilo, o un alcohol inferior, como metanol, etanol, isopropanol y similares. En algunos casos pueden usarse temperaturas desde la ambiente a 125°C o incluso hasta 150°C. Con preferencia, la temperatura se mantiene a 80-90°C lo cual puede conseguirse fácilmente sometiendo a reflujo con alcohol etílico como disolvente. Puede emplearse un periodo de 1 a 12 horas, según la reactividad del agente alcoholador. En general bastan unas 4 horas. Si se desea únicamente la cuaternización de parte de los átomos de nitrógeno terciario, la cantidad de agente alcoholador puede reducirse para que corresponda al número de átomos de nitrógeno terciario que se desea convertir.

Procedimiento (b).- El segundo método para producir los nuevos polímeros cuaternarios es el de aminolizar un polímero o copolímero de cualquiera de los ésteres mencionados en el procedimiento (a) por medio de compuestos cuaternizados apropiados que contengan un átomo de nitrógeno primario o secundario además del átomo de nitrógeno cuaternario. Así, cualquiera de las aminas enunciadas en el procedimiento (a) en las cuales el nitrógeno terciario está sustituido por un grupo cuaternario derivado que comprenda como componente un grupo alcohol o aralcohol correspondiente a cualquier agente alcoholador o aralcoholador mencionado en



222807

el procedimiento (a) pueden usarse para aminolizar los es-  
teres polimerizados. En general, la aminolisis es similar  
a la del procedimiento (a), realizándose en un disolvente  
para el polímero inicial y preferiblemente también para el po-  
5 límero final que contiene nitrógeno cuaternario. La dimetil-  
formamida y la dimetil acetamida son particularmente útiles  
como disolventes. Puede emplearse una cantidad de la amina  
equivalente a las unidades de éster y la temperatura puede ir  
desde unos 105° a 120°C durante 48 horas, empleándose pre-  
10 feriblemente una temperatura de 115 a 120°C.

Procedimiento (c)..- El tercer procedimiento implica la prepa-  
ración de una acrilamida, metacrilamida, alfa-etilacrilamida,  
o alfa-propilacrilamida a partir del cloruro del ácido  
correspondiente (acrílico, metacrílico, etacrílico o pro-  
15 pacrílico) y una de las aminas enunciadas antes en el proce-  
dimiento (a).

La amina resultante puede cuaternizarse con  
cualquiera de los agentes de alcoholación mencionados an-  
tes en el procedimiento (a).

20 Por ejemplo, una mezcla, de 17,9 grs. (0,109  
moles) de dimetilaminopropilacrilamida monómero 13,8 grs.  
(0,109 moles) de cloruro de bencilo, 74 grs. de etanol also-  
luto (30% de sólidos) y di-beta-naftol se calentaron a re-  
flujo durante dos horas. El producto resultante se aisló  
25 por concentración en vacío.

El monómero resultante que contiene nitrógeno



22287

de amonio cuaternario puede polimerizarse luego, por ejemplo  
par el uso de peróxido de hidrógeno como catalizador o de  
una mezcla de persulfato amónico con hidrosulfito de sodio  
como catalizador. En general puede usarse 0,5% del peróxi-  
do de hidrógeno o una mezcla de 0,5% del sulfato con 0,2%  
de hidrosulfito de sodio. Pueden emplearse agentes de trans-  
ferencia y otros reguladores del peso molecular. Por este  
procedimiento pueden obtenerse generalmente polímeros de  
peso molecular de 5.00 a por lo menos 50.000. Por copoli-  
merización con los otros comonomeros monoetilénicamente in-  
saturados, mencionados en el procedimiento (a), pueden con-  
trolarse o predeterminarse a voluntad las propiedades del  
polímero final, particularmente su solubilidad.

Dependiendo del comómero particular selec-  
cionado, el polímero obtenido puede cambiar desde soluble  
en agua a soluble en aceite, a solubles en alcohol o a cual-  
quier combinación de estas solubilidades.

Procedimiento (d).- El cuarto método implica la preparación  
de la amida a partir de los cloruros de los ácidos y aminas  
arriba mencionados y la subsiguiente polimerización y cua-  
ternización. La amida puede polimerizarse con o sin uno o  
más comonomeros de los arriba enunciados por medio de peróxi-  
do de hidrógeno o persulfato amónico o potásico en combina-  
ción con hidrosulfito sódico en las preparaciones arriba ci-  
tadas y el polímero resultante se cuaterniza luego haciendolo  
reaccionar con agente acchilador o aralcoholador suficiente  
de los arriba enunciados para convertir por completo o par-



222807

5 oialmente los átomos de nitrógeno amínico terciario del polímero o copolímero en grupos de nitrógeno cuaternario. Este procedimiento es apto para producir polímeros de peso molecular menor, tal como de 5.000 a 100.000 pero en general es necesario tomar precauciones especiales para evitar ge-  
lificación cuando se desean polímeros superiores.

