



19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	454 490		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			22 DIC. 1976		

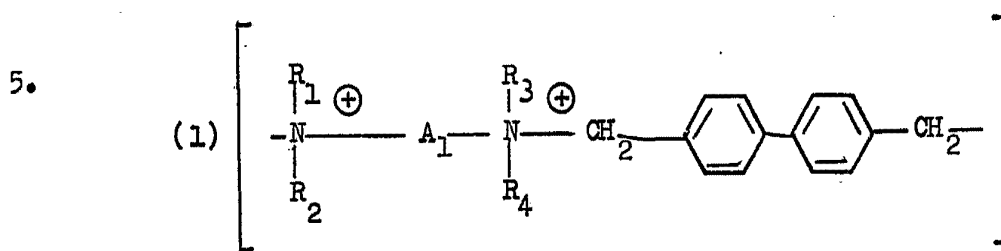
Case 1-10274/+
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
16697/75	23 Diciembre 1975	Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	cofe	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES DE AMONIO CUATERNARIAS POLIMERICAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Ulrich Horn - Hans-Ulrich Berendt - Dr. Peter Liechti - Dr. Hans Wegmüller		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

=====

Objeto de este invento son sales de amonio cuaternarias poliméricas cuyas unidades catiónicas corresponden a la fórmula



10. en la que

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ y R_4

son iguales o diferentes uno de otro y significan alquilo, cicloalquilo o alqueno de 20 átomos de carbono a lo sumo, eventualmente sustituidos, arilo o aralquilo; o bien (R_1 y R_2) y/o (R_3 y R_4) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico de 3 a 6 eslabones, eventualmente sustituido;

15.

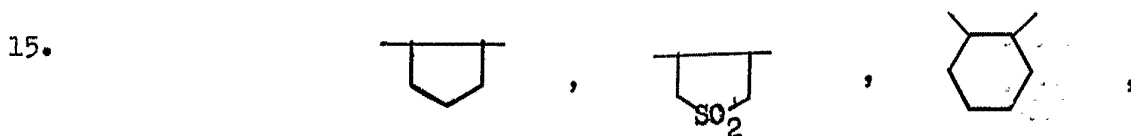
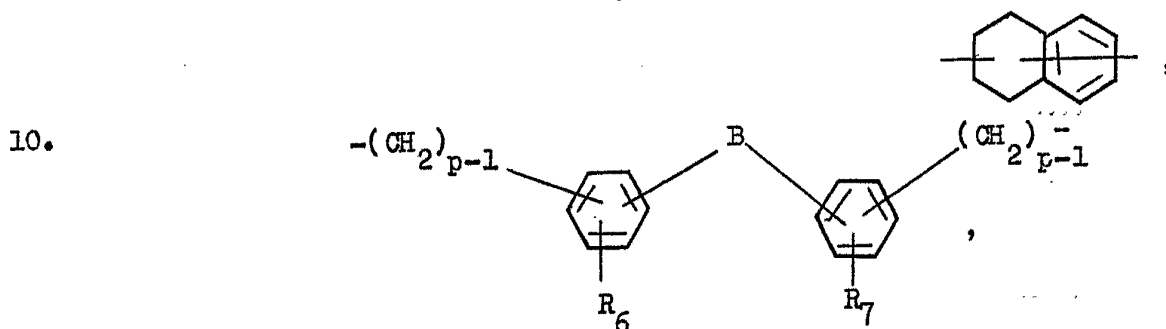
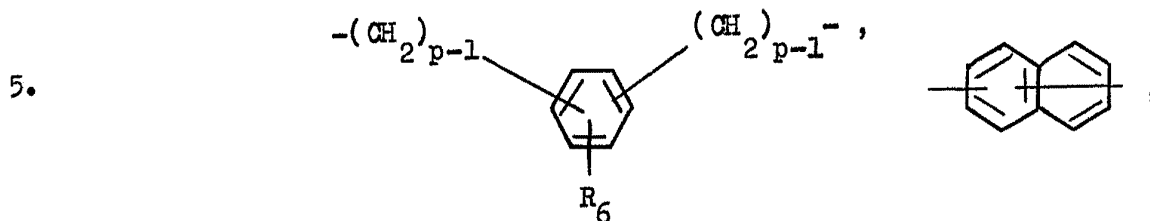
20.

A_1

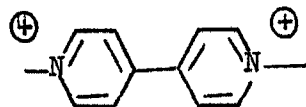
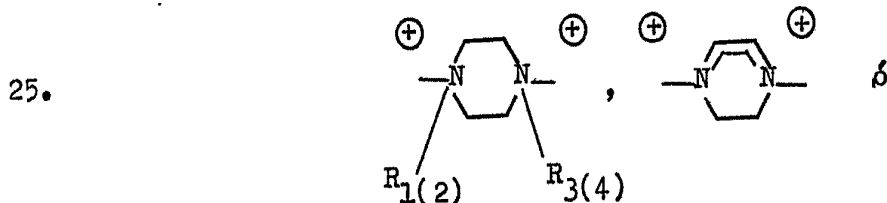
significa $-(\text{CH}_2)_m-$ (donde m es un número por valor de 1 a 20), eventualmente interrumpido por una agrupación a lo menos de $-\text{S}-$,
 O
" $-\text{C}-$ o $-\text{CH}=\text{CH}-$ o bien sustituido con un radical a lo menos de hidroxilo, halógeno, nitrilo, alquilo, hidroxialquilo, alcoxilo, carboxilo

25.

o carboalcoxilo o eventualmente un radical a lo menos de arilo o aralquilo substituídos; polioxialquileno; un radical de las fórmulas



20. o bien, junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los substituyentes ligados a los átomos de nitrógeno, un radical de las fórmulas



R_6 y R_7 son hidrógeno, alquilo, hidroxil- o halogen-
-alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, hidro-
xilo, halógeno, carboxilo, carboalcoxilo o
fenilo,

5. B es el enlace directo, -O-, $\begin{array}{c} -C- \\ || \\ O \end{array}$, -S-, $-SO_2-$

o alquileno, eventualmente substituído,

n es un número por valor de 1 a 6 y

10. p es un número por valor de 1 a 3 (de preferen-
cia, 1 ó 2).

Los radicales R_1 , R_2 , R_3 y R_4 de las unidades
catiónicas de las sales de amonio cuaternarias poliméricas
de la fórmula (1) pueden ser radicales alquílicos, linea-
les o ramificados, de 1 a 20 átomos de carbono, como, por
15. ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, iso-
butilo, butilo terciario, hexilo, octilo, isooctilo,
octilo terciario, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexade-
cilo, octadecilo o eicosilo.

20. Se prefieren los radicales alquílicos de 1 a
10, y es pecialmente de 1 a 4, átomos de carbono; particu-
larmente aptos son metilo y etilo.

25. Radicales alquílicos substituídos son, por
ejemplo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo,
alquiltioalquilo, alquilarbonilalquilo, alquilsulfonil-
alquilo, arilcarbonilalquilo y arilsulfonilalquilo (donde
"arilo" es un hidrocarbano aromático mononuclear, binuclear
o trinuclear, especialmente fenilo o naftilo); ácido alquil-

carboxílico, carboalcoxi- y dicarboalcoxi-alquilo; carbonamidoalquilo, eventualmente N- o N,N-substituído con alquilo inferior (C_1-C_4) o arilo (por ejemplo, fenilo).

5. En el caso de los radicales cicloalquílicos se trata fundamentalmente de ciclopentilo y ciclohexilo, que en ocasiones pueden estar substituídos.

10. Los radicales alquenílicos pueden contener de 2 a 20 átomos de carbono. Se prefieren los de 2 a 10 o en particular los de 2 a 4 átomos de carbono. Son aptos los radicales alquenílicos que corresponden a las radicales alquílicos mencionados. Los substituyentes que se han indicado para los radicales alquílicos pueden también emplearse por lo general para los radicales alquenílicos.

15. Radicales arílicos y aralquílicos son en particular fenilo y bencilo, que eventualmente están substituídos con hidroxilo, ciano, halógeno (flúor, cloro, bromo, yodo), carboxilo; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio, de los que se prefieren los radicales alquílicos o alcoxílicos inferiores; alcoxi-
20. alquilo, carboalcoxi- y dicarboalcoxi-alquilo, que de preferencia presentan en la porción alquílica y alcoxílica de 1 a 4 átomos de carbono cada vez; ácido alquilcarboxílico (donde "alquilo" contiene preferentemente de 1 a 4 átomos
25. de carbono); y carbonamidoalquilo, eventualmente N- o N,N-substituído con alquilo inferior (C_1-C_4).

Además, los dos substituyentes junto a cada nitrógeno pueden, junto con el átomo de nitrógeno a que

están unidos, formar un anillo heterocíclico de 5 ó 6 eslabones, eventualmente substituído. Ejemplos de tales anillos heterocíclicos son el anillo piperidínico, el morfolínico, el tiomorfolínico, el pirrolidínico o el imidazolínico.

5.

El eslabón de puente A_1 es, por ejemplo, una agrupación alquilénica de la fórmula $-(CH_2)_m-$ en la que m es un número entero por valor de 1 a 20, y preferentemente de 1 a 12. La agrupación alquilénica puede estar interrumpida por un átomo de azufre, por

10.

$\overset{O}{\parallel}$ -C- o por -CH=CH-; en ocasiones estos grupos aparecen también varias veces. Substituyentes posibles ligados a la cadena alquilénica pueden ser hidroxilo, halógeno (en especial flúor, cloro y bromo), nitrilo, alquilo,

15.

hidroxialquilo o alcoxilo, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo, hidroximetilo o hidroxietilo o metoxilo, etoxilo, propoxilo y butoxilo. Asimismo carbóxilo (-COOH) y carboalcoxilo, en cuyo caso el radical alcoxílico puede contener de 1 a 20 átomos de carbono.

20.

Otros substituyentes pueden ser arilo y aralquilo, de preferencia fenilo y bencilo, que en ocasiones están ulteriormente substituídos con alquilo inferior, halógeno o hidroxilo.

25.

Si el eslabón de puente A_1 es un radical polioxialquilénico, entran en cuenta fundamentalmente los radicales polioxietilénicos o, en particular, poli-

oxipropilénicos: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$

donde x es 1 a lo menos. Como límite superior de x puede asumirse alrededor de 50. Los valores preferidos para x se hallan más o menos entre 1 y 40, y preferentemente entre 4 y 40.

5.

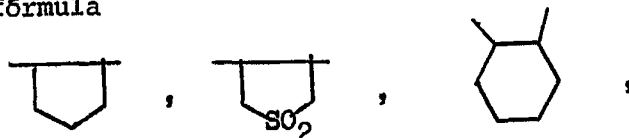
A_1 puede ser asimismo un eslabón de puente aromático que se derive de un aromático mononuclear o binuclear (benceno, naftalina). Ejemplos de ello son el fenileno, eventualmente substituído y que eventualmente está unido con los átomos de nitrógeno por medio de agrupaciones metilénicas ($-\text{CH}_2-$); la naftalina substituída, el difenilo, eventualmente substituído, el óxido de difenilo, el sulfuro de difenilo, la difenilsulfona o la benzofenona. En el caso de los posibles substituyentes en estos eslabones de puente aromáticos se trata normalmente de alquilo inferior, hidroxilo inferior o halogenoalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo, halógeno (en particular, cloro y bromo), carboxilo, carboalcoxilo y fenilo.

