

MINISTERIO DE INDUSTRIA

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	440218
(22) FECHA DE PRESENTACION	13 Agosto 1975

(10) A 1

6 NOV. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
568.066	14 Abril 1975	NORTEAMERICANA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

(54) TITULO DE LA INVENCION

METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION POLIMERA DE AMINA-EPICLORO-HIDRINA, CATIONICA, HIDROSOLUBLE.

(71) SOLICITANTE (S)

BUCKMAN LABORATORIES INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MEMPHIS, TENNESSEE (USA) 1256 N. McLean Boulevard

(72) INVENTOR (ES)

JOHN DUSTIN BUCKMAN, STANLEY JOSEPH BUCKMAN, GERALD DEAN MERCER y JOHN DOMINIC PERA.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

AGENTE: FCO JAVIER PLAZA

1 La presente invención se relaciona con una com-  
posición polímera de amina-epiclorohidrina catiónica, hi-  
dro soluble, un método de prepararla, y el uso de la misma  
en la industria de la pasta y del papel para mejorar el -  
5 desagüe, proveer a la retención de fibras finas, coloran-  
tes, pigmentos, cargas, almidón y cola, y aumentar la re-  
sistencia. Además, dichos polímeros son útiles como resi-  
nas en la fabricación de papel y el encolado de papel y -  
cartón de papel, así como la separación de minerales en el  
10 tratamiento de éstos.

Los polímeros catiónicos de esta invención, se  
pueden usar también para mejorar preparaciones adhesivas  
acuosas, como floculantes para purificar agua y tratar -  
aguas servidas, para mejorar la teñibilidad y la firmeza  
15 de los colores en productos textiles, y para aumentar la  
adhesión de acabados hidrófugos e ignífugos en telas. Los  
polímeros catiónicos de esta invención son también efica-  
ces para controlar el crecimiento de algas, bacterias y  
hongos en piletas de natación y en el agua que se usa para  
20 enfriamiento y tratamiento en el comercio y en la indus-  
tria.

Ya se han empleado para los usos descritos en -  
ésta invención polímeros catiónicos en las industrias de  
la pasta de papel, papelera y textil, y para el tratamien-  
25 to de aguas; pero ninguno de ellos es completamente satis-

1 factorio. Algunos son útiles como adyuvantes de retención  
y floculantes, pero no tienen ninguna de las cualidades -  
deseadas. Los polímeros del tipo ionénico, que se prepara-  
5 ran por reacción de diaminas terciarias con dihalocompues-  
tos son típicamente productos de bajo peso molecular. Es-  
tos productos pueden ser eficaces para controlar microor-  
ganismos, pero su uso como floculantes está limitado. Los  
polímeros catiónicos más versátiles, son las polietileni-  
10 minas, que se pueden preparar en diversas gamas de pesos  
moleculares mediante la selección de diferentes cataliza-  
dores y el uso de reactivos que forman enlaces cruzados.  
Ninguna de esas polietileniminas es un buen microbicida.  
Además, la fabricación de polietileniminas requiere el -  
15 uso de la etilenimina monómera muy tóxica, que últimamen-  
te se ha descrito como carcinógena, razón por la cual los  
gobiernos de diversos países han impuesto severas restric-  
ciones al empleo del monómero en instalaciones comerciales  
o industriales.

20 De ahí, que una finalidad principal de la pre-  
sente invención, consiste en proveer nuevos polímeros de  
aminas-epiclorohidrina catiónicas, hidrosolubles.

Otra finalidad de ésta invención, consiste en  
proveer métodos para mejorar el desagüe y aumentar la re-  
tención de partículas finas, colorantes, pigmentos, mate-  
25 riales de carga y almidón en la fabricación de papel, así

1 como aumentar la resistencia, mejorar el encolado y aumentar la conductividad eléctrica de papel y cartón de papel.

5 Otra finalidad más de ésta invención, consiste en proveer métodos para mejorar preparaciones adhesivas acuosas.

Otra finalidad más de ésta invención, consiste en proveer métodos de flocular impurezas en agua, y métodos de mejorar el tratamiento de desperdicios.

10 Otra finalidad más de ésta invención, consiste en proveer métodos de mejorar la teñibilidad y la firmeza de los colores en productos textiles, y aumentar la adhesión de acabados hidrófugos e ignífugos en telas.

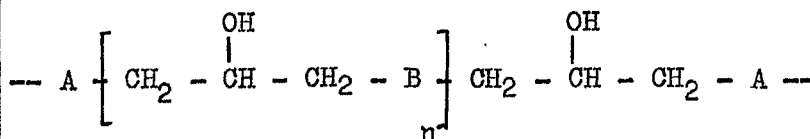
15 Otra finalidad más de ésta invención, consiste en proveer métodos de controlar el crecimiento de algas, bacterias y hongos en piletas de natación y en el agua que se usa para enfriamiento y tratamiento en el comercio y en la industria.

20 Estas y otras finalidades y ventajas de las nuevas composiciones y los nuevos métodos de esta invención se desprenderán de la siguiente descripción.

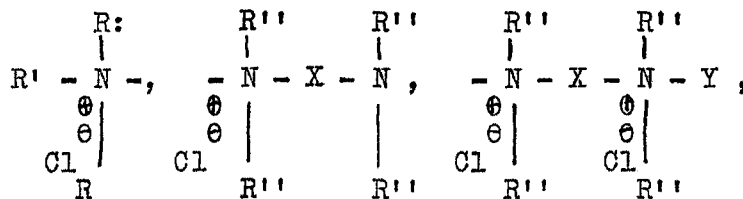
25 Para alcanzar los objetivos precitados y afines, esta invención comprende pues las particularidades que a continuación se describirán detalladamente y que se señalarán particularmente en las reivindicaciones. En esta descripción se expondrán los detalles de ciertas formas de

1 realización ilustrativa de la invención, pero tan solo a título ejemplificativo de algunas de las diversas maneras de poder emplear los principios de la misma.

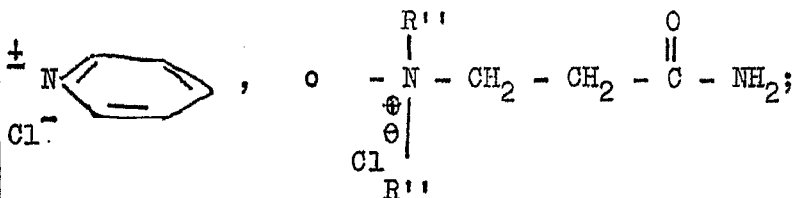
5 Las nuevas composiciones polímeras de aminas epiclorohidrina, catiónicas, hidrosolubles, tienen la siguiente estructura



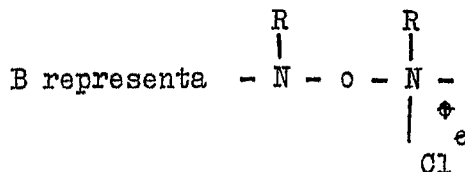
10 donde n según aquí se usa y en toda la memoria y reivindicación, representa un entero; A representa



15



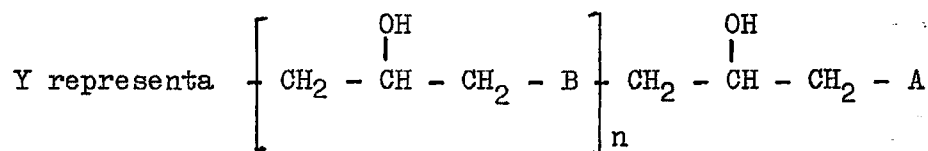
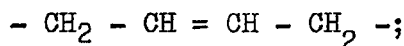
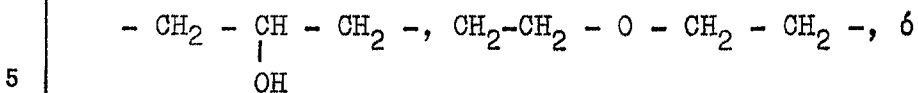
20



25 permitiendo por tanto la ramificación en la cadena polímera

1 ra;

X representa un grupo polimetileno que contiene 1 hasta 12 átomos de carbono,



10 R representa un grupo alifático que tiene una cadena -  
recta o ramificada de 1 hasta 20 átomos de carbono y 0  
hasta 2 enlaces dobles de carbono a carbono; un grupo -  
alifático de cadena recta o ramificada que tiene 1 hasta  
6 átomos de carbono y uno o más sustituyentes hidroxilo  
15 o cloro; un grupo alicíclico, o un grupo alcarilo.