10 El procedimiento (a) tiene ventajas de que permite producir un polímero final que contiene nitrógeno de amonio cuaternario con cualquier peso molecular sea bajo o alto, tal como pesos moleculares desde 5.000 a 1.000.000. Evita la preparación y el aislamiento de un monómero sensible del tipo requerido por los procedimientos (c) y (d). Es también versátil porque pueden obtenerse una gran variedad de aminas polímeras a partir del mismo polímero básico, cuyas poliamidas pueden convertirse en una gran variedad de  
15 los polímeros finales de amoni cuaternario. El procedimiento preferido empleo también como materiales de partida polímeros relativamente baratos. Sobre el procedimiento (b) tiene la ventaja de que no implica una tan gran disparidad de polaridad entre los polímeros de partida y los polímeros  
20 finales durante la aminólisis, de modo que se disponen de una mayor selección de disolventes en los cuales son solubles tanto el polímero inicial como final.

25 Los procedimientos de aminólisis designados con (a) y (b) en lo que antecede dejan prácticamente siempre algunos grupos carboxilo libres en los copolímeros aminolizados a menos que se tenga extremo cuidado para mantener con-

222807

15



dicciones estrictamente anhidras durante la reacción. Los grupos carboxilo pueden evitarse cuando se mantienen estrictamente condiciones anhidras. Sin embargo, se ha encontrado que las condiciones prácticas en que existen una pequeña cantidad de agua el producto polimero obtenido por la operación de aminólisis en el procedimiento (a) contiene de 0,1 a 10% molar de grupos carboxilo, dando así al polimero un carácter anfótero. Sin embargo, inesperadamente, se ha encontrado que es posible cuaternizar sustancialmente por completo los átomos de nitrógeno terciario en el copolímero aminolizado resultante que contiene grupos carboxilo, sin que se provoque insolubilización por enlace transversal por formación de sal.

Las propiedades de los copolímeros dependen del carácter de los grupos de amonio cuaternario y también de las propiedades y del carácter de cualquier otro comonomero o comonomeros presentes en el producto. Como hemos señalado antes, pueden obtenerse diversas solubilidades. Por ejemplo, el compuesto de amonio cuaternario, obtenido por la aminólisis de acrilato de metilo polimerizado hasta por lo menos 20% de sus grupos ester, y que tiene al menos 20% de sus unidades convertidas en unidades de amonio cuaternario que lleva en grupos alcoholes menores es soluble en agua. Un polimero similar derivado de metacrilato de metilo polimerizado, requiere que por lo menos 30% de los grupos ester estén aminolizados y luego cuaternizados con pequeños grupos alcohol en el nitrógeno cuaternario para producir una solu-



222807

bilidad correspondiente en agua. Proveyendo grupos de cadenas largas en el nitrógeno de amonio cuaternario o en un comonomero con las unidades de amida cuaternizadas, puede obtenerse solubilidad en aceite. En general, todos los polímeros solubles en agua y solubles en aceite son también solubles en alcohol salvo que los que tienen una gran proporción de cadenas muy largas.

Los polímeros son útiles para muchos fines. Así, pueden servir como bacteriocidas, fungicidas, agentes antiestéticos para el tratamiento de materiales plásticos hidrófobos, tales como ésteres de celulosa, acetato de celulosa, resinas, vinílicas, etc. en forma de fibras, filamentos, películas, hilos, tejidos; para la absorción de iones de ácido desde líquidos, tales como aceites o soluciones acuosas; como agentes floculadores y agregadores, dispersantes, agentes ablandadores para textiles o películas celulósicas, especialmente rayos, acetato de celulosa y algodón; como componentes modificadores de materiales formadores de películas, para mejorar el tinte de fibras filamentos, películas, textiles y otros artículos con forma, hechos de ellos, particularmente de acetato de celulosa y polímeros de acrilonitrilo que contienen por lo menos 75% de acrilomitrilo en la molécula polímera, especialmente cuando se usa un disolvente común tal como dimetil formamida o dimetil acetamida para preparar un material de hilatura o de exclusión que contiene el polímero formador de película y el polímero modificador del tinte; como agentes de enclaje, especialmen-



222807

te para su adición a pulpa de papel o pulpas celulósicas en las cuales son absorbidos selectivamente y en las cuales están destinadas a anclar materiales ácidos, tales como copolímeros de ácido acrílico o metacrílico con otros monómeros vinílicos y también para aislar fracciones proteínicas formando un complejo insoluble y regenerante la proteína.