10.

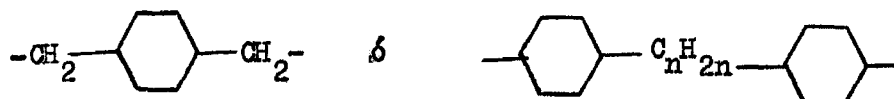
15.

20.

Los eslabones de puente con agrupaciones cicloalquílicas son en particular agrupaciones de la fórmula



25.



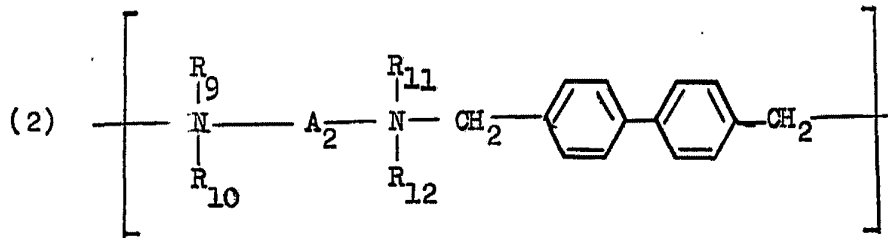
donde

n es un número entero por valor de 1 a 6.

- El puenteo entre los dos átomos de nitrógeno puede efectuarse también por medio de los sustituyentes ($R_1 - R_4$) que están unidos a los átomos de nitrógeno. Con inclusión de ambos átomos de nitrógeno se obtienen entonces, por ejemplo, agrupaciones de piperacina, de 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano o de dipiridilo.
- 5.

Salas de amonio cuaternarias poliméricas especialmente apropiadas contienen las unidades catiónicas de la fórmula

10.



15.

en la que

R_9, R_{10}, R_{11} y R_{12}

20.

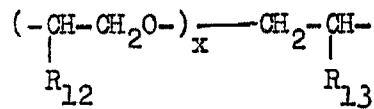
son iguales o diferentes uno de otro y significan alqueno de 2 a 20 átomos de carbono, hidroxilo, cicloalquilo de 5 ó 6 átomos de carbono; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo y alquilcarbonilalquilo de 1 a 10 átomos de carbono; arilcarbonilalquilo, alquilsulfonilalquilo y arilsulfonilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono cada uno en la porción alquímica; ácido alquilcarboxílico de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica; carboalcoxialquilo y di-

25.

5. -(carboalcoxi)-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en cada caso en la porción alcofílica y alquílica; carbonamidoalquilo de 1 a 10 átomos de carbono en la porción alquílica y eventualmente N-sustituído con alquilo inferior o arilo; o bien fenilo o bencilo, eventualmente sustituidos con hidroxilo, ciano, halógeno y carboxilo; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio
10. de 1 a 4 átomos de carbono; alcoxialquilo, carboalcoxialquilo y di-(carboalcoxi)-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en cada caso en la porción alquílica y alcofílica; ácido alquilcarboxílico con 1 a 4 átomos de carbono
15. en la porción alquílica; o carbonamidoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica y eventualmente N-sustituído con alquilo inferior; o bien (R_9 y R_{10}) y/o (R_{11} y R_{12}) junto con el átomo de nitrógeno
20. a que están unidos forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 eslabones, eventualmente sustituido,
- A_2 es $-(CH_2)_m-$ (donde m es un número por valor de 1 a 20), eventualmente interrumpido por una
25. agrupación a lo menos de $-S-$, $-C-$ o $-CH=CH-$ o $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{matrix}$ bien sustituido con un radical a lo menos de hidroxilo, cloro, nitrilo o alquilo, alcoxilo

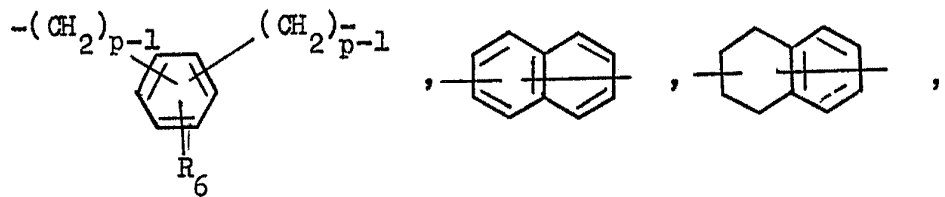
o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo o carboalcoxilo de 1 a 20 átomos de carbono, y preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, en la porción alcoxílica o radicales de fenilo o bencilo, eventualmente sustituidos;

5.

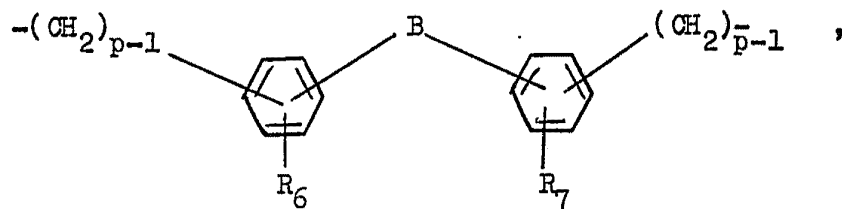


un radical de las fórmulas

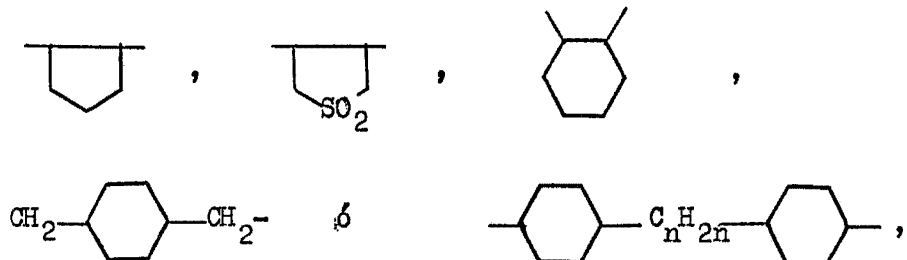
10.



15.

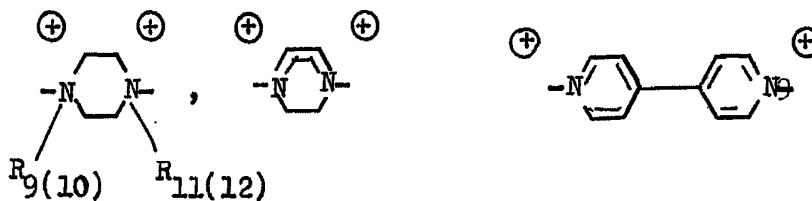


20.



o bien, junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los sustituyentes que están ligados a los átomos de nitrógeno, un radical de las fórmulas

5.



R_{13} es hidrógeno o metilo,

10.

\underline{x} es 1 a lo menos y

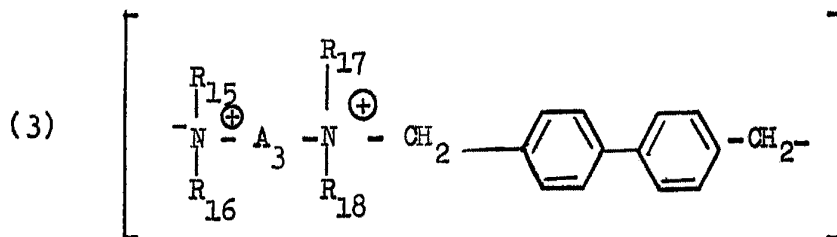
$R_6, R_7, B, \underline{n}$ y \underline{p}

tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

15.

Se prefieren además en particular las sales de amonio cuaternarias poliméricas cuyas unidades catiónicas corresponden a la fórmula

20.

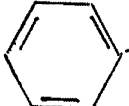


en la que

R_{15}, R_{16}, R_{17} y R_{18}

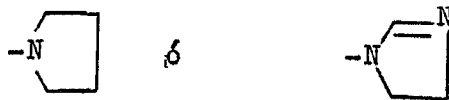
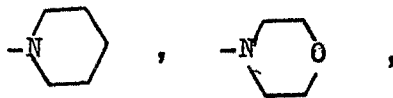
25.

son iguales o diferentes uno de otro y significan alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo y cianoalquilo de 1 a 4 átomos de carbono; ciclopentilo, ciclohexilo, alque-

nilo de 2 a 4 átomos de carbono, $\text{CH}_3\text{COCH}_2-$,
 HOOC-CH_2- , $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2-$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOCCH}_2$, $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CH-}$,
 $\text{H}_2\text{NCOCH}_2-$,  NHCOCH_2- ; o bien fenilo

5. o bencilo, eventualmente substituídos con
hidroxilo, amino, ciano, flúor, cloro, bromo,
alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo
y alquiltio de 1 ó 2 átomos de carbono en cada
caso, alcoxialquilo, carboalcoxialquilo y
10. di-(carboxialquilo) y 1 ó 2 átomos de carbono
en cada caso en la porción alquílica y alcoxi-
lica, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, carbonamidoalquilo
de 1 ó 2 átomos de carbono en la porción
alquílica y eventualmente N-substituído con
15. alquilo inferior; o bien (R_{15} y R_{16}) y/o
(R_{17} y R_{18}) junto con el átomo de nitrógeno
a que están unidos forman un anillo heterocíclico de las fórmulas

20.