Cada uno de los grupos R' representa independientemente un grupo alifático de cadena recta o ramificada, que contiene 1 hasta 20 átomos de carbono y 0 hasta 2 enlaces dobles de carbono a carbono; un grupo alifático de cadena recta o ramificada, que contiene 1 hasta  
20 6 átomos de carbono y uno o más sustituyentes hidroxilo  
un grupo alicíclico; un grupo alcarilo; o un grupo arilo;  
y

R'' representa un grupo alifático de cadena -  
25 recta, que contiene 1 hasta 6 átomos de carbono.

1                    Los polímeros de esta invención se preparan -  
mediante un procedimiento de reacción en dos etapas. En  
la primera etapa, un mol de una amina primaria se hace  
reaccionar con dos moles de epíclorohidrina, o un mol de  
5 amoníaco se hace reaccionar con tres moles de epícloro-  
hidrina, para producir el precursor polímero. Reacciones  
similares, que usan agua como solvente, se describen en  
la literatura química. Pero, cuando se usa agua, puede -  
ser obtenida una sustancia polímera mal definida y el -  
10 cloruro iónico generado en la reacción, no se puede co-  
rrelacionar con los productos esperados. Lo mejor es efec-  
tuar la reacción en presencia de solventes polares, tales  
como el metanol, el etanol, el 1-propanol ó el 2-propa-  
nol. Puede estar presente una cierta cantidad de agua,  
15 pero la misma debe ser inferior a la cantidad del solven-  
te orgánico. Durante la adición del primer mol de epíclo-  
rohidrina a la solución de la amina, la temperatura de  
la reacción debe ser inferior a 303K. El resto de la -  
reacción se puede llevar a cabo entonces a temperaturas  
20 de hasta 333 - 343 K. Aminas primarias, que no sean ami-  
nas de alquilos inferiores, requieren temperaturas mayo-  
res para llevar a cabo la reacción. El compuesto que pri-  
mero se forma en esta reacción es una amina terciaria que  
contiene al menos dos substituyentes 3-cloro-2-hidroxi-  
25 propilo. Dado que compuestos de este tipo contienen por

1 lo menos dos átomos de cloro orgánico reactivo y un átomo  
de nitrógeno terciario, estas aminas reaccionan entre sí  
de modo de formar compuestos amónicos cuaternarios poli-  
5 meros ramificados. Esta polimerización se produce a tem-  
peratura ambiente, y se acelera si la mezcla de reacción  
se mantiene caliente. Se pueden emplear procedimientos -  
analíticos convencionales para observar la disminución -  
del contenido de amina terciaria, y al correspondiente -  
aumento del contenido de cloruro iónico, al formarse el  
10 compuesto amónico cuaternario.

Las aminas terciarias formadas con un mol de  
amina primaria y dos moles de epíclorohidrina, o con -  
amoníaco y tres moles de epíclorohidrina, contienen al  
menos dos átomos de cloro activo y sólo un átomo de ni-  
15 trógeno. Por lo tanto, al producirse la reacción de cua-  
ternización el precursor polímero tendrá todavía disponi-  
ble la mitad hasta dos tercios de los átomos de cloro -  
activo, pero más reacción. En la presente invención se -  
ha descubierto que este precursor polímero reacciona con  
20 aminas terciarias de modo de producir polímeros hidroso-  
lubles, útiles.

Cuando el precursor se hace reaccionar con -  
compuestos que contienen sólo un átomo de nitrógeno ter-  
ciario, no hay más polimerización durante la segunda -  
25 etapa porque la reacción comprende la conversión del -

1 grupo cloro terminal en cloruro de nitrógeno cuaternario. La cantidad de amina monoterciaria a agregar, dependerá de la cantidad de cloro orgánico que todavía es  
5 té disponible. Cuando una amina, es decir, una diamina terciaria se hace reaccionar con el precursor polímero, dos ó más moléculas del precursor se juntan cuando ambos átomos de nitrógeno de la diamina terciaria se cuaternizan, La cantidad de ramificación o reticulación se  
10 puede controlar, haciendo variar la cantidad de la diamina terciaria agregada. Si la relación estequiométrica de los átomos de nitrógeno terciario el monómero precursor es uno ó mayor que uno, habrá menos ramificación ó  
15 reticulación, Se ha descubierto que se producen polímeros de alto peso molecular cuando la relación molar de la diamina terciaria a la bis (3-cloro-2-hidroxipropil)-amina, calculada con monómero, es inferior a 0,95:1. -  
Cuando se usan proporciones equimolares, se producen polímeros de menor peso molecular. Pero la adición del precursor polímero a estos polímeros de menor peso molecular,  
20 lar, para proveer un pequeño exceso molar del precursor, aumenta el peso molecular del producto final.

La reacción del precursor polímero con las aminas terciarias se efectúa a temperaturas entre 323 y -  
25 373K, en solución acuosa. El solvente alcohólico, empleado en la reacción del precursor, se puede dejar en la -

1 mezcla de reacción; pero los mejores productos se obtu-  
vieron separando el solvente por destilación durante el  
curso de la reacción.

5 Cuando diaminas terciarias se hacen reaccionar  
con el precursor de la manera arriba descrita, el desea-  
do peso molecular se obtendrá mientras estén todavía pre-  
sentes grupos de amina terciaria no reaccionados. Así,  
la polimerización continuará aún a temperatura ambiente  
durante un período de varios días. Hemos descubierto,  
10 que la polimerización se puede detener en el peso mole-  
cular deseado, por adición de ácidos minerales para for-  
mar una sal de la amina terciaria no reaccionada.

Se ha descubierto también, que la reacción -  
del precursor polímero con una diamina terciaria se fa-  
15 cilita cuando la concentración de los reactantes se man-  
tiene elevada. A medida que prosigue la polimerización y  
aumenta la viscosidad, se agrega agua mientras se con-  
tinúa calentando hasta obtener la viscosidad y la con-  
centración deseadas. La reacción se detiene por adición  
20 de ácido mineral suficiente para convertir en sal la to-  
talidad de la amina terciaria no reaccionada.

A fin de facilitar más aún la interpretación  
clara de la naturaleza del invento, se consignará una -  
lista de aminas primarias específicas, aminas terciarias  
25 que contienen un átomo de nitrógeno terciario, y aminas

1 terciarias que contienen dos átomos de nitrógeno terciario, que se prestan para ser usadas en esta invención. Pero ha de quedar entendido que esta anumeración es tan sólo ilustrativa y que el presente invento, como será -  
 5 obvio para las personas prácticas en la materia, no se limita al uso de las aminas específicas mencionadas.

Las aminas primarias, que han resultado ser -  
 satisfactorias para la reacción con la epíclorohidrina a fin de formar el precursor polímero, incluyen aminas  
 10 alifáticas, alicíclicas, y alquilaromáticas, que pueden estar substituidas por grupos hidróxilo ó cloro, ó contener enlaces dobles de carbono a carbono. En estas aminas, los grupos alifáticos pueden ser de cadena recta ó ramificada. Ejemplos de estas aminas son las siguientes.

15	la metilamina	la t-octilamina
	la etilamina	la estearilamina
	la n-propilamina	la ciclohexilamina
	la n-hexilamina	la 3-cloro-2-hidroxi-propilamina
	la isopropilamina	la bencilamina
20	la n-butilamina	la tris(hidroximetil)metilamina
	la s-butilamina	la etanolamina
	la isobutilamina	la 3-hidroxi-2-metilpropilamina
	la t-butilamina	la isopropanolamina

25 Aminas terciarias que contienen un átomo de nitrógeno terciario, que se pueden hacer reaccionar con

1 el precursor pımero, incluyen aminas alifáticas, alici-  
clicas, alquilaromaticas, aromáticas, o heterocíclicas.  
Los grupos alifáticos pueden contener uno ó mas enlaces  
dobles de carbono a carbono, y pueden estar substituidos  
5 con grupos hidroxilo. Ejemplos de estas aminas son las -  
siguientes.

la trimetilamina	la didecilmetilamina
la trietilamina	la dimetilmiristilamina
la dimetilestearilamina	la N,N-dimetilanilina
10 la dimetildecilamina	la piridina
la dimetiloleilamina	la N,N-dimetilbencilamina
la metildiestearilamina	la trietanolamina
la (3-cloro-2-hidroxi- propil)dimetilamina	la N,N-dimeteletanolamina

15 Aminas terciarias que contienen dos átomos de  
nitrogeno terciario, que se pueden hacer reaccionar con  
el precursor polímero, incluyen las siguientes:

el N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminoetano  
el N,N,N',N'-tetrametil-1,3-diaminopropano  
20 el N,N,N',N'-tetrametil-1,3-diaminobutano  
el N,N,N',N'-tetrametil-1,4-diaminobutano  
el N,N,N',N'-tetrametil-1,6-diaminohexano  
el N,N,N',N'-tetrametil-1,3-diamino-2-propanol  
el N,N,N',N'-tetrametil-1,4-diaminobutano-2  
25 La N,N,N',N'-tetrametilmetilenodiamina

1 el bis(beta-dimetilaminoetil)éter

Solventes convenientes, que se puedan usar en la preparación del precursor polímero, son el metanol, el etanol, el 1-propanol, el 2-propanol, y otros solventes polares, inclusive mezclas con agua. Si se desea 5 aislar el precursor polímero, se pueden usar solventes tales como el hexano, el benceno, el tolueno, o el xileno. El precursor polímero se precipita, y se puede recuperar por filtración.