Para su empleo como fungicidas bactericidas no fitotóxicos, operan todos los compuestos de este invento, pero un grupo preferido de los compuestos del invento son los de solubilidad limitada en agua que contienen 30 a 70% de unidades monómeras con nitrógeno cuaternario en las cuales el número medio de carbonos en las unidades monómeras que contiene un grupo cuaternario es de 10 a 40 carbonos. Un grupo preferido contiene 30 a 70 moles por ciento de unidades monómeras de la fórmula (II), en las cuales  $R^5$  es hidrógeno o metilo,  $n$  es un entero de 1 a 2,  $R^6$  y  $R^7$  son metilo o etilo y  $R^8$  es un grupo hidrocarburo predominantemente alifático de 3 a 18 átomos de carbono con tipo alílico de insaturación, tal como alilo dodeconilo (5,5,7,7-tetrametilo-2-octenilo), o un grupo bencilico sustituido, tal como hexilbencilo octilbencilo, dibutilbencilo, 2-cloro-4-hexil bencilo. Estos grupos se prefieren a causa de su tenacidad sobre las hojas y de su función bactericida óptima conjuntamente con su actividad fungicida. Ha de entenderse, que compuestos con actividad similar pueden obtenerse a partir de polímeros con más de 70 moles por ciento de unidades que contienen nitrógeno cuaternario si el número medio



222807

de átomos de carbono en estas unidades se aumenta correspondientemente.

Para muchos fines, como en aplicaciones de absorción de iones, se prefieren polímeros que contengan 90% o más de unidades con nitrógeno cuaternario.

Ejemplo 1.

(a) Se cargan en un reactor 2.090 grs. de una solución al 53,5% en tolueno de poliacrilato de metilo (13 moles) (peso molecular de 15.000 a 25.000), con una viscosidad Gardner-Hollt de Z 4 + (75 poises) como solución al 50% en tolueno a 25°C. Luego se eliminan 500 grs. de tolueno por agitación y calentamiento (baño de vapor) de la solución a presión reducida (30-50 mms.). A la solución viscosa o incolora del polímero que subsiste, se añaden 755 grs. de dimetilaminopropilamina (7,5 moles) y 200 mls. de butanol y la mezcla se calienta con agitación hasta que se vuelva homogéna. Una solución de 200 grs. de una solución al 25% de metóxido sódico en metanol (5% de metóxido sobre el poliacrilato) se diluye con 200 mls. de butanol y se añade a gotas a la solución caliente. Esta adición se realiza lentamente para evitar la gasificación del polímero. La mezcla final se calienta a reflujo durante 16 horas.

(b) La solución resultante (en la cual el polímero está aproximadamente 57% aminolizado) se diluye con 15 litros de etanol absoluto y se agita a 80-85°C hasta que la solución sea homogéna. A esta temperatura, se añaden lentamente 1.790 grs. de un cloruro de octil bencilo (7,5 moles)



222807

(obtenido por clorometilación del producto de alcoholación de benceno con octano-2). La solución resultante se calienta a 80-85°C durante 12 horas. El compuesto cuaternario aislado por evaporación del disolvente, formación de una papilla del residuo sólido con éter de petróleo y secado, es un polvo de color canela claro ligeramente soluble en agua con un contenido total de nitrógeno de 5,2% y un contenido de cloro de 7,5%. Los valores teóricos para el correspondiente compuesto cuaternario de un polímero completamente aminolizado son 7,1% de nitrógeno y 9% de cloro. El compuesto aislado exhibe resistencia excelente a la hidrólisis y a la radiación ultravioleta.

(c) la solución resultante de la parte (b) de este ejemplo puede usarse como tal o diluida con acetona y convertirse luego en un polvo humectable por incorporación de dispersantes y polvos inorgánicos, tales como talco y arcilla, y secando. Un polvo humectable así obtenido tiene una fungitoxicidad para Stemphylium sarcinaeforme equivalente a una  $Dl_{50}$  (dosis letal para inhibición del 50% de la germinación de esporas) de 10 a 50 dpm y contra Monilinia fructicola por ejemplo hasta una  $Dl_{50}$  de 5 a 10 ppm. y muestra una tenacidad excelente.