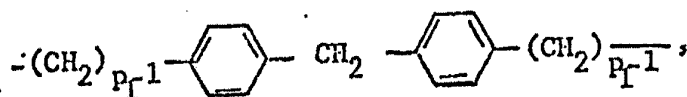
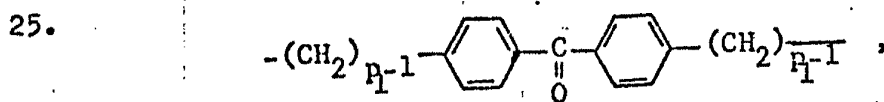
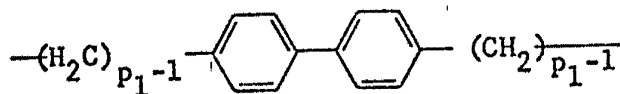
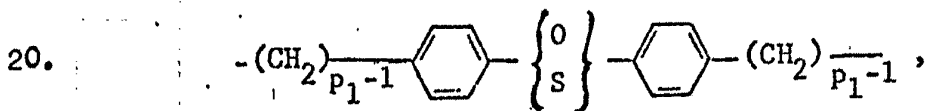
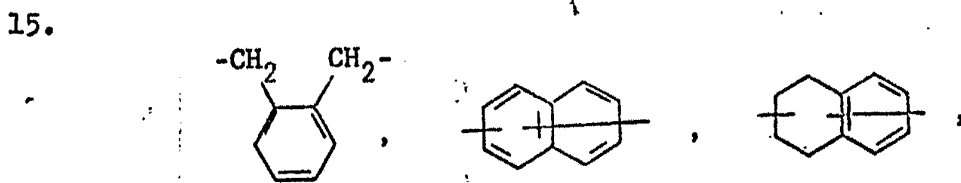
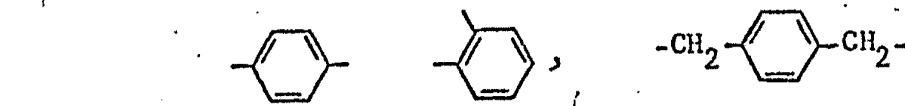
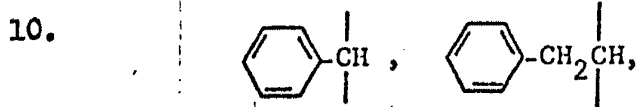
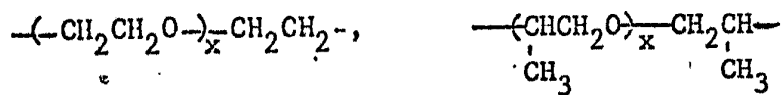
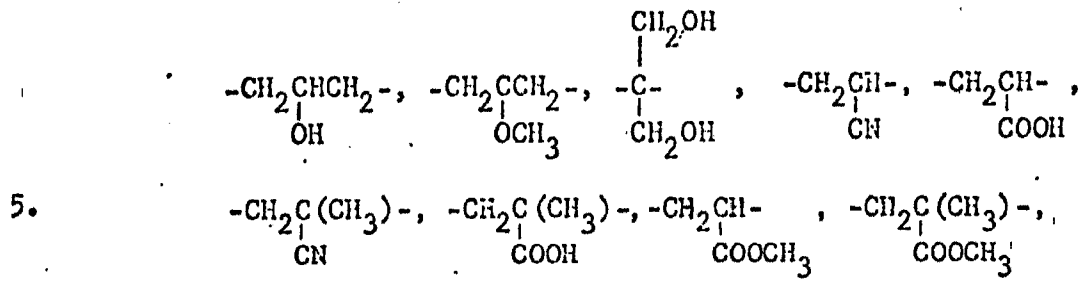


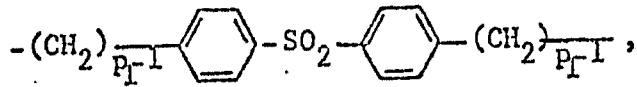
y

25.

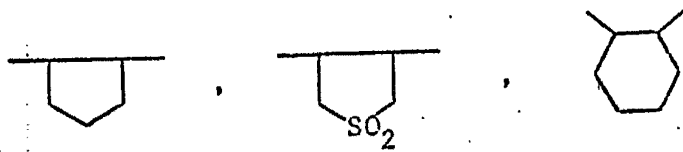
A_3

es $-(\text{CH}_2)_{m_1}$ (donde m_1 es un número por valor
de 1 a 12), $-(\text{CH}_2)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH-}}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{CCH}_2}$,

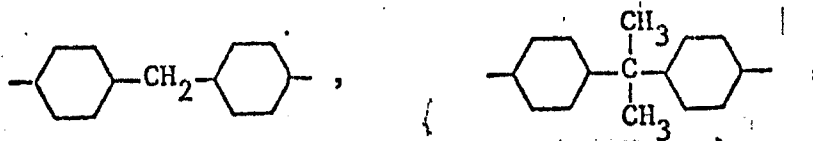
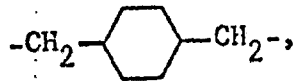




5.



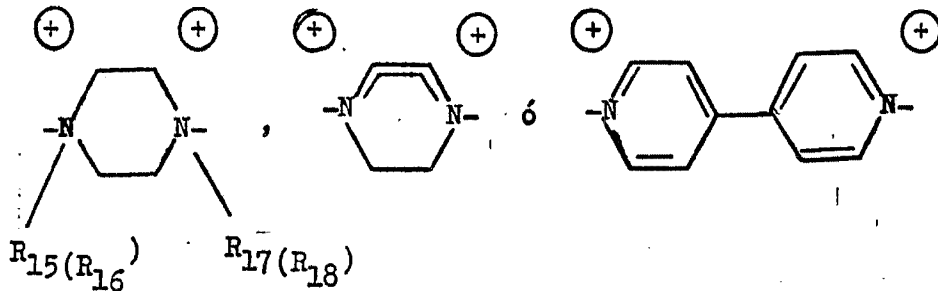
10.



15.

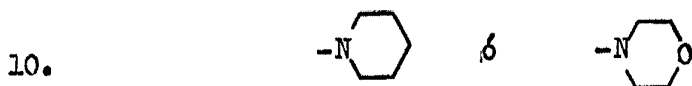
(donde \underline{x} es 1 a lo menos y p_1 es 1 ó 2) o bien junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los substituyentes unidos a los átomos de nitrógeno significa un radical de las fórmulas

20.

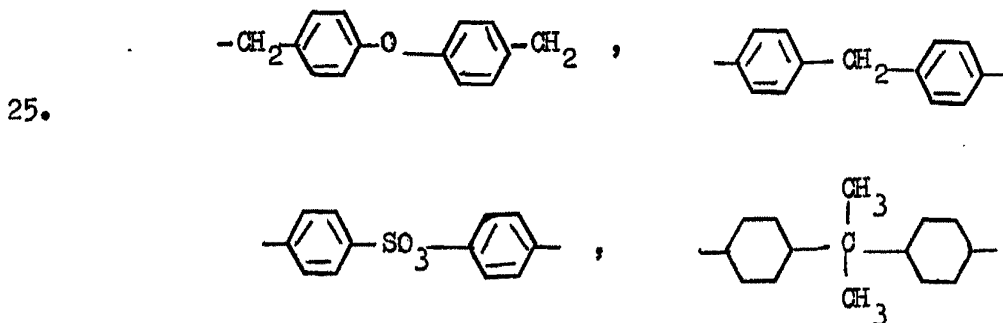
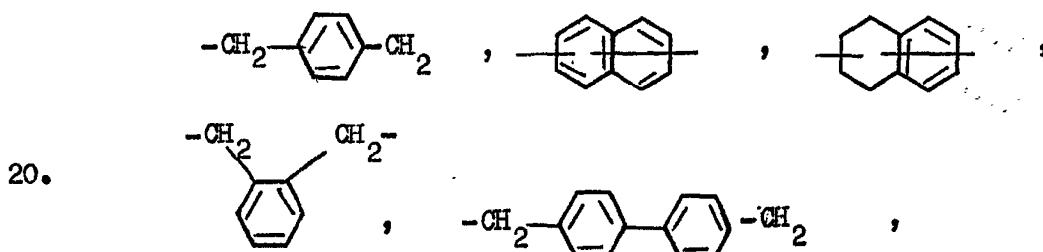
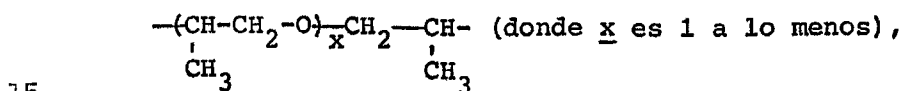


25.

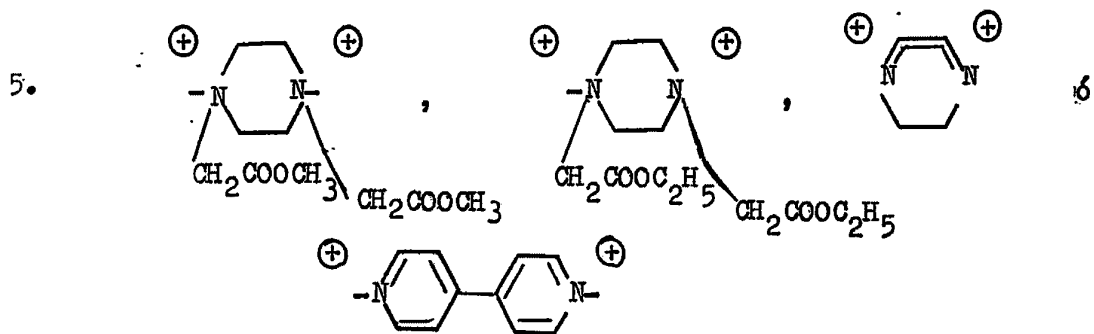
Compuestos de la fórmula (3) sumamente ventajosos son aquellos en los que R_{15} , R_{16} , R_{17} y R_{18} son iguales o diferentes uno de otro y significan alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alqueniilo de 2 a 4 átomos de carbono, $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2-$ o bencilo, o bien (R_{15} y R_{16}) y/o (R_{17} y R_{18}) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico de la fórmula



y A_3 es $-(\text{CH}_2)_{m_1}$ (donde m_1 es un número por valor de 1 a 12), $-(\text{CH}_2)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$,

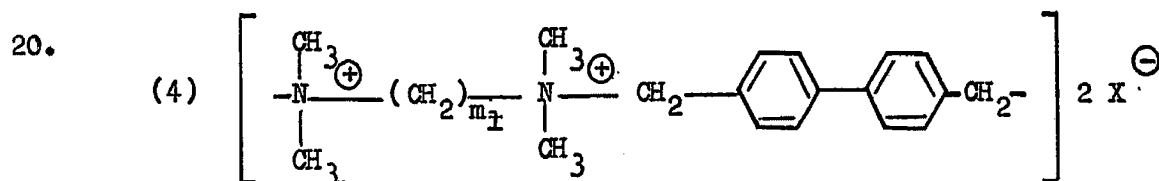


o bien, junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno, es un radical de las fórmulas