10 Los polímeros catiónicos de esta invención, son solubles en agua u otros solventes polares, tales como alcoholes y la dimetilformamida. Los pesos moleculares pueden variar extensamente, según el orden de sucesión de las reacciones y el uso final del producto. Por 15 ejemplo, los productos de la reacción entre el precursor polímero y monoaminas terciarias pueden tener un peso molecular de tan sólo 500, mientras que los polímeros preparados con diaminas terciarias pueden tener pesos moluculares de hasta 50.000 a 500.000.

20 Esta invención prevee un método para preparar papel ó cartón de papel, en el cual se forma con fluido acuoso que contiene pasta celulósica y otros ingredientes para la fabricación de papel, una hoja sobre una cinta sin fin de tela metálica, y uno ó más de los polímeros de esta invención se agregan al fluido acuoso antes 25

1 de entrar la mezcla en contacto con la tela metálica.  
Así, las composiciones polímeras de ésta invención son  
útiles como adyuvantes para el desagüe, para la forma-  
ción, para la retención, como agentes de encolado, y co-  
5 mo agentes mejoradores de la resistencia de papel, car-  
tón, y resinas. Cuando estos polímeros se usan como ad-  
yuvantes en la fabricación de papel electroconductor uno  
o más de ellos se pueden agregar, por ejemplo, en forma  
continua al dispositivo de la máquina para fabricar pa-  
10 pel, en ubicaciones apropiadas, tales como la caja de la  
máquina, la bomba, o la caja de cabeza, a razón de un -  
0,05 hasta un 2%, basado sobre el peso de la pasta seca.  
Los resultados deseables, que se obtienen mediante estos  
procedimientos, se pueden resumir como sigue:

- 15 1. Más producción por unidad de equipo.
2. Mejor formación y mayor resistencia del papel y  
del cartón.
3. Mayor eficiencia general de la fábrica, porque  
las pérdidas de colorantes, fibras finas, pig-  
20 mentos, materiales de carga, almidón y otros -  
ingredientes del papel son reducidas al mínimo  
por la mayor retención de estos productos por  
el papel y el cartón: y
- 25 4. Mitigación de los problemas de contaminación -  
del agua, mediante el uso de los polímeros para

1           recuperar los materiales valiosos que quedan en -  
las aguas residuales de la fabricación de papel y  
2           pasta de papel.

5           Estas composiciones polímeras se pueden usar  
también para eliminar materiales particulados sólidos  
ó disueltos, que quedan en el agua antes de descargar-  
la, aún cuando estos materiales no se pueden usar y  
deben desecharse por descomposición microbiológica ó  
10          por combustión, o deben enterrarse en terraplenes sani-  
tarios.

15          Las composiciones polímeras de esta invención  
son también útiles en el tratamiento de aguas entrantes.  
Estas composiciones son floculantes de acción rápida y  
acortan el tiempo de tratamiento y, además eliminan -  
completamente los sólidos disueltos o finamente dividi-  
dos. Lo mismo es aplicable a la eliminación de materia-  
les particulados y disueltos, de aguas residuales indus-  
20          triales ó municipales, descargadas.

25          De acuerdo con otra particularidad de ésta -  
invención, se provee un método de flocular sólidos pa-  
ra separarlos de un sistema acuoso, el cual comprende  
agregar al sistema acuoso uno ó más de los susodichos  
polímeros, en cantidad suficiente para causar la flocula-  
ción de los sólidos. Uno o más de los polímeros hidro-  
solubles se pueden agregar a una determinada suspensión

1 acuosa, con agitación suficiente para asegurar su dis-  
tribución uniforme. Después de este tratamiento, los -  
agregados floculados se sedimentan. La cantidad de los  
polímeros hidrosolubles, necesaria para obtener el re-  
5 sultado deseado, es muy variable y depende de la cantida-  
dad y la naturaleza del material particulado sobre el -  
cual los mismos han de actuar, y los demás componentes  
del ambiente iónico en el cual están presentes los po-  
límeros y los materiales particulados. Cantidades con-  
10 venientes de los polímeros de esta invención pueden -  
variar desde tan sólo 0,1 parte por millón, basado so-  
bre el peso total del agua y del material particulado,  
hasta 25 partes por millón, sobre la misma base; una -  
gama preferida es de 0,5 hasta 5 partes por millón.

15 En modernas instalaciones de tratamiento de  
aguas negras, y en otros procedimientos industriales, -  
es a menudo necesario separar por filtración los sólidos  
orgánicos y/o inorgánicos de las soluciones acuosas.  
En la mayoría de los casos, los sólidos suspendidos en  
20 esos sistemas llevan una carga negativa. Por lo tanto,  
los polímeros altamente catiónicos de la presente inven-  
ción son fácilmente absorbidos por las partículas y -  
causan la floculación y aglomeración de los sólidos sus-  
pendidos, facilitando así la separación de éstos del -  
25 agua.

1           La naturaleza catiónica de los polímeros hi-  
drosolubles mejora también la eficacia en preparaciones  
adhesivas acuosas. Para tal fin, la fuerte carga positi-  
va de los polímeros se aprovecha en enlaces electrostá-  
5           ticos, o se aprovechan las características de ligazón  
apolar de los polímeros en materiales y superficies ad-  
hesivas que de por sí no llevan cargas suficientemente  
fuertes como para formar enlaces o ligazones electros-  
táticas. Por ejemplo, la ligazón adhesiva de polietile-  
10           no en papel es significativamente mayor si el adhesivo,  
que se aplica al papel, se trata con pequeñas cantida-  
des de los polímeros catiónicos de esta invención.

          En la industria textil, los mismos efectos -  
por los cuales estos polímeros son útiles en la fabri-  
15           cación de papel, les confiere utilidad en diversos tra-  
bajos de elaboración de textiles de algodón. La afini-  
dad de los polímeros para con la celulosa, así como pa-  
ra con diversos colorantes, pigmentos y aprestos, mejo-  
ra la retención de los mismos por las fibras y aumenta  
20           la resistencia de la tela tratada a la lixiviación y  
otros procesos que reducen la eficacia de los aditivos  
al algodón. Estos efectos de los polímeros sobre fibras  
sintéticas son menos notables, pero no obstante ello,  
los polímeros de esta invención, siguen teniendo una -  
25           cierta utilidad. En particular, los polímeros catióni-

1       cos son útiles para impartir propiedades antiestáticas  
a productos textiles sintéticos y a telas hechas con  
fibras naturales.

5               Es bien conocido el efecto degradativo de mi-  
croorganismos sobre materiales orgánicos. La eliminación  
o inhibición del desarrollo de bacterias, hongos y algas  
ha sido el objetivo de gran número de proyectos de in-  
vestigación y patentes de invención. Compuestos amóni-  
cos cuaternarios y polímeros iónenicos se emplean con  
10       provecho para tratar el agua que se usa en diversos  
dispositivos de enfriamiento industriales y comerciales,  
y en piletas de natación. Se ha descubierto que los po-  
límeros catiónicos de esta invención son eficaces con-  
tra bacterias, hongos y algas en sistemas acuosos, aun  
15       cuando se los usa a concentraciones muy bajas. La efi-  
cacia de los polímeros contra microorganismos es exce-  
lente, sin excesiva formación de espuma. Los productos  
son fácilmente hidrosolubles y se pueden diluir con  
20       agua hasta cualquier concentración que se desee. Otras  
ventajas de estos polímeros son su larga duración en  
almacenaje, su falta de corrosividad, y su toxicidad  
relativamente baja con respecto a animales de sangre  
caliente y seres humanos. Concentraciones convenientes  
para controlar microorganismos varían desde 0,5 hasta  
25       500 partes, por millón, basado sobre el peso del agua

1 a tratar.