Tiene un coeficiente de fenol de 19 contra Salmonella tythosa y 1,3 contra Staphylococcus Aureus y parece ser solamente poco desactivo por cationes polivalentes (tales como calcio, magnesio) que ocurren en las aguas duras.

#### Ejemplo 2-

(a) el producto aminolizado de la parte (a) del



222807

ejemplo 1 se cuaterniza con cloruro de bencilo (7,5 moles)  
por el procedimiento del ejemplo 1 (b) en lugar de cloruro  
de octilbencilo. El compuesto cuaternario resultante se li-  
berta del disolvente y se obtiene como polvo de color canela  
5 claro fácilmente soluble en agua. Este material tiene una  
DI<sub>50</sub> para Stemphylium macrospora y Monilinia fruticola  
de 5 ppm. pero tiene una tenacidad relativamente mala. A  
concentración de 1% no mostró fitotoxicidad contra tomates.  
Sin embargo, el monómero cuaternario, cloruro de bencil di-  
10 metil amonio, propilo acrilamida, mostró aproximadamente  
1/10 de esta fungitividad pero dañó severamente la planta.

El cloruro bencilo policuaternario tiene un  
coeficiente de fenol de 1,9 contra Salmonella typhosa y de  
1,3 contra Staphylococcus aureus. No parece que se a inhi-  
15 bido por suero.

(b) Se obtienen productos cuaternarios con pro-  
piedades tóxicas similares por cuaternización con sulfato  
de dimetilo. Estos polímeros son particularmente útiles  
como agentes de anclaje para pulpa de papel y para la pre-  
20 paración de membranas termoselectivas.

### Ejemplo 3.

El producto de la aminólisis de la parte (a)  
del ejemplo 1 se cuaterniza con cloruro de alilo (7,5 moles)  
por el procedimiento del ejemplo 1 (b). El compuesto cua-  
25 ternizado resultante se liberta de disolventes y se obtiene  
como polvo de color canela claro fácilmente soluble en agua.



Este material tiene una  $DL_{50}$  Stemphylium sarcinaeforme y Monilinia fructicola de entre 1 y 5 partes por millón y tiene una excelente tenacidad. A concentración de 1% no muestra fototoxicidad contra tomates.

5 Ejemplo 4.

El producto de la aminólisis de la parte (a) del ejemplo 1 se cuaterniza por el procedimiento de Ejemplo 1 (b) salvo que el agente de alcoholación se reemplaza con 7,5 moles de cloruro de 5,5,7,7-tetrametil-2-octenilo. El compuesto cuaternario resultante se libera de disolvente y se obtiene como polvo de color canela claro ligeramente soluble en agua. Este material tiene una  $DL_{50}$  para Stemphylium sarcinaeforme de menos de 1 y para Monilia fructicola de 1 a 2,5 ppm y tiene una buena tenacidad. A concentración de 1% no muestra toxicidad contra tomates. Este compuesto de amonio cuaternario tiene un coeficiente de fenol de 35 contra Salmonella thyphosa y de 18 contra Staphylococcus aureus.

10

15

Ejemplo 5.

El producto de aminólisis del ejemplo 1 (a) se cuaterniza por el procedimiento del Ejemplo I (b) salvo que el agente de alcoholación se sustituye con 7,5 moles de cloruro de metil-dodecibencilo (el producto de clorometilación del compuesto obtenido por la alcoholación de tolueno con propileno tetrámero). El compuesto cuaternario resultante se libera de disolvente y se obtiene como polvo de color canela claro insoluble en agua. Tiene una  $DL_{50}$  hacia

20

25

222807



Stemphylium sarcinaeforme de 10 y hacia Monilinia fruticola de 100 ppm y tiene buena tenacidad. A concentración de 1% no muestra toxicidad contra tomates. El compuesto tiene un coeficiente de fenol de 11 contra Salmonella Typhosa y de 6,7 contra Staphylococcus aureus.

Ejemplo 6.

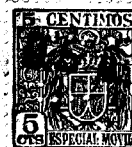
(a) se introduce poliacrilato de metilo purificado (86 grs.) del Ejemplo 1 en un reactor y se añade 408 grs. de dimetilaminopropilamina (4 moles). La mezcla se calienta a 100°C para efectuar disolución y luego se calienta a 115-120°C durante 24 horas. La amina en exceso se retira por destilación a presión reducida y el producto, sustancialmente aminolizado por completo se aísla como sólido de color canela. Contiene 17% N (N teórico 17,9%). Es muy soluble en agua. Las soluciones de 10% de concentración son de consistencia fluida (viscosidad Gardner-Holdt de menos de A.).