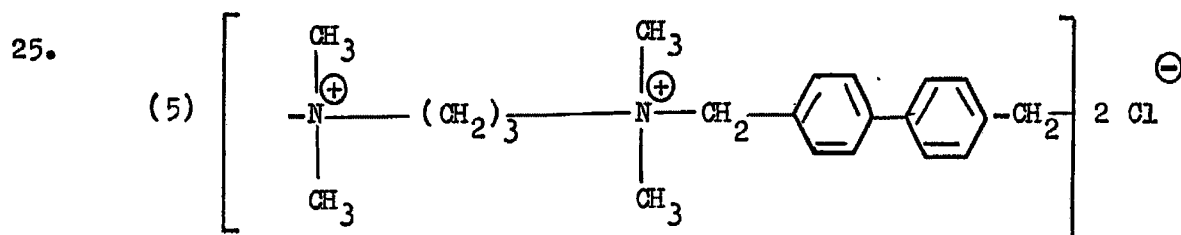


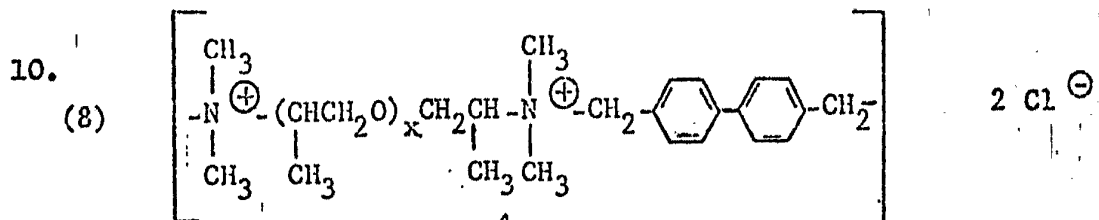
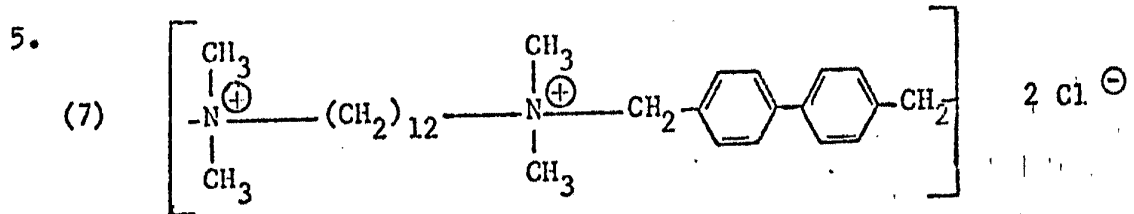
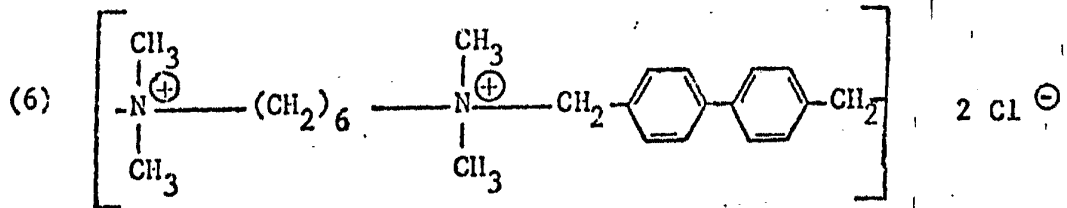
10. En el caso de las unidades catiónicas de la fórmula (3), lo mismo que de las fórmulas siguientes, puede tratarse también de isómeros o de mezclas de isómeros, dado que el radical difenílico puede estar sustituido con los grupos de metileno-(CH₂-) en diversos lugares. Para no tener que repetir cada vez todos los isómeros, se indican únicamente los p,p'-sustituídos.
- 15.

A título de ejemplos cabe citar en detalle las sales de amonio cuaternarias poliméricas con unidades recurrentes de las fórmulas siguientes:

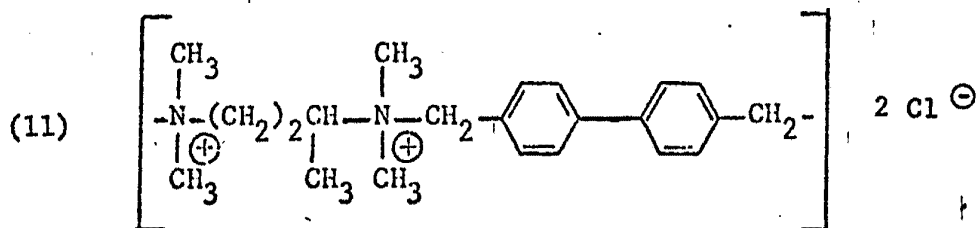
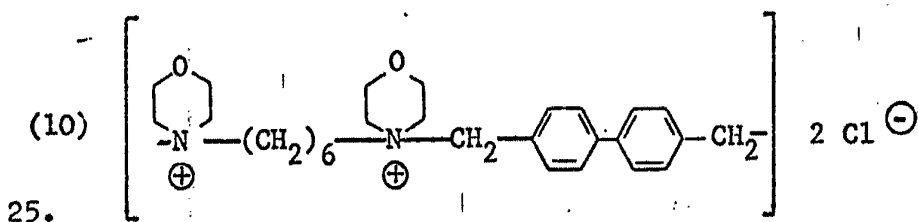
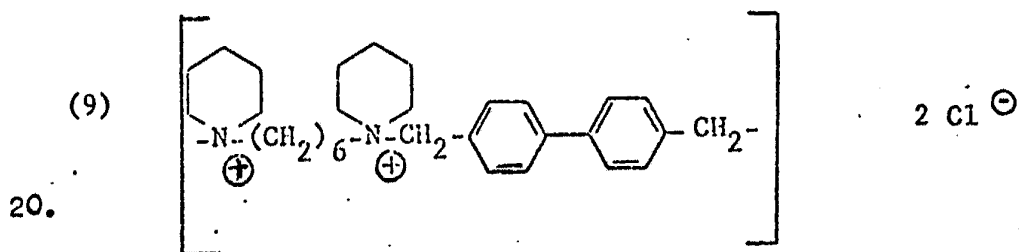


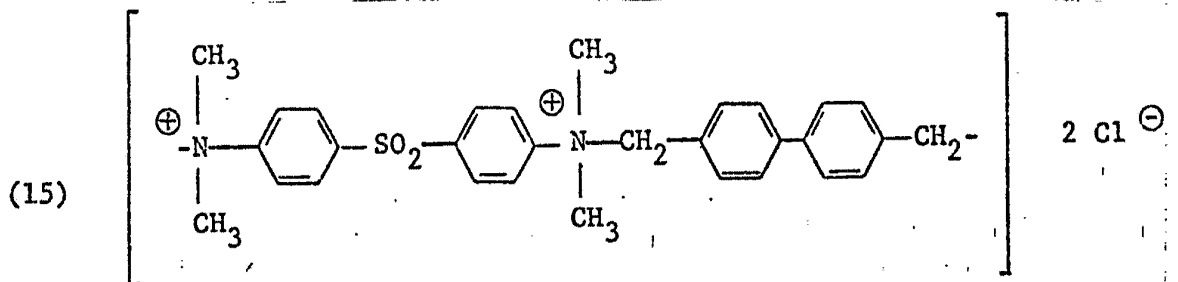
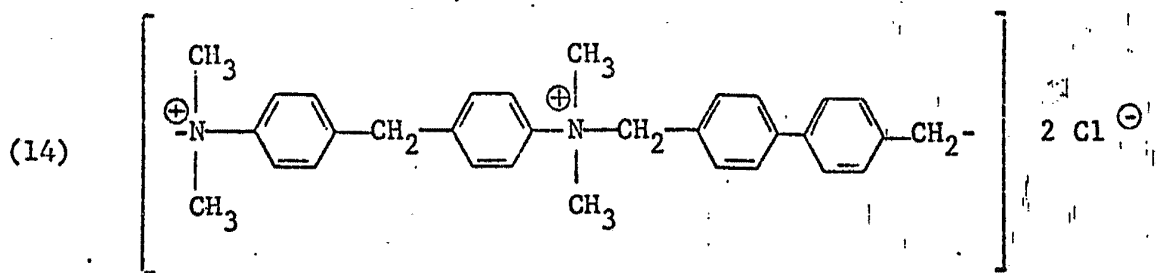
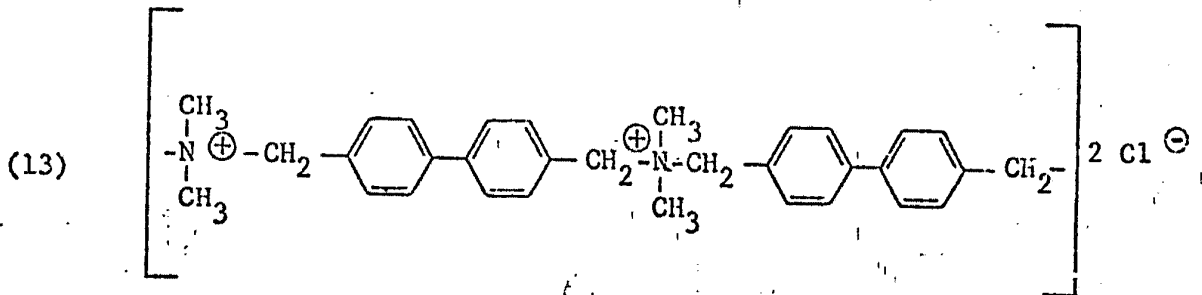
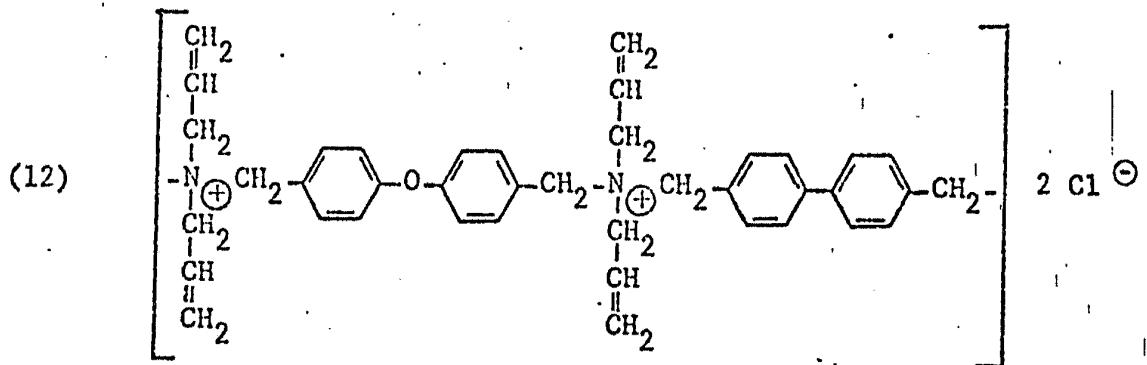
donde m₁ es 1 a 12 y X es halógeno;

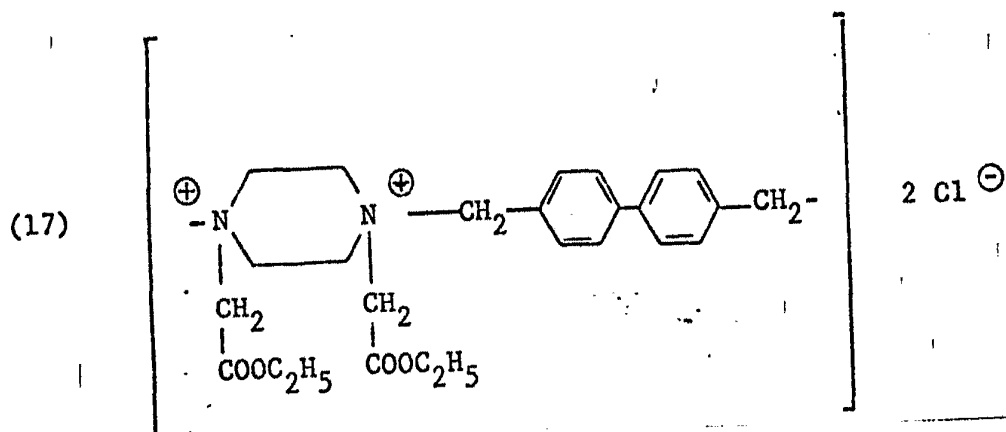
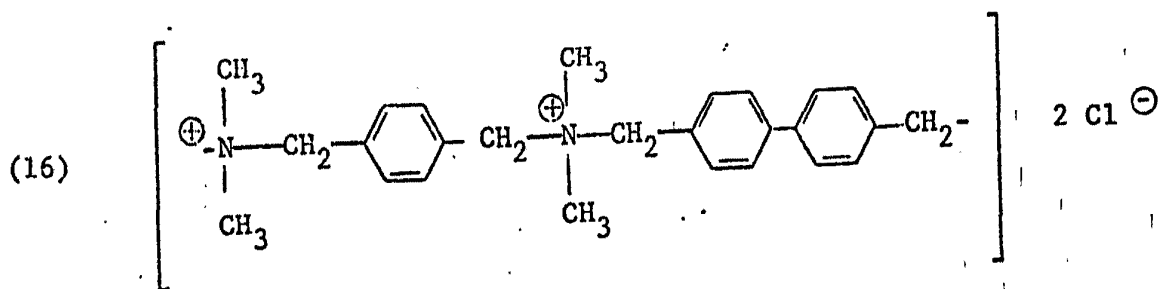