5 A fin de exponer con mayor claridad la naturaleza de la presente invención, se ofrecen los siguientes ejemplos ilustrativos. Pero ha de quedar entendido que la invención no se limita a las condiciones o los detalles específicos consignados en estos ejemplos, y que está limitada sólo por el alcance de las reivindicaciones.

10 Ejemplo 1

15 En un reactor de 378,5 litros, provisto de camisa y revestimiento interior de vidrio, se introdujeron 95,25 kg de metanol y 34,019 kg de solución acuosa que contenía un 50% de monometilamina. El reactor se cerró herméticamente, se puso en marcha el agitador y se aplicó pleno enfriamiento a la camisa con agua a temperatura ambiente (283-293K). Se introdujeron 101.606 kg de epíclorohidrina en el reactor, de modo de mantener la temperatura de la reacción entre 293 y 313 K. La temperatura del contenido del reactor se mantuvo entre 20 293 y 313 K durante doce horas, después de completar la adición de la epíclorohidrina. Después de agregar la epíclorohidrina, la solución se analizó con respecto al cloruro iónico, y se comprobó que el contenido de éste había aumentado del 1,7% al 3,4% durante las doce 25 horas a 293 hasta 313 K. Se calculó que el contenido

1 total de cloruro, de la solución, era del 33,78%, estan  
do la mitad de este porcentaje, o sea el 16,89%, disponi  
ble como cloruro iónico. La solución metanólica de la -  
bis(3-cloro-2-hidroxipropil)metilamina se enfrió hasta  
5 298K, y estaba en condiciones de ser usadas en reacciones  
subsiguientes. El producto descrito en este ejemplo es -  
típico del precursor polímero de la presente exposición.

Ejemplo 2º

En un reactor de vidrio de fondo redondo, con  
10 4 golletes y una capacidad de 5 litros, provisto de ca-  
lentamiento ó enfriamiento externo, termómetro, agita-  
dor, condensador enfriado por hielo seco, y embudo cuen-  
tagotas, se introdujeron 1529 g de metanol y 549 g de -  
solución acuosa que contenía un 50% de monometilamina. A  
15 esta solución se agregaron de a gotas 855,3 g de epicloro-  
rohidrina, de modo de mantener la temperatura de la reac-  
ción entre 283 y 303K. Se agregaron entonces otros 800 g  
de epiclorohidrina, de modo de mantener la temperatura -  
de la reacción entre 328 y 333K. Se continuó agitando a  
20 esta misma temperatura durante tres horas, después de -  
completar la adición de la epiclorohidrina. La solución  
metanólica de la bis(3-cloro-2-hidroxipropil)metilamina  
parcialmente polimerizada se enfrió hasta 298K, y estaba  
en condiciones para ser usada en reacciones subsiguien-  
25 tes.

1 Ejemplo 3º

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1º, -  
empleando como solvente orgánico el 1-propanol. El pre-  
cursor polímero obtenido con éste solvente era compara-  
5 ble al obtenido en el ejemplo 1º, según se comprobó -  
mediante análisis del espectro infrarrojo.

Ejemplo 4º

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1º, -  
con menores cantidades de reactivos y solventes, usando  
10 como solventes orgánicos etanol, 2-propanol y acetona.  
El precursor polímero obtenido con estos solventes era  
comparable al obtenido en el ejemplo 1º, según se com-  
probó mediante análisis del espectro infrarrojo.

Ejemplo 5º

15 Se siguió el procedimiento del ejemplo 2º, -  
haciendo variar la cantidad de monometilamina desde una  
solución acuosa al 35% hasta el 100% de monometilamina  
anhidra.

Ejemplo 6º

20 Se siguió el procedimiento del ejemplo 2º, -  
con menores cantidades de reactivos y solventes, y reem-  
plazando la monometilamina con las siguientes aminas:

25 etilamina                    ciclohexilamina  
n-propilamina                etanolamina  
isopropilamina                bencilamina

1	n-butilamina	estearilamina
	t-butilamina	tris(hidroximetil)metilamina
	t-octilamina	3-hidroxi-2-metilpropilamina
	n-hexilamina	3-cloro-2-hidroxi-propilamina

5 Ejemplo 7º

En un reactor de 378,5 litros, provistos de  
camisa y revestimiento interior de vidrio, se introdu-  
jeron 111,13 Kg de solución metanólica que contenía un  
51,4% de bis(3-cloro-2-hidroxi-propil)metilamina parcial-  
mente polimerizada (preparada de la manera descrita en  
el ejemplo 1º). El reactor se dispuso para destilación  
en vacío. El metanol (aproximadamente 40,823 Kg), se se-  
paró por destilación bajo presión reducida de 122 hasta  
50 mm de mercurio, a una temperatura de 313 hasta 323K.  
Seguidamente se introdujeron en el reactor 24.04 Kg de  
agua y 46,72 Kg de solución acuosa que contenía un 59,14%  
de N,N,N', N'-tetrametil-1,2-diaminoetano. El contenido  
del reactor se calentó con agitación a 348 hasta 368K,  
hasta escaparse la mezcla de reacción. Se introdujeron  
195,04 Kg de agua durante una hora, en porciones de -  
14,969 hasta 50,802 Kg, para diluir el contenido del -  
reactor. Entre cada dos adiciones de agua, la masa de -  
reacción se dejó espesar. Durante la adición del agua,  
la temperatura de la reacción se mantuvo entre 363 y 368  
K. Después de agregar la última porción de agua, el con-

1      tenido del reactor se enfrió hasta 303-308K. El producto  
final tenía una viscosidad de 1292 centipoises, medida  
con el viscosímetro Brookfield. La viscosidad de la so-  
lución aumentó con el tiempo, notablemente hasta 3000 -  
5      centipoises después de 24 horas, y finalmente la solución  
se gelificó completamente en cuatro días.

Ejemplo 8º

En un reactor de vidrio con fondo redondo y 4  
golletes, que tenía una capacidad de un litro y estaba  
10      dotado de calentamiento externo, agitador, termómetro,  
condensador, y embudo adición, se introdujeron 260,5 de  
solución metanólica que contenía un 49,75% de bis(3-clo-  
ro-2-hidroxipropil)metilamina parcialmente polimerizada,  
73,1 g de agua y 93,6 g de solución acuosa que contenía  
15      un 67% de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminoetano. El con-  
tenido del reactor se calentó con agitación a reflujo  
(348 hasta 363K), y 94,2 de metanol se separaron por -  
destilación. Se agregaron 320 g de agua y el contenido  
del reactor se mantuvo a 328-333K hasta llegar la visco-  
20      sidad de la solución, medida con el viscosímetro Brook-  
field, a 1500 centipoises; se agregaron entonces 130 g  
de agua. La mezcla de reacción se enfrió hasta 298-303K  
y el pH de la solución se ajustó a 4,0 por adición de -  
ácido sulfúrico concentrado. La viscosidad final era de  
25      1575 centipoises y quedó estable durante largo tiempo.

1 Ejemplo 9º

5 En un reactor de vidrio de 4 golletes, con fondo redondo y una capacidad de un litro, provisto de camisa de calentamiento, agitador, termómetro, condensador, y embudo cuentagotas, se introdujeron 132,2 g de solución acuosa que contenía un 96,5% de bis(3-cloro-2-hidroxi-  
10 propil) metilamina parcialmente polimerizada, 84,5 g de agua, y 112,8 g de solución acuosa que contenía un 59,51% de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminoetano. El contenido del reactor se calentó durante dos -  
15 horas a 328-353K, y seguidamente se agregaron durante media hora 250 g de agua. La temperatura de la reacción se mantuvo en 348-353K durante dos horas más. Se midió la viscosidad de la solución y resultó ser de 90 centi-  
20 poises. A la mezcla de reacción se agregaron 6,6 g de solución acuosa que contenía un 96,5% de bis(3-cloro-2-hidroxi-  
propil)metilamina parcialmente polimerizada, y la temperatura de la reacción se mantuvo en 348-353K durante cuatro horas. Se agregaron 96,6 g de agua, y el conte-  
nido del reactor se mantuvo durante seis horas y media a 333-338K. El pH de la solución se ajustó a 4,0 por -  
adición de 19,6 g de ácido sulfúrico concentrado. La Viscosidad final de la solución era de 2029 centipoises.