(b) El producto aminolizado (85 grs.) se introduce en 425 grs. de etanol absoluto en un reactor y se añaden 197 grs. de cloruro de octilbencilo del Ejemplo 1 y la cuaternización se efectúa como en el Ejemplo 1 (b).

El sólido canela obtenido tiene ligera solubilidad en agua. Es un fungicida no fitotóxico y tiene buena tenacidad.

Ejemplo 7.

El producto de la aminólisis del Ejemplo 6 (a) se caracteriza con suficiente sulfato de dimetilo para cuatern-



222807

nizar todos los átomos de nitrógeno terciario disponibles. El producto es un sólido acuosoluble con fungitoxidad excelente y actividad bactericida excelente. Cuando se añade a una papilla de arcilla, el producto muestra actividad agregadora o floculante cuando se usa en pequeñas cantidades del orden de 0,01% o menos y como dispersante a concentraciones mayores, tales como 0,5 a 1%. Es así útil en baja concentración para acondicionar suelos. También es útil a concentraciones algo mayores con, dispersantes para pigmentos en el estampado o teñido con pigmentos de textiles.

Una solución de acetona conteniendo 5 a 10% de agua de 1,5% del polímero cuaternizado y 15% de acetato de celulosa se expulsa como película delgada en agua como coagulante para producir una membrana que contiene el polímero y que posee permselectividad iónica. Este compuesto cuaternario, cuando se introduce en una pasta de papel en un batidor en un anaquele eficiente para polímeros lineales sintéticos que contienen de 0,5 a 8% de ácido acrílico en peso, ácido metacrílico o ácido itacónico. Es un agente antiestético eficaz para fibras que han de tratarse por ejemplo por estiraje, curado, torsión, etc., y para hilos y tejidos textiles.

Puede disolverse en una solución en dimetil formamida de un polímero de acrilometrilo en una cantidad de 55 a 10% en peso del poliacrilanitrilo para mejorar el teñido subsiguiente de fibras u otros artículos de forma hechos con ella y también su retención o recuperación de la humedad.



222807

Ejemplo 8.

(a) Un polimetilacrilato (con una viscosidad de 22-de Gardner-Holdt) a 25°C, en solución al 20% en acetato de etilo (p.mol. de 200.000 a 250.000) se disuelve en  
5 dimetilaminopropilamina en exceso (4 moles por mol de poliacrilato) y se calienta a 115-120°C durante 24 horas. El polímero se aísla por eliminación del exceso de amina (evaporación a presión reducida). Es un sólido higroscópico, muy soluble en agua que produce una solución viscosa en  
10 agua incluso a baja concentración de 1%.

(b) Se cuaterniza por sulfato de dimetilo por el procedimiento del Ejemplo 7 y por cloruro de bencilo por el procedimiento del Ejemplo 2 (a). Estos productos de peso molecular altos son especialmente útiles como agentes de  
15 floculación y agregación para acondicionar suelos, mejorar la filtración, especialmente de minerales lixiviados con ácido y clarificación de extractos de caña azúcar, purificación de agua de abastecimiento, concentración de minerales y pigmentos. Son activos sobre una amplia gama de pH  
20 conjuntamente con una gran variedad de materia en suspensión. Para estos fines de floculación, son eficaces a concentración extremadamente bajas, de 2 a 100 ppm.

Ejemplo 9

Acrilato de butilo y acrilato de metilo se copolimerizan en una relación molar de 50/20. El polímero se  
25 disuelve en dimetilformamida para dar una solución al 50% y se añade un equivalente molar de N-dimetilaminoetil-M-butilamina. La solución resultante se calienta a 150-160°C duran-



222807

te 48 horas. El polímero se aísla por precipitación con agua y se seca. El contenido de nitrógeno indica que 40% de los grupos ester presentes se han convertido en amida.

5 Una solución del polímero en etanol se alcohila con bromuro de fenoxietilo y el compuesto cuaternario resultante resulta ser bactericida cuando se evalúa para el coeficiente de fenol.

Ejemplo 10.

10 Un copolímero de estireno y acrilato de metilo que contenía 60 moles % de estireno se disuelve en di(butoxi-  
rietil) aminoetilamina en exceso y la solución se calienta a 100°C durante 96 horas. El polímero se aísla por precipitación con isooctano y contiene 32 moles % de grupos amida.