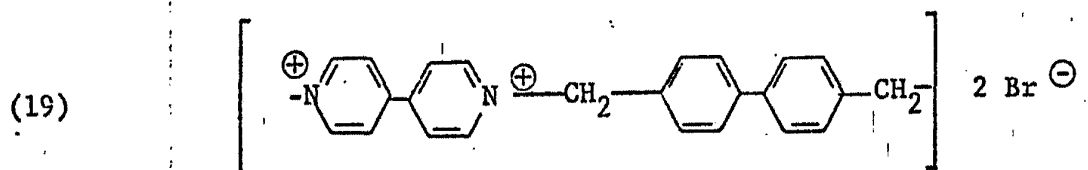
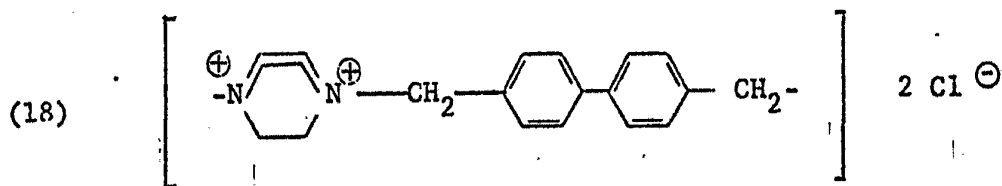
15. donde x es 1 a lo menos;

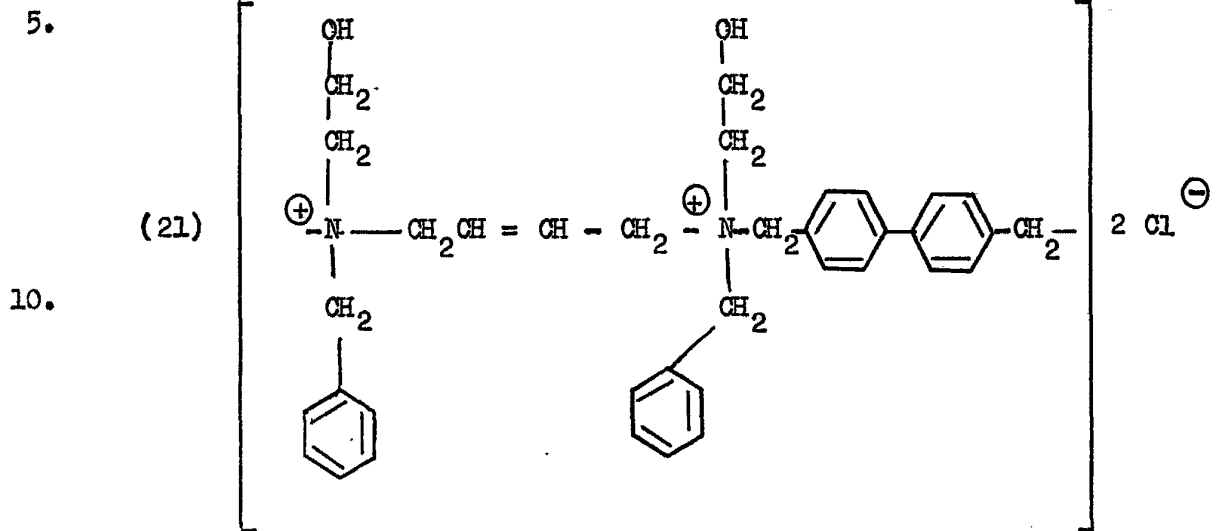
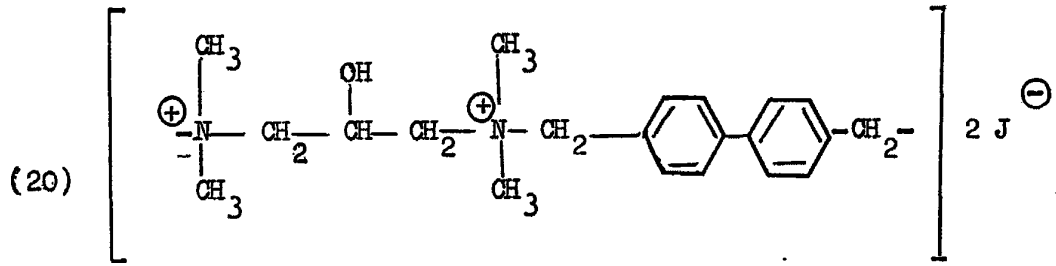






El compuesto de la fórmula (17) se prepara preferentemente por reacción de piperacina con 4,4'-(bis-clorometil)-difenilo y cuaternización consecutiva con éster etílico de ácido cloroacético.





15.

20.

25.

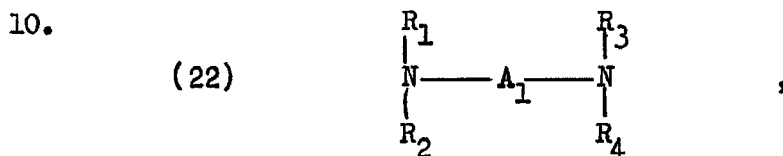
En calidad de aniones para las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento son aptos todos los aniones inorgánicos u orgánicos usuales que no forman con los cationes complejos de difícil solubilidad, dado que las sales amónicas deben ser, de preferencia, solubles en agua. Cabe citar a título de ejemplos los aniones de los ácidos minerales o de los ácidos orgánicos de peso molecular bajo. Son aptos, por ejemplo, los aniones de halógenos, como J^- , Br^- y en particular Cl^- , o metilsulfato ($CH_3SO_4^-$), etilsulfato ($C_2H_5SO_4^-$) y toluensulfonato o nitrato y sulfato.

Las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento pueden presentar pesos moleculares

de 400 o 500 a 50.000, preferentemente hasta 25.000 y en particular de 1.500 más o menos a 20.000 más o menos.

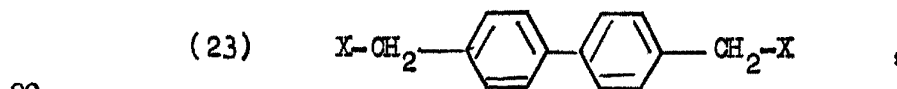
La preparación de las sales de amonio puede realizarse por métodos conocidos, haciendo reaccionar, por ejemplo, diaminas con compuestos dihalogenados correspondientes en proporciones molares de 1:2 a 2:1 aproximadamente y de preferencia en cantidades equimolares.

Así, los compuestos de la fórmula (1) pueden obtenerse por reacción de diaminas de la fórmula



en la que

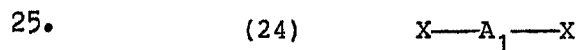
15. R_1, R_2, R_3 y R_4 , lo mismo que A_1 , tienen el significado que se les ha asignado antes, con dihaluros de la fórmula



en la que

X es halógeno.

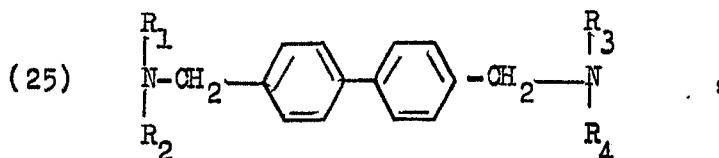
Otra posibilidad puede consistir en hacer reaccionar dihaluros de la fórmula



en la que

A_1 y X tienen el mismo significado que antes,

con diaminas de la fórmula



en la que

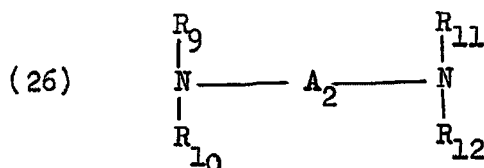
5.

R_1, R_2, R_3 y R_4

tienen el mismo significado que antes.

Para las sales de amonio de la fórmula (2), especialmente apropiadas, se pueden utilizar por ejemplo diaminas de la fórmula

10.



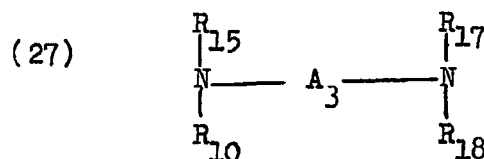
en la que

$R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ y A_2

15.

tienen el mismo significado indicado antes, mientras que para las sales de amonio de la fórmula (3), preferidas, se utilizan diaminas de la fórmula

20.



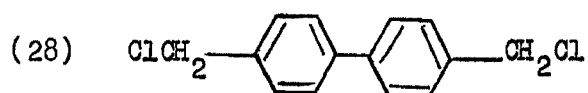
en la que

R_{15}, R_{16}, R_{17} y R_{18} , lo mismo que A_3 ,

tienen el significado que ya se ha indicado.

En concepto de compuesto dihalogenado se utiliza en este caso un compuesto diclorado de la fórmula

25.

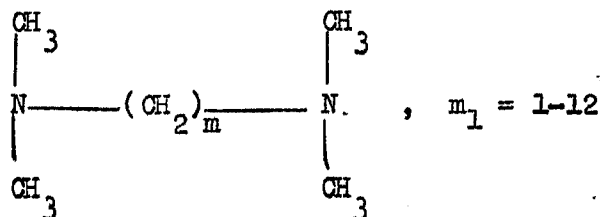


Eventualmente pueden utilizarse isómeros o mezclas isoméricas de compuestos de la fórmula (28).

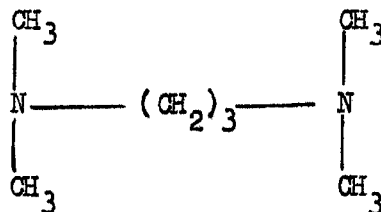
Los compuestos de las fórmulas (2) y (3) pueden prepararse también con empleo de compuestos de partida que sean análogos a los compuestos de las fórmulas 5. (24) (dihaluros) y (25) (diaminas).