25 Ejemplo 10º

En un reactor de vidrio de 4 golletes, con -

1 fondo redondo y una capacidad de un litro, provisto de  
camisa de calentamiento, agitador, termómetro, condensa-  
dor, y embudo cuentagotas, se introdujeron 134 g de so-  
lución acuosa que contenía un 97,5% de bis(3-cloro-2-hi-  
5 droxipropil)metilamina parcialmente polimerizada (prepa-  
rada de la manera descrita en el ejemplo 1º), con sepa-  
ración del metanol por destilación); 123 g de agua, y  
63 g de solución acuosa que contenía un 98,7% de N,N,N',  
N'-tetrametil-1,2-diaminoetano. La mezcla de reacción se  
10 calentó durante dos horas a una temperatura de 343 hasta  
348K, y seguidamente se diluyó con 320 g de agua. La  
mezcla de reacción se calentó durante diez horas a 333K,  
y su viscosidad Brookfield aumentó de 105 centipoises a  
1865 centipoises. Se agregaron 128 g de agua para diluir  
15 la mezcla de reacción, y la solución así obtenida se -  
enfrió hasta 303-308K. El pH de la solución se ajustó a  
3,85 por adición de 16,8 de ácido sulfúrico al 96%. La  
viscosidad final del producto era de 1280 centipoises.

#### Ejemplo 11º

20 Se siguió el procedimiento del ejemplo 8º,  
empleando como solvente orgánico etanol, 1-propanol ó  
2-propanol. Dado que estos solventes necesariamente -  
arrastran consigo agua durante su destilación, se intro-  
dujo en el reactor agua en cantidad equivalente a la -  
25 eliminada por destilación azeotrópica. Los productos -

1 obtenidos con estos solventes eran, en todo sentido com  
parables al producto obtenido en el ejemplo 8º.

Ejemplo 12º

5 Se siguió el procedimiento del ejemplo 8º em-  
pleando en lugar de la bis(3-cloro-2-hidroxi-propil)me-  
tilamina polímera una cantidad molar equivalente de las  
siguientes bis(3-cloro-2-hidroxi-propil)alquilaminas po-  
límeras, cuyos grupos alquilo eran los siguientes:

10 etilo                    estearilo  
n-propilo                bencilo  
isopropilo               ciclohexilo  
n-butilo                 3-hidroxi-2-metilpropilo  
t-butilo                 tris(hidroxi-metil)metilo  
3-cloro-2-hidroxi-propilo    2-hidroxi-etilo

15 Ejemplo 13º

Se siguió el procedimiento del ejemplo 8º em-  
pleando en lugar de N,N,N',N'-tetra-metil-1,2-diamino-eta  
no una cantidad molar equivalente de las siguientes -  
diaminas terciarias:

20 bis(beta-dimetilamino-etil)éter  
N,N,N',N'-tetra-metil-1,3-diamino-butano  
N,N,N',N'-tetra-metil-1,4-diamino-butano  
N,N,N',N'-tetra-metil-1,6-diamino-hexano  
N,N,N',N'-tetra-metil-metilenodiamina  
25 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol

1 N,N,N',N'-tetrametil-1,3-diaminopropano

Ejemplo 14º

5 Se siguió el procedimiento del ejemplo 8º, empleando en lugar de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminoeta no cantidades molares comparables de aminas terciarias - equivalentes al contenido de cloro orgánico disponible - del procurador polímero. Las siguientes aminas terciarias son ejemplos de las que se usaron:

la trietilamina

10 la piridina

la trimetilamina

la trietanolamina

dimetilalquil C<sub>18-22</sub>aminas

dimetilbencilamina

15 3-cloro-2-hidroxi-propildimetilamina .

Ejemplo 15º

20 En un reactor de vidrio de 4 golletes, con fondo redondo y una capacidad de 3 litros, dotado en enfriamiento externo, agitador, termómetro, condensador enfriado por hielo seco, y embudo cuentagotas, se introdujeron 1200 ml de metanol y 36,8 g de amoníaco anhidro. Se agregaron lentamente 596 g de epiclorohidrina, de modo de mantener la temperatura entre 273 y 298K. La mezcla de reacción se agitó durante la noche, y se dejó  
25 calentar lentamente hasta temperatura ambiente. La solu-

1 ción de tris(3-cloro-2-hidroxiopropil)amina parcialmen-  
te hidrolizada estaba en condiciones de ser usada en -  
reacciones subsiguientes.

Ejemplo 16<sup>e</sup>

5 En un reactor de vidrio de 3 golletes, con  
fondo redondo y una capacidad de 250 ml, dotado de ca-  
lentamiento externo, agitador, termómetro y condensador  
se introdujeron 44,3 g de tris(3-cloro-2-hidroxiopropil)  
amina, 30 g de agua, y 43,5 g de solución acuosa que ..  
10 contenía un 60% de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminoeta-  
no. El contenido del reactor se calentó a reflujo duran-  
te dos horas y se gelificó para formar un gel blando,  
hidrosoluble.

Ejemplo 17<sup>e</sup>

15 En un recipiente de reacción de 4 golletes,  
con fondo redondo y una capacidad de 500 ml, dotado de  
calentamiento ó enfriamiento externo, agitador, termóme-  
tro, condensador y embudo cuentagotas, se introdujeron  
16,0 g de solución metanólica que contenía un 46,2% de  
20 tris(3-cloro-2-hidroxiopropil)amina, 152 g de solución  
metanólica que contenía un 39,37% de cloruro bis(3-clo-  
ro-2-hidroxiopropil)dimetilamónico, 46,3 g de solución  
acuosa que contenía un 59,52% de N,N,N',N'-tetrametil-  
1,2-diaminoetano, y 76 g de agua. El contenido del reac-  
25 tor se calentó a 348-353K, y se separaron por destila-

1 ción 102 g de metanol. Seguidamente, el contenido del reactor se calentó durante tres horas a reflujo, y se enfrió entonces hasta 298K. El producto era una solución viscosa, de color amarillo pálido.

5 Ejemplo 18º

Composiciones catiónicas polímeras de esta invención se sometieron a ensayos para determinar su eficacia en cuanto a la retención del pigmento dióxido de titanio en una pasta de madera, según un método descrito por K. W. Britt en "Mechanisms of Retention During Paper Formation" (Mecanismos de retención durante la formación del papel), TAPPI 56 (10), (46-50), octubre de 1973.

15 En estos ensayos se usó una mezcla 70/30 de pasta blanqueada, de madera dura y de madera blanda, molida hasta un refinado canadiense normalizado de 370 ml, con un molino Valley de laboratorio. Esta lechada se diluyó hasta una consistencia del 0,6% y se mezcló con dióxido de titanio a razón de un 10%, basado sobre el peso de la pasta seca.

20 El aparato usado era un recipiente de desagüe dinámico, dotado de un agitador para proveer turbulencia controlada y mucho cizallamiento dinámico. El recipiente de desagüe dinámico consta de dos partes. La muestra a ensayar se introduce en una cámara superior,



g de ceniza en la muestra no tratada

Este procedimiento se usó para someter a ensayos los materiales polímeros descritos en los ejemplos 7, 8, 9, 12, y 13. En cada caso, el aumento de la retención era significativo y se obtuvieron aumentos superiores ó iguales a los que se obtienen con adyuvantes de retención comerciales, en la mayoría de los casos. Los resultados se consignan en la tabla 1.

Tabla 1

Mejora en la retención del dióxido de titanio

variable del polímero				régimen de uso (Kg por tonelada de pasta)	mejora de la retención (%)
R	R'	R''	X		
CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,227	19,2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,680	14,4
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,680	24,7
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,680	6,5
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,680	21,7
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,680	19,1
n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,680	10,6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,227	10,7
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,680	14,5
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,680	27,3
CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	0,680	20,4
CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	0,680	3,9

1	CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,680	28,9
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	-	-	0,680	17,6
		C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>				

Ejemplo 19º

5 Se determinaron las propiedades flocculantes de los polímeros catiónicos de esta invención, usando una mezcla de pasta de papel y arcilla. El procedimiento era el siguiente:

10 En un recipiente de 800 ml se introdujeron 550 ml de agua y 50 ml de lechada que contenía 0,3 g de pino Spruce y 0,5 g de caolín. La pasta y el caolín se habían dispersado por agitación de soluciones madre en una mezcladora Waring. Se introdujo entonces en el recipiente una paleta que giraba a 100 r.p.m. y una solución  
15 del polímero a ensayar se agregó hasta la concentración deseada. La mezcla se agitó durante un minuto, y seguidamente la paleta se deceleró hasta 10 r.p.m. Después de un minuto y cinco minutos se efectuaron observaciones de los regímenes de sedimentación de la arcilla y de la  
20 pasta. Seguidamente, la paleta se detuvo y la mezcla se dejó descansar durante diez minutos antes de efectuar las observaciones finales.