15 La alcohilación con óxido de etileno da un material fuertemente básico soluble en metanol y mezclas de agua y metanol. El tratamiento del hidróxido de amino cuaternario con ácido clorhídrico acuoso da un producto neutro, el cloruro de hidroxietil amonio cuaternario. Este material  
20 tiene una solubilidad fronteriza en agua y se comporta como un agente de actividad superficial que da buena espuma cuando se agita con agua. El compuesto policuaternario es bactericida y fungitóxico.

Otra de la parte poliamida con cloruros de p-clo  
25 robencilo. El compuesto policuaternario resultante se aísla como película quebradiza, bastante rígida, por evaporación del disolvente. La película así preparada es útil co-



222807

mo separador selectivo de iones en baterias o celdas electrolíticas.

Ejemplo 11

5 Un copolímero de ácido acrílico y acrilato de metilo conteniendo 5 moles % de ácido acrílico se disuelve en aminopropil morfolina en exceso y se convierte en amida por calentamiento a 110°C durante 48 horas. La amida en exceso se elimina por permutación iónica con una solución del polímero con una resina de permutación de ácido.

10 El producto se alcoholiza con cloruro de metil-dodocibencilo para dar un cuaternario que es útil como fungicida no fitotóxico.

Ejemplo 12.

15 Un copolímero de acrilato de metilo y acrilomitrilo conteniendo 40 partes del mitrilo se disuelve en dimetilformamida y dimetilaminoetilamina. La solución se calienta a 140°C durante 12 horas. El polímero resultante puede llevarse a la forma de una película expulsando la solución del polímero en agua.

20 El polímero modificado por poliamida en dimetilformamida se alcoholiza con sulfato de dimetilo y el cuaternario polímero se expulsa como película por coagulación con agua. La película seca es tenaz y flexible, tiene buenas propiedades de recuperación de humedad y se tiñe fácilmente.

Ejemplo 13.

25 Se copolimerizan etileno y acrilato de metilo en tal relación que el polímero final contiene 10% molar de etileno. El polímero se disuelve en tolueno, y se añade un equivalente molar de dimetilaminodecilamino. La solución se



1950

222807

calienta a 80°C y se añade metóxido sódico en metanol, lentamente. Se usa como 15 moles % de metóxido referido a la amina. La reacción se mantiene a 80-85°C durante 12 horas. El producto se aísla por evaporación del disolvente y es insoluble en agua pero soluble en metanol o ácido clorhídrico diluido. El análisis del N indica conversión de 70% a amida.

El producto aislado anterior se divide en tres porciones que se alcoholan con cloruro de fenoxietilo, cloruro de *p*-clorobencilo, y cloruro de dodecenilo, respectivamente. En cada caso, el poliecuaternario derivado se un buen bactericida y fungicida.

#### Ejemplo 14.

Un copolímero de acrilato de metilo-acetato de vinilo conteniendo 80 moles % de acrilato se disuelve en dimetilaminoetoxietilamina en exceso y la solución se calienta a 115°C durante 30 horas. El producto se aísla por precipitación con una fracción de hidrocarburo del petróleo y secado, como sólido muy acuoso soluble que contiene 70% de grupos amida y aproximadamente 10% de grupos hidroxil derivados por la aminólisis del acetato de vinilo.

Este producto se alcohola con clorometilnaftalina para dar un producto con sólo ligera solubilidad en agua. La alcoholación con clorometiltiofeno da un poliecuaternario acuoso soluble activo como fungicida.

#### Ejemplo 15.

Un copolímero de 65 moles % de acrilato de me-

222807



5      tilo/N-vinil-2-pirrolidona se disuelve en dimetilformamida y se añade bis(dimetilaminoetil) amina en una relación 2:1 molar referida al polímero. La solución se calienta a 150-160°C durante 24 horas. El polímero se purifica por precipitación con benceno y se seca. El producto es fácilmente soluble en agua.

10      Una parte de este producto se alcoholiza con óxido de propileno para dar un hidróxido policuaternario fuertemente básico útil como disolvente para materiales celulósicos. La neutralización con ácido acuoso de la correspondiente sal policuaternaria. Este compuesto se aplica en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a películas o fibras u otras formas materiales sintéticas tales como poliamidas (nylon), homopolímeros de poliacrilonitrilo y copolímeros, poliésteres, por ejemplo, tereftalato de polietileno y similares e impide o reduce la acumulación de cargas sintéticas.