Para la preparación de los productos de reacción y de las unidades recurrentes de las fórmulas (4) a (21) pueden utilizarse las diaminas siguientes:

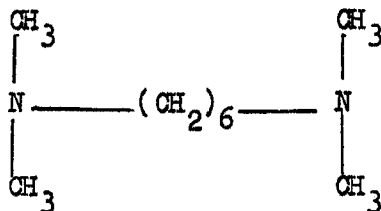
10. (29)

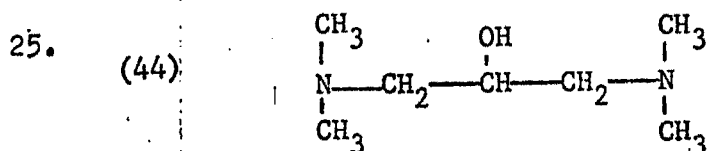
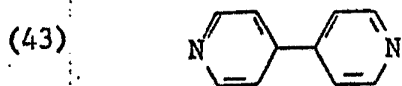
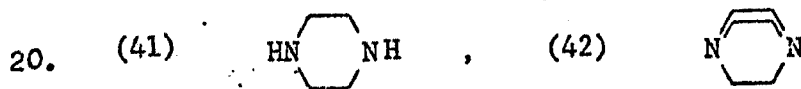
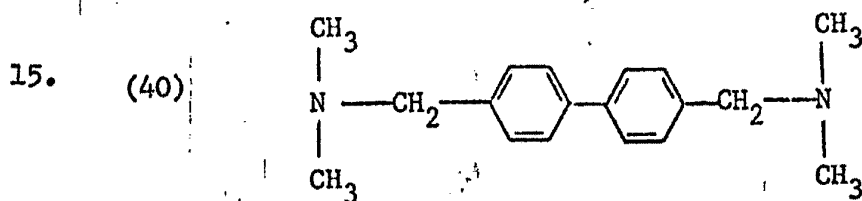
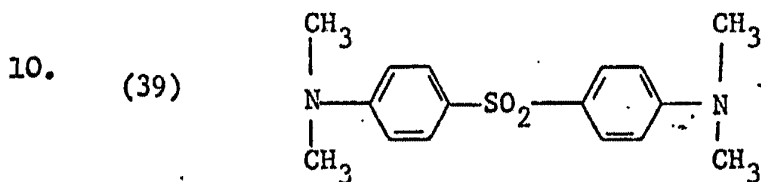
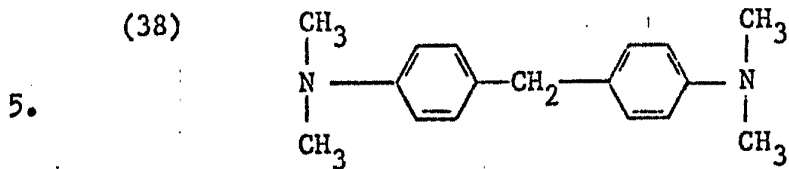


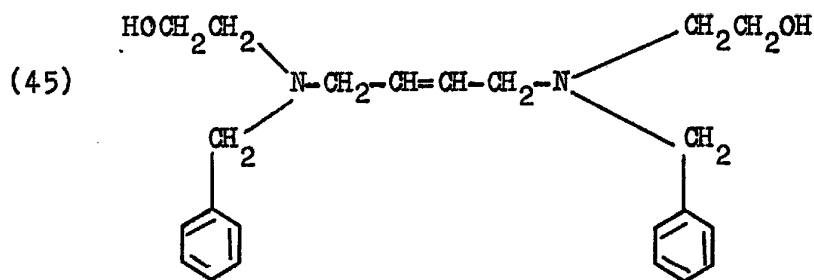
15. (30)



20. (31)







5.

Los compuestos de partida (diaminas, dihaluros) para la preparación de las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento son por lo general compuestos conocidos, fácilmente asequibles por síntesis química.

10.

El 4,4'-bis-clorometildifenilo se obtiene por clorometilación de difenilo. Las diaminas pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de los compuestos respectivos α, ω -dihalogenados con aminas secundarias, como dimetilamina, piperidina, dialilamina o hidroxietilbencilamina, o por una N,N,N',N'-permetilación de una diamina primaria por métodos conocidos, de preferencia por reacción con formaldehído y ácido fórmico (reacción de Leuckart). Las diaminas de la fórmula (33) se preparan a partir de polipropilenglicoles por reacción con 2 moles de propilenimina.

15.

20.

La síntesis de las sales de amonio conformes a este invento puede efectuarse en disolventes inertes para los componentes de la reacción; por ejemplo, en alcoholes, glicoles, cetonas (como, por ejemplo, la acetona) o éteres cíclicos (como el dioxano o el tetrahidrofurano). De los alcoholes se prefieren los inferiores, especialmente el metanol. La temperatura para la reac-

25.

ción se determina según los puntos de ebullición de los disolventes utilizados y puede ser más o menos de 20 a 150° C, preferentemente de 50 a 100° C.

5. En ocasiones se puede actuar también en agua o mezclas de agua y alcohol como disolvente, y en ciertos casos también sin disolvente.

10. Por el uso preferido de compuestos diclorados baratos y de fácil asequibilidad en la preparación de las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento, estas sales contienen preferentemente como aniones iones de cloro. La introducción de otros aniones puede efectuarse de preferencia introduciendo otros aniones (por ejemplo, mediante cambio de iones) en las sales de amonio que contienen iones de cloro (productos de la reacción).

15. Las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento se presentan normalmente en la síntesis como mezclas y no como compuestos puros. Por lo tanto, los pesos moleculares que se han indicado pueden considerarse únicamente como pesos moleculares medios.

20. Las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento pueden utilizarse en baños de aplicación que sean neutros, ácidos o alcalinos. Sirven como agentes auxiliares de tintorería, y especialmente como agentes igualadores, en los procedimientos para teñir y estampar materiales textiles hechos de fibras naturales o sintéticas.

- En calidad de materiales textiles a base de fibras naturales entran en cuenta los de materiales celulósicos, especialmente los de algodón y también los de lana y seda; mientras que los materiales textiles a base de fibras sintéticas son, por ejemplo, los de poliésteres de peso molecular alto (como el tereftalato de polietileno o el tereftalato de policiclohexandimetileno), de poliamidas (como las de adipato de hexametilendiamina, épsilon-caprolactama o ácido omega-aminoundecánico), de poliolefinas o poliacrilonitrilos, además de poliuretanos, cloruros de polivinilo, acetatos de polivinilo y asimismo de 2 1/2-acetato de celulosa y triacetato de celulosa. Dichas fibras sintéticas pueden utilizarse también en mezclas entre sí o en mezcla con fibras naturales (como las fibras de celulosa o la lana). Estos materiales de fibra pueden hallarse en todos los estados de elaboración aptos para el trabajo en continuo; por ejemplo, en forma de cables, de peinados, de filamentos, de hilos, de tejidos, de géneros de punto o de artículos de tela no tejida (non-wovens).

- Las preparaciones tintóreas pueden hallarse en forma de soluciones o dispersiones acuosas o acuoso-orgánicas o de pastas para estampar que además de un colorante y las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento contengan todavía otros aditamentos, como, por ejemplo, ácidos, sales, ureas y demás agentes auxiliares, como los productos de oxalquilación de

aminas grasas, alcoholes grasos, alquilfenoles, ácidos grasos y amidas de ácido graso.

5. Las sales de amonio cuaternarias poliméricas son especialmente aptas como retardadores en la tinción de materiales de fibra de poliacrilonitrilo con colorantes catiónicos, y eventualmente también en la tinción de materiales de fibra de poliéster modificados aniómicamente.

10. Los colorantes catiónicos que son utilizables pueden pertenecer a los grupos más diversos. Colorantes apropiados con, por ejemplo, los colorantes de difenilmetano, los de trifenilmetano, los de rodamina y los colorantes azoicos o antrquinónicos que contienen grupos de onio, además de los colorantes tiacínicos, oxacínicos, metínicos y azometínicos.

15. La tinción de los materiales textiles de poliacrilonitrilo puede efectuarse de la manera ordinaria introduciendo el género por teñir en un baño acuoso, calentado hasta alrededor de unos 50 a 60° C, que contenga el colorante catiónico, la sal de amonio cuaternaria
20. polimérica, aditamentos de sales (como acetato sódico y acetato sódico) y ácidos (como el acético o el fórmico), aumentando a continuación la temperatura del baño tintóreo en el curso de unos 30 minutos hasta 100° C aproximadamente y manteniendo luego el baño a esta temperatura
25. hasta que esté agotado. Pero también puede añadirse el colorante básico al baño tintóreo posteriormente; por ejemplo, cuando la temperatura del baño ha subido hasta

- unos 60° C. Asimismo es posible tratar previamente el género por teñir, a una temperatura de 40 a 100° C, con un baño que contenga las sales y los ácidos corrientes, así como la sal de amonio polimérica, pero que todavía carezca de colorante, añadir luego el colorante y proceder a la tinción a 100° C. Por último, también se puede introducir inmediatamente en el baño tintóreo que contiene la sal de amonio polimérica, calentado a unos 100° C, el género que se ha de teñir.
- 5.
10. Por materiales de fibra de poliacrilonitrilo deben entenderse también los materiales para cuya fabricación se han empleado, aparte de acrilonitrilo, también otros compuestos vinílicos, como, por ejemplo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, cianuro de vinilideno y éster alquílico de ácido acrílico, siempre que la proporción de estos otros compuestos vinílicos no sea mayor del 20 % respecto al peso de los materiales.
- 15.
20. Las cantidades convenientes de sales de amonio cuaternarias poliméricas que se utilizan en estos procedimientos tintóreos se hallan por lo general en la gama de 0,01 a 2 % en peso, y particularmente de 0,05 a 1 o de 0,1 a 1 % en peso, respecto al peso de los materiales de fibra.
25. Las tinturas hechas sobre fibras de poliacrilonitrilo con las sales de amonio cuaternarias poliméricas como agente auxiliar se distinguen por igualdad muy

buena y al mismo tiempo manifiestan un buen rendimiento del colorante sobre la fibra.

- Otros fines de empleo para las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento son: como reservadores en la tinción de fibras de poli-
5. acrilonitrilo; como dispersantes, por ejemplo para los pigmentos; como emulgentes; como fijadores cationactivos para mejorar las propiedades de resistencia a la mojadura de los materiales textiles de fibra celulósica o el papel
10. teñidos con colorantes directos y colorantes de dispersión; como antiestáticos, especialmente para los materiales textiles que contienen fibras orgánicas sintéticas; como antimicrobianos; como precipitantes, por ejemplo en la depuración de aguas residuales; o como floculantes,
15. por ejemplo para la coagulación de dispersiones acuosas coloidales (como las dispersiones de colorante).