25 Este procedimiento se usó para someter a ensayo, como flocculantes, los materiales polímeros descritos en los ejemplos 7, 8, 9, 12 y 13. Las propiedades -

1       floculantes de todos los polímeros eran significantes,  
y en la mayoría de los casos los resultados eran supe-  
5       riores ó equivalentes a los obtenidos con agentes flocu-  
lantes catiónicos comerciales.

5       Ejemplo 20

10       Se determinó el efecto de dos de los políme-  
ros catiónicos de esta invención, para inhibir las al-  
gas Chlorella pyrenoidosa y Phormidium inundatum, me-  
diante el procedimiento descrito en el ejemplo 2º de la  
patente estadounidense número 3.771.989. El polímero A  
se preparó, haciendo reaccionar monometilamina con dos  
moles de epíclorohidrina para formar el polímero precu-  
sor, que entonces se hizo reaccionar con un equivalente  
15       0,9 molar de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminoetano, co-  
mo ejemplificado por el producto descrito en el ejemplo  
7º. El polímero B se preparó, haciendo reaccionar el po-  
límero precursor de monometilamina-epíclorohidrina, con  
dimotilamina de sebo, como ejemplificado en el ejemplo  
20       14. Los resultados se consignan en la tabla 2.

20       Tabla 2

Inhibición de algas por el polímero A y el polímero B,  
después de 7 días

concentración del ingrediente activo, p.p.m.	<u>Chlorella pyrenoidosa</u>		<u>Phormidium inundatum</u>	
	A	B	A	B

25

1	0	4	4	4	4
	1	0	0	4	2
	3	0	0	1	0
	5	0	0	0	0
5	10	0	0	0	0
	15	0	0	0	0
	.20	0	0	0	0
	25	0	0	0	0

Ejemplo 21

10 Se determinó el afecto, en cuanto a la inhibición de los hongos Chaetomium globosum y Penicillium requeforti, de los dos polímeros descritos en el ejemplo 20, usando el método descrito en el patente estadounidense 3.356.706, que se modificó usando como substrato una  
 15 solución de sal mineral en lugar de pasta de papel. La solución de sal mineral contenía los siguientes ingredientes.

	<u>ingredientes</u>	<u>g por litro</u>
	nitrate de amonio	3,0
20	fosfato de potasio, dibásico	1,0
	cloruro de potasio	0,25
	sulfato de magnesio	0,25
	"Tween 80"	0,5
	agua desionizada	hasta 1000 ml

25 El "Tween 80" es un derivado polioxiálquilé-

1 nico del monoaleato de sorbitano,

Los resultados se consignan en la tabla 3.

Tabla 3

5 inhibición de dos hongos por dos polímeros catiónicos,  
después de 7 días

hongo	concentración del ingredien te activo, p. p.m.	desarrollo	
		polímero A	polímero B
Chaetomiun globosum	0	4	4
	1	0	4
	3	0	4
	5	0	4
	10	0	2
	15	0	1
	20	0	0
Penicillium roqueforti	25	0	0
	0	4	4
	1	2	4
	3	1	4
	5	0	4
	10	0	4
	15	0	3
20	0	2	
25	0	0	

25 Ejemplo 22

1                    Se determinó el efecto de los dos polímeros  
 descritos en el ejemplo 20 sobre la bacteria Enterobac  
ter aerogenes, en términos de destrucción porcentual de  
 ésta, mediante el método descrito en el patente estado-  
 5                    unidense nº 2.881.070, modificado por usar como substra  
 to, en lugar de pasta de papel, una solución de sales -  
 básicas enriquecidas con glucosa. La solución de sales  
 básicas contenía los siguientes ingredientes:

	<u>ingredientes</u>	<u>g por litro</u>
10	fosfato de sodio, dibásico	3,0
	fosfato de potasio, dibásico	2,0
	cloruro de amonio	0,5
	sulfato de magnesio	0,01
	sulfato de amonio	0,5
15	glucosa	4,5
	agua desionizada	hasta 1000 ml

Antes de esterilizarla, la solución se ajustó  
 al pH deseado con ácido sulfúrico 1N, y no por la adi-  
 ción de sales tamponadoras.

20                    Los resultados se consignan en la tabla 4.

Tabla 4

Destrucción porcentual de Enterobacter aerogenes en un  
 substrato de sales básicas a pH 6,0 después de 18 horas  
 de contacto por dos polímeros catiónicos.

25	<u>concentración del ingre</u> <u>diente activo p.p.m.</u>	<u>destrucción porcentual</u> <u>polímero A polímero B</u>
----	---	---

1	0,5	69	0
	1	0	13
	2	96	56
	3	-	25
5	4	99,5	19
	5	-	38
	6	-	50
	8	99,9	57
	10	-	95
10	20	100	99,99
	25	-	100

Aunque se han descrito formas específicas, de realización de esta invención, ha de quedar entendido, desde luego, que la invención no se limita a las mismas ya que se pueden efectuar muchas modificaciones; por lo tanto, las siguientes reivindicaciones ha de amparar - todas las modificaciones que estén comprendidas por el verdadero espíritu y alcance de la invención.

N O T A

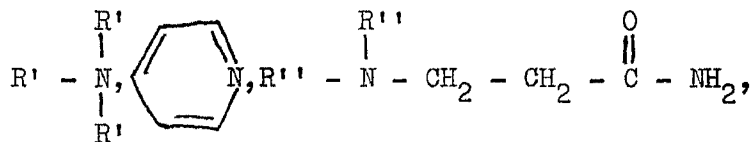
En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes:

25

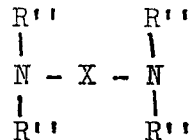
REIVINDICACIONES

1  
 5  
 10  
 15  
 20

1ª.- Método de preparación de una composición polimera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, caracterizado porque comprende la reacción de aproximadamente un mol de amoníaco con aproximadamente tres moles de epiclorohidrina y aproximadamente un mol de una amina primaria que tiene la fórmula  $RNH_2$ , la cual se hace reaccionar con aproximadamente dos moles de epiclorohidrina en la presencia de un disolvente polar que comprende un alcohol de alquilo que contenia de 1 a 3 átomos de carbón y de agua, formando así un precursor polimérico y subsiguientemente reaccionando dicho cursor con una amina terciaria que responde a la fórmula



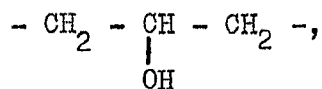
o



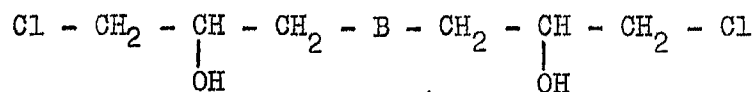
25

en la que R representa un grupo de alquilo de cadena ramificada o recta, conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono y de 0 a 2 ligaduras dobles de carbono con carbono, un grupo de alquilo de cadena ramificada o recta, conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono y uno o más sustitutos de cloro

1 o hidroxilo, un grupo de arilo saturado o un grupo de -  
 bencilo y en el que cada uno de los grupos R' representa  
 independientemente un grupo de alquilo de cadena ramifi-  
 cada o recta conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono y  
 5 de 0 a 2 ligaduras dobles de carbono a carbono, un grupo  
 de alquilo de cadena ramificada o recta conteniendo de 1  
 a 6 átomos de carbono y uno o más sustituyentes de cloro  
 o hidroxilo, un grupo de arilo saturado, o un grupo de -  
 bencilo; R'' representa un grupo de alquilo de cadena -  
 10 recta conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono; X represen  
 ta un grupo de polimetileno conteniendo de 1 a 12 átomos  
 de carbono