15      El hidróxido policuaternario preparado más arriba se trata en solución acuosa con 10 equivalentes de óxido de etileno. La neutralización con ácido clorhídrico diluido da un policuaternario de óxido de polietileno muy eficaz como antiestáticos sobre sintéticos con forma.

20      Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 6 de Julio de 1.954, bajo el número 441.643, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

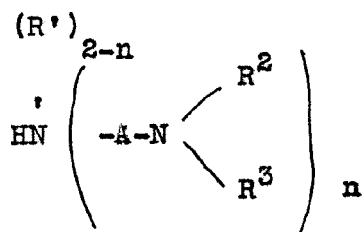


222807

NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España son los siguientes:

- 5 1ª. - Un procedimiento de preparar compuestos amónicos cuaternarios lineales, caracterizado por aminolizar un polímero de por lo menos 20 moles por ciento de un acrilato o metacrilato alcohílico, y si se desea por lo menos otro monómero, monoetilénicamente insaturado, con una
- 10 amina de la fórmula:



15 donde R<sup>1</sup> es hidrógeno a un grupo alcohílico con desde 1 hasta 4 átomos de carbono, A es un grupo alquilénico que tiene 2 a 10 átomos de carbono o un grupo alifático saturado diva-



1956

222807

lente que consiste en una pluralidad de grupos alcohólicos de 2 a 10 átomos de carbono, cada par de los cuales está conectado por un átomo de oxígeno de éter,  $R^2$  y  $R^3$  son (I) grupos alcohólicos separados individualmente seleccionados que tienen de 1 a doce átomos de carbono, grupos hidroxialcohólicos que tienen de dos a doce átomos de carbono, alcoxialcohólicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono grupos (polialcoxi)alcohólicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, o (2) un solo grupo saturado que junto con el átomo de N forma un grupo heterociclo que tiene de 5 a 6 átomos en el anillo de los cuales 4 a 5 son carbonos y 1 a 2 se eligen de átomos de O, N y H, uno de los cuales es el átomo de N del grupo  $\text{NR}^2\text{R}^3$  de la fórmula, estando el segundo átomo, si es nitrógeno, sustituido por un grupo alcohólico de 1 a 18 átomos de carbono, y n es un entero que tiene un valor de 1 ó 2, y cuaternizar posteriormente por lo menos 20 moles por ciento de las unidades en el polímero aminolizado con un agente de alcohilación.

2<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1<sup>a</sup>., caracterizado por que el polímero aminolizado en poli(metil acrilato).

3<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1<sup>a</sup>. ó 2<sup>a</sup>., caracterizado por que el agente de alcohilación usado es un óxido de alcoholeno, un óxido de estireno, o un éster de ácido inorgánico de (1) alcoholes alifáticos saturados o insaturados con 1 a 18 átomos de carbono (2) alcoholes aralcohólicos y aralcohólicos sustituidos con 7 a 24 átomos de carbono y (3) alcoholes fenoxialcohólicos





22287

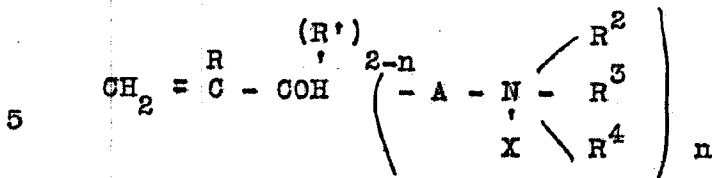
donde R' es hidrógeno o un grupo alcohílico con 1 a 4 átomos de carbono, A es un grupo alcohilénico con 2 a 10 átomos de carbono o un grupo alifático saturado divalente consistente en una pluralidad de grupos alcohilénicos de 2 a 10 átomos de carbono, cada par de los cuales está conectado por un átomo de oxígeno de éter, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son (1) grupos alcohólicos separados individualmente seleccionados con uno a doce átomos de carbono, grupos hidroxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos alcoxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos poli(alcoxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono ó (2) un solo grupo saturado que junto con el átomo de nitrógeno forma un grupo heterocíclico que contiene 5 a 6 átomos en el anillo, cuatro a cinco de los cuales son carbonos y 1 ó 2 se eligen de átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, uno de los cuales es el átomo de nitrógeno del grupo -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> de la fórmula, estando el segundo átomo, si es nitrógeno, sustituido por un grupo alcohílico de 1 a 18 átomos de carbono R<sup>4</sup> es un grupo hidrocarburo alifático saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo (polialcoxi) alcohílico con 2 a 18 átomos de carbono, un grupo hidroxialcohílico con 2 a 18 átomos de carbono, un grupo aralcohílico o aralcohílico sustituido con 7 a 24 átomos de carbono o un grupo fenoxialcohílico con 7 a 24 átomos de carbono, X es OH ó un átomo de radical negativo formador de sal y n es un entero con un valor de 1 ó 2.