- Las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento hallan pues empleo particularmente en los procedimientos para teñir y estampar materiales textiles que contengan fibras naturales o sintéticas
20. (por ejemplo, en la tinción de materiales textiles a base de fibras de poliacrilonitrilo); en los procedimientos para fijar colorantes; en los procedimientos para perfeccionar, y especialmente hacer antiestáticos, los
25. materiales textiles que contengan fibras orgánicas sintéticas, o también en los procedimientos para la depuración de aguas residuales, en los cuales pueden ser utilizadas

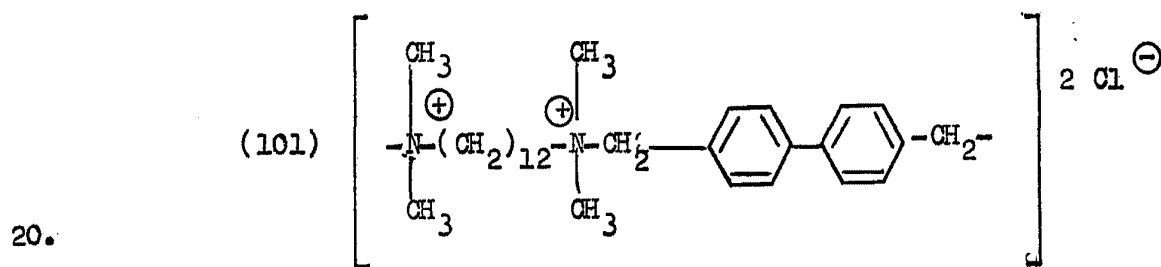
como precipitantes; y asimismo en los procedimientos para coagular, por ejemplo, dispersiones acuosas coloidales, como floculantes.

5. En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes y los porcentajes se entienden en peso.

Ejemplo 1

10. a) Se calientan durante 24 horas a temperatura de reflujo en 440 cc de metanol 109 g (0,435 moles) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y 111 g (0,435 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-1,12-diaminododecano.

15. A continuación se separa por destilación el disolvente y se seca el residuo a 40° C. El producto de la reacción se disuelve en agua con limpidez. Rendimiento: 220 g (100 % de la teoría) de un producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula



Viscosidad: $\eta = 0,54$ (25° C, metanol, $\frac{\Delta d}{q}$).

Peso molecular medio: 7900.

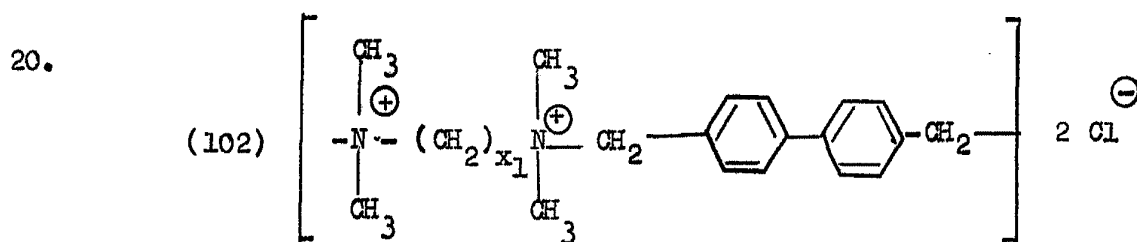
25. La viscosidad, en este ejemplo y en los siguientes, es la viscosidad inherente. Los valores de

medición se refieren a soluciones de 0,5 % (g/v) en metanol. Los pesos moleculares medios se han determinado partiendo de estas cifras de viscosidad.

5. b) En una segunda prueba con los mismos reactivos se obtiene un producto de reacción con viscosidad $\eta = 0,52$ (25° C, metanol, $[\bar{d}l/g]$) y un peso molecular medio de 7600.

10. c) En una tercera prueba con los mismos reactivos (relación molar de diamina a dihaluro, 2:1) se obtiene un producto de reacción con viscosidad $\eta = 0,10$ (25° C, metanol, $[\bar{d}l/g]$) y peso molecular medio de 1500.

15. Mediante reacción análoga del 4,4'-bis-(cloro-metil)-difenilo con etilendiamina N,N,N',N'-tetrametil-substituída, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano y 1,10-diaminodcano se obtienen, en rendimiento igualmente cuantitativo, productos de reacción con unidades recurrentes de la fórmula general



25. En la Tabla I que sigue se indican los valores para x_1 , la viscosidad y el peso molecular medio.

Tabla I

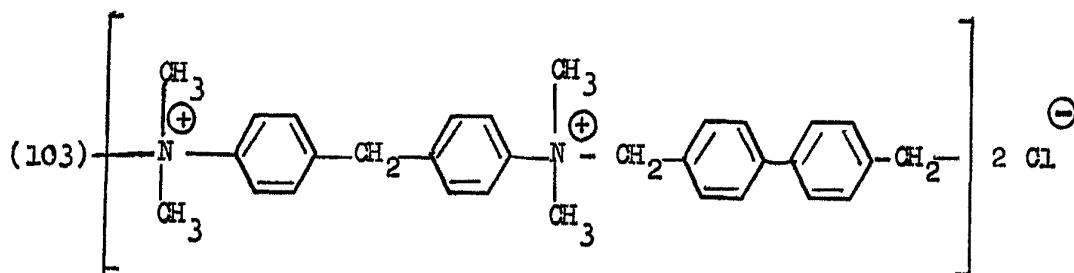
Ejemplo	x_1	η 25° C, metanol [dl/g]	Peso molecular medio
5. l d	2	0,09	1300
l e	3	0,40	5900
l f	4	1,26	19000
l g	6	1,35	19800
l h	8	0,44	6500
10. l i	10	0,46	6600

Ejemplo 2

Se calientan durante 24 horas a temperatura de reflujo en 100 cc de metanol 12,7 g (0,05 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano y 11,5 g (0,045 moles) de 4,4-bis-(clorometil)-difenilo.

A continuación se separa por destilación el disolvente, se toma el residuo en 150 cc de éter, se agita y a continuación se filtra y se seca en vacío a 40° C. Se obtiene un polvo que es soluble con limpidez en agua.

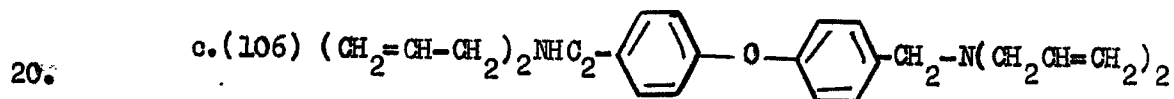
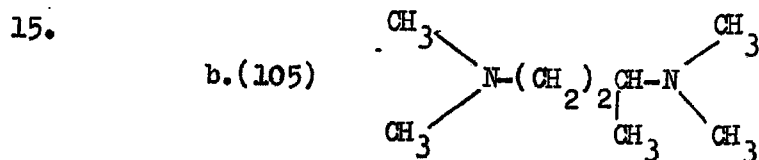
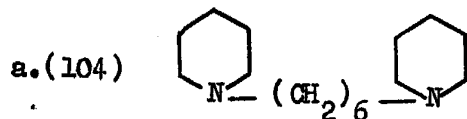
Rendimiento: 23,7 g (98 % de la teoría) de un producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula



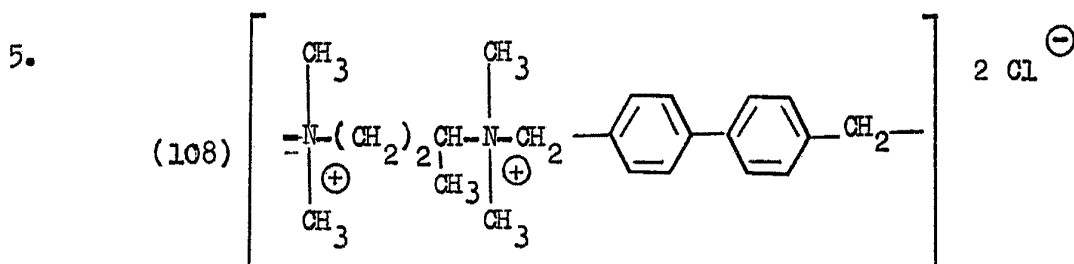
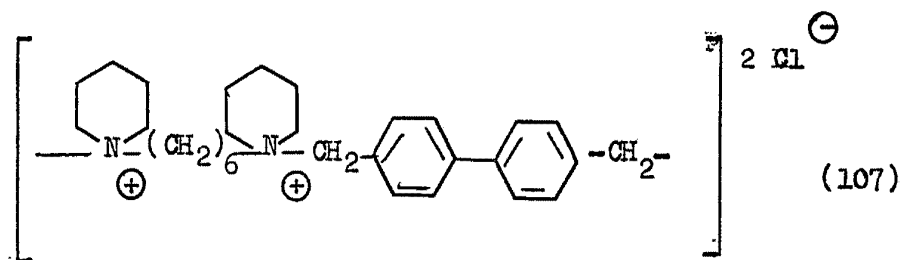
5. Viscosidad: η 0,13 (25° C, metanol, $\bar{\eta}$ dl/g).
 Peso molecular medio: 1900.

Ejemplo 3

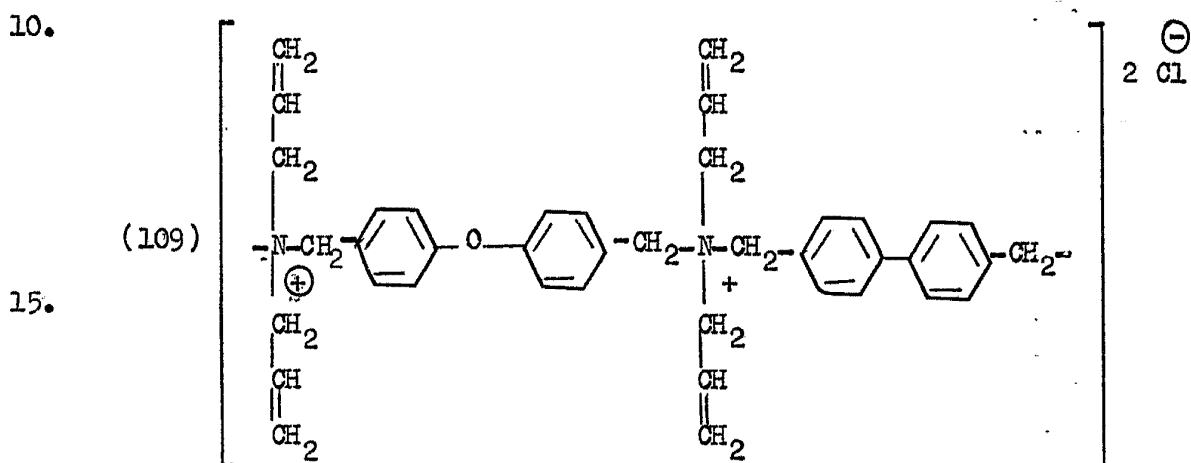
- Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 haciendo reaccionar cantidades equimoleculares de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo con diaminas de las fórmulas siguientes:



Se obtienen en rendimiento cuantitativo productos de reacción con unidades recurrentes de las fórmulas:



y



20. Viscosidades: a. $\eta = 0.23$

25°C, metanol b. $\eta = 0.19$

[dl/g]

c. $\eta = 0.12$

25. Pesos moleculares medios: a. 3400

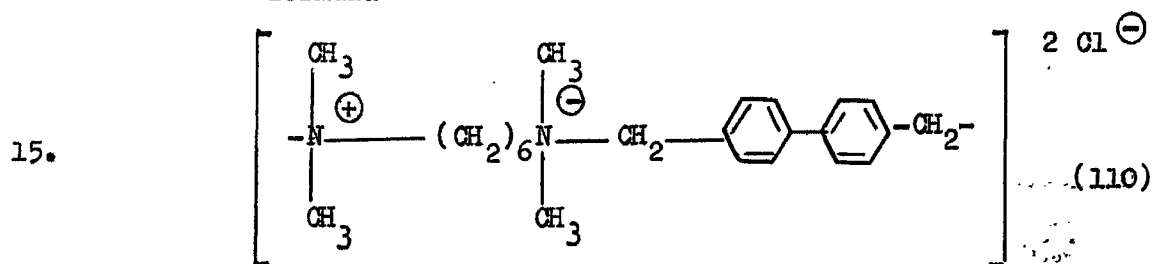
b. 2800

c. 1700

Ejemplo 4

5. a) Se calientan en reflujo y con agitación en 300 cc de metanol 86,15 g (0,5 moles) de N,N,N',N'-tetrametildiaminohexano y 125,5 g (0,5 moles) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo. A la mezcla reaccional, que a medida que pasa el tiempo de reacción se va volviendo más viscosa, se añaden otros 200 cc de metanol. Al cabo de 24 horas de reflujo se termina la reacción y se excluye el disolvente por destilación. Se obtienen 212 g (100 % de la teoría) de un producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula

10.