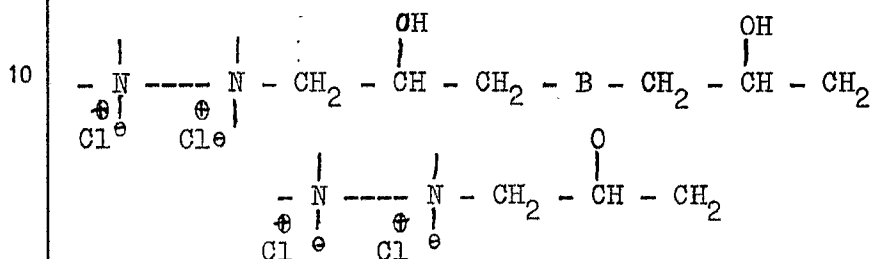
15  $- \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - ;$  o  $- \text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2 ;$   
 y sales de polímeros, que tienen grupos de amina terita-  
 ria, haciéndose reaccionar una amina primaria de amoníaco  
 con epiclorohidrina en la presencia de agua y un alcohol  
 entre los 25 y 90° para formar un compuesto precursor -  
 20 que tenga la estructura de



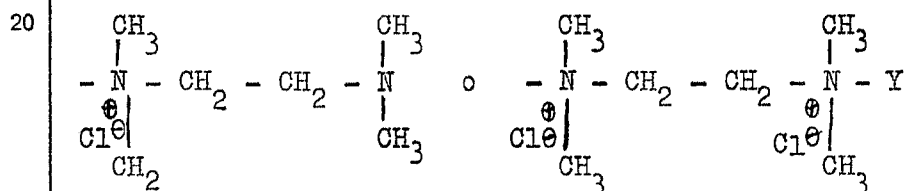
donde B representa  $- \underset{\text{R}}{\text{N}} - \text{O} - \underset{\text{R}}{\overset{\oplus}{\text{N}}} - \text{Cl}^-$

25 proporcionando con ello la ramificación de la cadena de

1 polímero; haciéndose reaccionar el compuesto precursor  
 después como mono o amina di-terciaria a 50-100 °C de -  
 solución acuosa pudiendo ser utilizados uno o dos moles  
 para sustituir uno o los átomos de clorina en precursor  
 5 para hacer un grupo cuaternario, de manera que cuando -  
 una amina di-terciaria es utilizada, se emplean aproxi-  
 madamente moles de 0,75 a 1.0 de forma que las cuotas -  
 poliméricas son

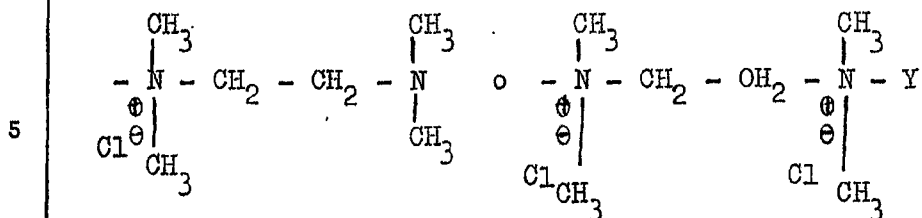


15 2ª.- Método de preparación de una composición  
 polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
 ble, según la reivindicación primera, caracterizado por-  
 que R es un grupo alifático de cadena recta o ramifica-  
 da, conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, y A es, -  
 bien

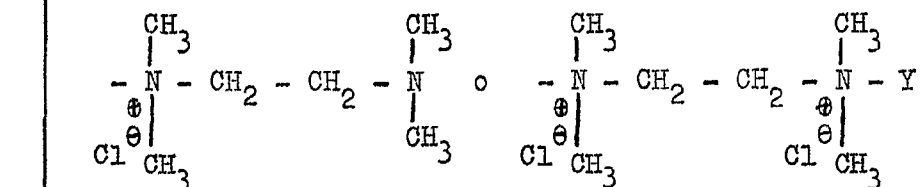


25 3ª.- Método de preparación de una composición  
 polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-

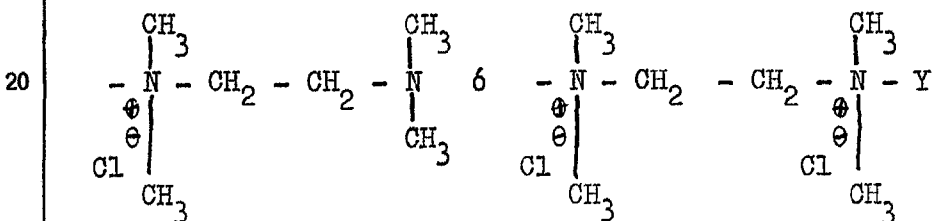
1 ble, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque R es metilo y A es, bien



4ª.- Método de preparación de una composición polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, según la reivindicación primera, caracterizado porque R es etilo y A es, bien

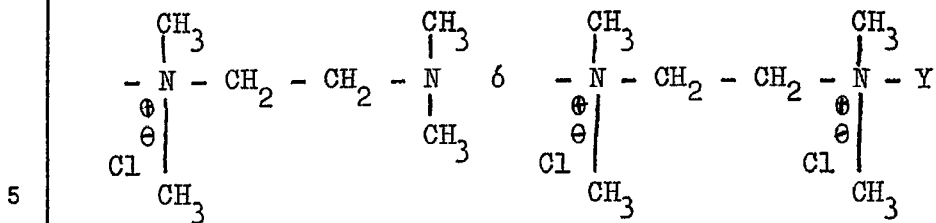


15 5ª.- Método de preparación de una composición polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, según la reivindicación primera, caracterizado porque R es n-propilo y A es, bien

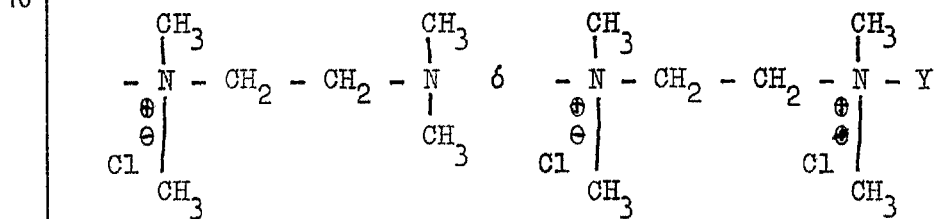


25 6ª.- Método de preparación de una composición polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, según la reivindicación primera, caracterizado por-

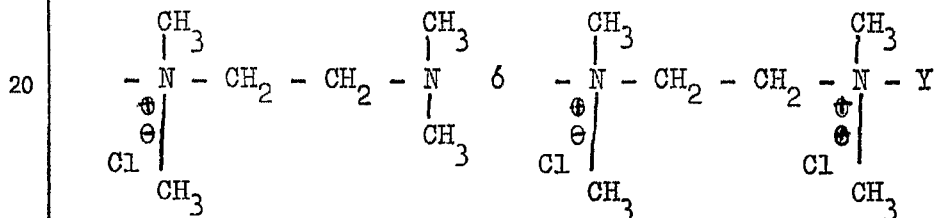
1 que R es 2-hidroxietilo y A es, bien



7<sup>a</sup>.- Método de preparación de una composición polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, según la reivindicación primera, caracterizado porque R es 3-cloro-2-hidroxipropilo y A es, bien

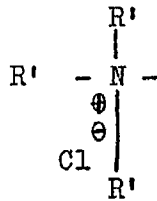


15 8<sup>a</sup>.- Método de preparación de una composición polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, según la reivindicación primera, caracterizado porque R es estearilo y A es, bien



25 9<sup>a</sup>.- Método de preparación de una composición polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, según la reivindicación primera, caracterizado por-

1 que R es metilo y A es



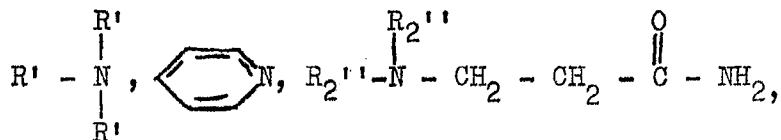
5

donde cada uno de los grupos R' representan independien-  
 temente un grupo alifático de cadena recta ó ramificada,  
 que tiene 1 hasta 20 átomos de carbono y 0 hasta 2 enla-  
 ces dobles de carbono a carbono.

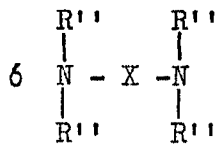
10

10ª.- Método de preparación de una composición  
 polimera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
 ble, según la reivindicación primera, caracterizado por-  
 que comprende la primera reacción de un mol de amoniaco  
 o amínico primario teniendo la fórmula RNH<sub>2</sub> con dos mo-  
 les de epiclorohidrina para formar un precursor polime-  
 rico y subsiguientemente reaccionando dicho precursor -  
 con un amino terciario teniendo la fórmula:

15



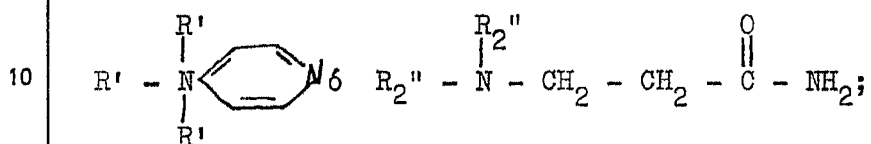
20



25

en la que R, R', R'' y X se definen en la reivindicación  
 primera.