10<sup>2</sup>. - Un procedimiento de preparar compuestos lineales de aminio cuaternario que comprende polimerizar una



222807

mezcla que comprende por lo menos 20 moles por ciento de un compuesto de la fórmula:



donde R<sup>1</sup> es hidrógeno o un grupo alcohílico con 1 a 3 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es hidrógeno o un grupo alcohílico con 1 a 4 átomos de carbono, A es un grupo alcoholénico con 2 a 10 átomos de carbono o un grupo alifático saturado divalente que  
 10 consiste en una pluralidad de grupos alcoholénicos de 2 a 10 átomos de carbono, cada par de los cuales está conectado por un átomo de oxígeno de éter, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> con (1) grupos alcohólicos separados individualmente seleccionados que tienen  
 15 1 a 12 átomos de carbono, grupos hidroxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos alcoxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos (polialcoxi)alcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, ó (2) un solo grupo saturado que junto con el átomo de nitrógeno forma un grupo heterocíclico que  
 20 contiene de 5 a 6 átomos en el anillo, 4 a 5 de los cuales son carbonos y 1 a 2 se eligen de átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, uno de los cuales es el átomo de nitrógeno del grupo -HR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> de la fórmula, estando el segundo átomo, si es nitrógeno, sustituido, por un grupo alcohilo de  
 25 1 a 18 átomos de carbono, R<sup>4</sup> es un grupo hidrocarburo alifático saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo (polialcoxi) alcohílico, con 2 a 18 átomos de carbono, un grupo hidroxialcohílico con 2 a 18 átomos de car-

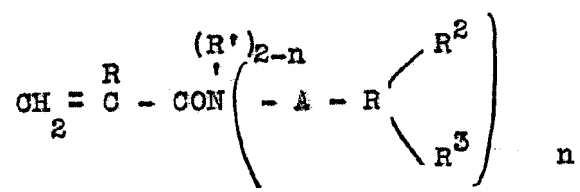


361

222807

5 bono, un grupo aralcohílico o aralcohílico sustituido con 7 a 25 átomos de carbono, o un grupo fenoxialcohílico con 7 a 24 átomos de carbono X es OH o un radical o átomo negativo formador de sal y n es un entero con un valor de 1 ó 2 y al menos otro compuesto monoetilénicamente insaturado.

10 11<sup>o</sup>. - Un procedimiento de preparar compuestos lineales de amonio cuaternario, que comprende polimerizar una mezcla que comprende al menos 20 moles por ciento de



15 donde con por lo menos otro compuesto monoetilénicamente insaturado y cuaternizar luego por lo menos 20 moles por ciento de las unidades del polímero con un agente alcoholador, siendo R en la citada fórmula hidrógeno o un grupo alcohílico con 1 a 3 átomos de carbono, R<sup>1</sup> hidrógeno o un grupo alcohílico con 1 a 4 átomos de carbono, A un grupo alcoholánico con 2 a 10 átomos de carbono o un grupo alifático saturado divalente consistente en una pluralidad de grupos alcoholánicos de 2 a 10 átomos de carbono, cada par de los cuales está conectado por un átomo de oxígeno de éter, siendo R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> (1) grupos alcohólicos separados individualmente seleccionados con 1 a 12 átomos de carbono, grupos hidroxialcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos aralcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, grupos (polialcoxi)alcohólicos con 2 a 12 átomos de carbono, o (2) un solo grupo

20

25

15 MAR



222807

saturado que junto con el átomo de nitrógeno forma un grupo heterocíclico con 5 a 6 átomos en el anillo, 4 a 5 de los cuales son carbonos, y 1 a 2 se eligen de átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, uno de los cuales es el átomo de nitrógeno del grupo  $-NR^2R^3$  de la fórmula, estando el segundo átomo, si es nitrógeno, sustituido por un grupo alcohólico de 1 a 18 átomos de carbono, y n es un entero con un valor de 1 ó 2.

12ª. - Un procedimiento de preparar compuestos lineales de amonio cuaternario.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 MAR 1956

P . A.  
 Alberto de Euzkadi  
 Por Poder