1 11ª.- Método de preparación de una composición  
 polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
 ble, según la reivindicación primera, caracterizado, por  
 que comprende la reacción de un mol de un amino primario  
 5 teniendo la fórmula  $\text{RNH}_2$ , con dos moles de epiclorohidri-  
 na para formar un precursor polimérico y subsiguiente-  
 mente reaccionando dicho precursor con un amino terciario  
 teniendo la fórmula:



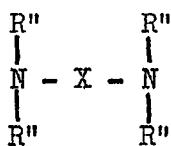
en la que la cantidad molar de amino terciario es igual  
 a la cantidad molar de cloro orgánico en el precursor y  
 además caracterizada porque R, R' y R'' son como se de-  
 fine en la reivindicación 1ª.

15 12ª.- Método de preparación de una composición  
 polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
 ble, según la reivindicación primera, caracterizado por-  
 que comprende hacer reaccionar primero un mol de una -  
 20 amina primario que tiene la fórmula  $\text{RNH}_2$ , con dos moles  
 de epiclorohidrina para formar un precursor polímero y  
 hacer reaccionar seguidamente dicho precursor con una -  
 amina terciaria que tiene la fórmula



1 siendo la reacción molar de la amina terciaria a la amina  
 5 primaria en el precursor desde 0,5 hasta 0,95, siendo el pH final del polímero ajustado a un valor de 2 a 5 con ácido mineral y teniendo R, R", y X el significado definido en la reivindicación primera.

13<sup>a</sup>.- Método de preparación de una composición polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, según la reivindicación primera, caracterizado porque comprende hacer reaccionar primero un mol de una amina  
 10 primaria que tiene la fórmula  $RNH_2$  con dos moles de epiclorohidrina para formar un precursor polímero, y hacer reaccionar seguidamente dicho precursor con una amina terciaria que tiene la fórmula



15 siendo la relación molar de la amina terciaria a la amina primaria en el precursor de aproximadamente 1, y hacer reaccionar adicionalmente este polímero con dicho precursor en una relación molar desde 0,0,5 hasta 0,25, del precursor a la amina terciaria, y ajustar el pH final del polímero a un valor de 2 a 5 con ácido mineral, teniendo R, R" y X el significado definido en la reivindicación  
 20 1<sup>a</sup>.-

25 14<sup>a</sup>.- Método de preparación de una composición

1 polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
ble, de acuerdo con la reivindicación primera, caracteri-  
zado porque comprende hacer reaccionar primero un mol de  
menometilamina con dos moles de epiclorohidrina para for-  
5 mar un precursor polímero, y hacer reaccionar seguidamen-  
te dicho precursor con una proporción molar 0,9 de N,N,  
N', N'-tetrametil-1-2-diaminoetano, y ajustar el pH final  
del producto a un valor de 3 a 4.

10 15ª.- Método de preparación de una composición  
polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
ble, según las reivindicaciones anteriores, caracteriza-  
do porque comprende agregar al dispositivo de fabrica-  
ción de papel uno ó más de los polímeros de amina-epiclo-  
rohidrina catiónicos hidrosolubles, de la reivindicación  
15 primera, en cantidad suficiente para eliminar el agua en  
la medida deseada, aumentando el régimen de desagüe de -  
hoja fibrosas mojadas, durante la fabricación de papel y  
cartón de papel.

20 16ª.- Método de preparación de una composición  
polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
ble, según las reivindicaciones anteriores, caracteriza-  
do porque comprende agregar al dispositivo de fabricación  
de papel uno ó más de los polímeros de amina-epiclorohi-  
drina catiónicos hidrosolubles, de la reivindicación pri-  
25 mera, en cantidad suficiente para lograr el aumento de

1 la retención, mejorando la retención de los componentes  
de una mezcla para fabricar papel, en la hoja fibrosa mo  
jada, durante la fabricación de papel y cartón de papel.

5 17ª.- Método de preparación de una composición  
polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
ble, según las reivindicaciones anteriores, caracteriza-  
do porque comprende agregar al dispositivo de fabrica-  
ción de papel uno ó más de los polímeros de amina-epiclo  
rohidrina catiónica hidrosoluble, de la reivindicación  
10 primera, en cantidad suficiente para lograr el aumento  
de la resistencia del papel y cartón de papel.

15 18ª.- Método de preparación de una composición  
polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
ble, según las reivindicaciones anteriores, caracteriza-  
do porque comprende agregar al dispositivo de fabrica-  
ción de papel uno ó más de los polímeros de amina-epiclo  
rohidrina catiónica hidrosoluble, de la reivindicación  
primera, en cantidad suficiente para encolar dicho papel  
o cartón de papel.

20 19ª.- Método de preparación de una composición  
polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
ble, según las reivindicaciones anteriores, caracteriza-  
do porque comprende agregar al revestimiento aplicado a  
la superficie del papel ó cartón, uno ó más de los polí-  
25 meros de amina-epiclorohidrina, catiónicos hidrosolubles

1 de la reivindicación primera, en cantidad suficiente para hacer que la superficie sea electroconductora,

5 20ª.- Método de preparación de una composición polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende agregar a un sistema acuoso un floculante que comprende uno o mas de los polímeros de amina-epiclorohidrina catiónica hidrosolubles de la reivindicación primera, en cantidad suficiente para causar  
10 la floculación de los sólidos suspendidos ó disueltos.

15 21ª.- Método de preparación de una composición polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende agregar a los fangos mojados uno ó más de los polímeros de amina-epiclorohidrina catiónicos hidrosolubles, de la reivindicación primera, en cantidad suficiente para aumentar el régimen de separación - del agua.

20 22ª.- Método de preparación de una composición polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosoluble, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende agregar a los adhesivos hidrosolubles, uno ó más de los polímeros de amina-epiclorohidrina catiónicos hidrosolubles, de la reivindicación primera,  
25 ra, en cantidad suficiente para lograr el aumento de -

1 las propiedades adhesivas.

23<sup>a</sup>.- Método de preparación de una composición  
polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
ble, según las reivindicaciones anteriores, caracteriza-  
5 do porque comprende agregar al sistema de apresto uno ó  
más de los polímeros de amina-epiclorohidrina catióni-  
cos hidrosolubles, de la reivindicación primera, en can-  
tidad suficiente para aumentar la retención en la medí-  
da deseada, de colorantes y materiales impermeabilizan-  
10 tes e incombustibles por productos textiles.

24<sup>a</sup>.- Método de preparación de una composición  
polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
ble, según las reivindicaciones anteriores, caracteriza-  
do porque comprende hacer entrar en contacto algas con  
15 un polímero de amina-epiclorohidrina catiónica hidroso-  
luble, de la reivindicación primera, en cantidad sufi-  
ciente para inhibir el desarrollo de las mismas.

25<sup>a</sup>.- Método de preparación de una composición  
polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
20 ble, según las reivindicaciones anteriores, caracteriza-  
do porque comprende hacer entrar en contacto bacterias  
con un polímero de amina-epiclorohidrina catiónico hidro-  
soluble, de la reivindicación primera, en cantidad sufi-  
ciente para inhibir el desarrollo y la proliferación de  
25 dichas bacterias.

1                   26ª.- Método de preparación de una composición  
polímera de amina-epiclorohidrina, catiónica, hidrosolu-  
ble, según las reivindicaciones anteriores, caracteriza-  
do porque comprende hacer entrar en contacto hongos con  
5 un polímero de amina-epiclorohidrina catiónico hidroso-  
luble, de la reivindicación primera, en cantidad suficien-  
te para inhibir el desarrollo y la proliferación de es-  
tos hongos.

10                   27ª.- METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION  
POLIMERA DE AMINA-EPICLOROHIDRINA, CATIONICA, HIDROSOLU-  
BLE.

Según se describe en la presente memoria des-  
criptiva que consta de cuarenta y nueve hojas escritas  
a máquina por una sola de sus caras.

15                   Madrid, 13 de Agosto de 1975

Francisco Javier Plaza  
P. P.



20

25