El producto es soluble en agua con limpidez.

Viscosidad: $\eta = 1,54$ (25° C, metanol, $\sqrt{\text{dl/g}}$).

Peso molecular medio: 23.000.

20. b) Se disuelven en 80 cc de acetona 25,12 g (0,1 mol) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y se calienta la solución a temperatura de reflujo (56° C). Agitando, se añaden en el curso de un minuto 17,23 g (0,1 mol) de 1,6-bis-(dimetilamino)-hexano disueltos en 20 cc de acetona. Se inicia una reacción exotérmica y al mismo tiempo empieza a precipitarse un sedimento

25. incoloro. Al cabo de 4 horas a la temperatura de

reflujo se termina la reacción, se separa por filtración el precipitado y se le seca. Se obtienen 42,3 g (100 % de la teoría) de un producto de reacción con las unidades recurrentes de la fórmula (110).

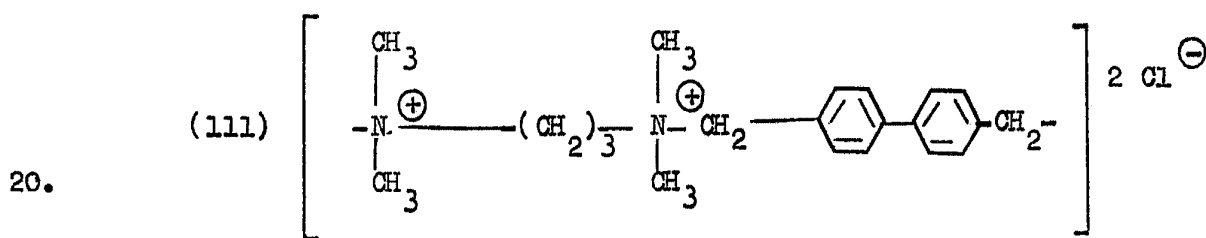
5. El producto es un polvo blanco, higroscópico, que se disuelve en agua con limpidez.

Viscosidad: $\eta = 0,30$ (25° C, metanol, $\bar{d}l/g$).

Peso molecular medio: 4.400.

Ejemplo 5

10. a) Durante 30 horas se calientan a 60° C, con agitación, 12,56 g (0,05 moles) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y 13 g (0,1 mol) de 1,3-bis-(dimetilamino)-propano. Se obtiene una mezcla reaccional viscosa, que es suspendida en 50 cc de agua y clarificada por filtración. Se evapora el filtrado hasta sequedad y se obtienen 16 g de un producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula
- 15.



Rendimiento: 62,2 % de la teoría.

Viscosidad: $\eta = 0,14$ (25° C, metanol $\bar{d}l/g$).

Peso molecular medio: 2000.

25. De manera análoga (pero con empleo de un disolvente) se obtienen los productos de reacción de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y las diaminas de la Tabla II.

TABLA II

Ejem- plo	Diamina	Condiciones de reacción	Ren- di- mien- to(% de la teo- ria	Visco- sidad η	Peso mole- cular medio
5.					
b	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1 hora, acetona, 56° C	100	0,26	3800
10.					
c	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4 horas, acetona, 56° C	100	0,30	4400
d	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4 horas, acetona, 56° C 1)	93.3	0,26	3800
15.					
e	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4 horas, acetona, 20° C	98,2	0,31	4500
20.					
f	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	24 horas, metanol, 63° C	100	1,54	23000
g	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	24 horas metanol- acetona v/v 1:1, 60° C	49.4	0,11	1600
25.					

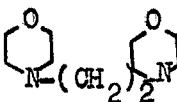

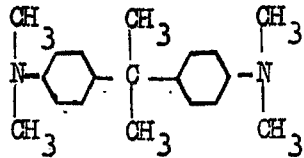

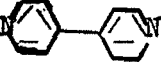
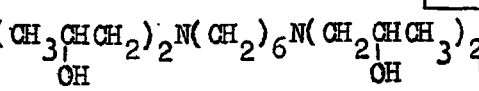
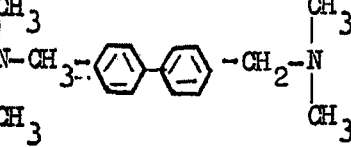
1) Adición de la diamina durante 1½ horas.

Ejemplo 6

Se procede como en el Ejemplo 4 haciendo reaccionar cantidades equimoleculares de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y de una de las diaminas citadas a continuación.

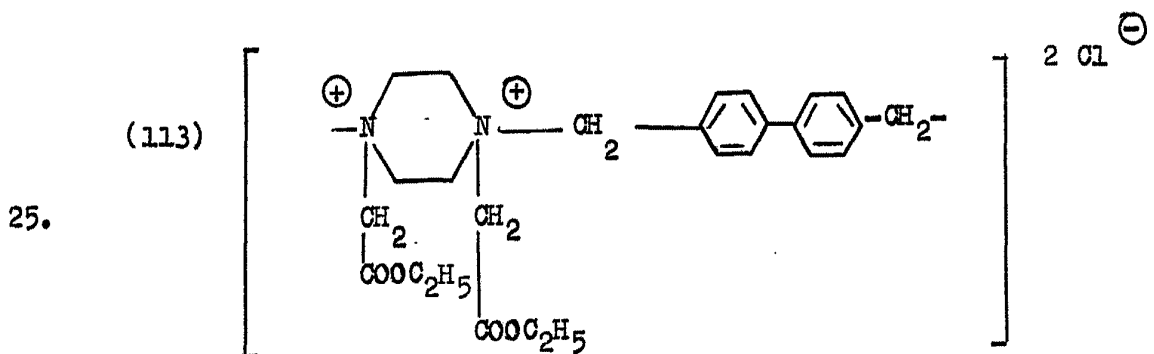
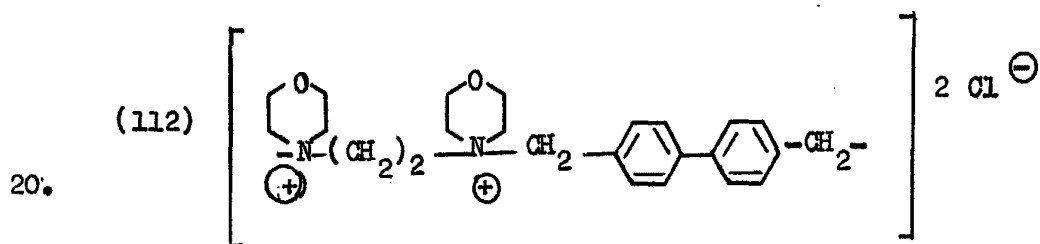
5.

Tabla III

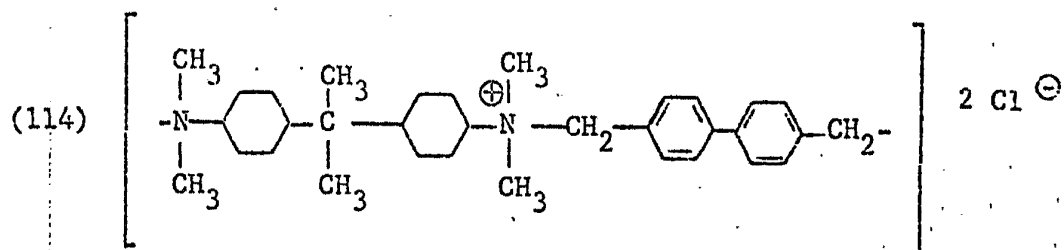
Ejemplo	Diamina	Condiciones de reacción	Rendimiento (% de la teoría)	Viscosidad	Peso molecular medio
10.					
15.	(a) 	24 horas, metanol, 60°C	25	0,06	900
	(b) 	27 horas, metanol ⁶⁾ , 60°C	100	0,04	600
20.	(c) 	27 horas, metanol, 60°C	100	0,35	5100
	(d) 	4 horas, acetona, 56°C	71	0,05	700 ¹⁾
25.	(e) 	4 horas, acetoni-trilo, 65-70°C	100	-	- ¹⁾²⁾³⁾
	(f) 	56 horas, metiletil cetona, 80°C	7	0,08	1100 ⁴⁾⁵⁾
30.	(g) 	24 horas, metanol, 60°C	100	0,51	7500

- 5.
- 1) Los productos de la reacción se precipitan durante ésta. Al final de ella son separados por filtración y secados.
 - 2) Compuesto difícilmente soluble: la estructura química se ha determinado a base del análisis elemental, del espectro infrarrojo y del espectro de resonancia nuclear.
 - 3) Se utilizó 4,4'-bis-(bromometil)-difenilo.
 - 4) El producto cuaternario se extrajo con agua de la mezcla reaccional.
 10. 5) Se utilizó 4,4'-bis-(yodometil)-difenilo.
 - 6) El producto de la reacción se cuaterniza a continuación con éster etílico de ácido cloroacético.....

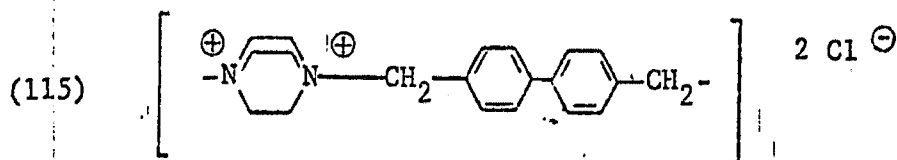
15. Los productos de reacción de los Ejemplos 5a a 6g pueden representarse mediante las fórmulas estructurales siguientes (unidades recurrentes):



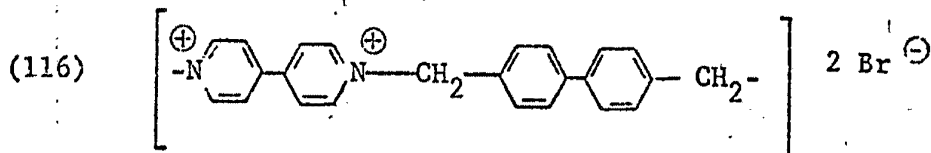
5.



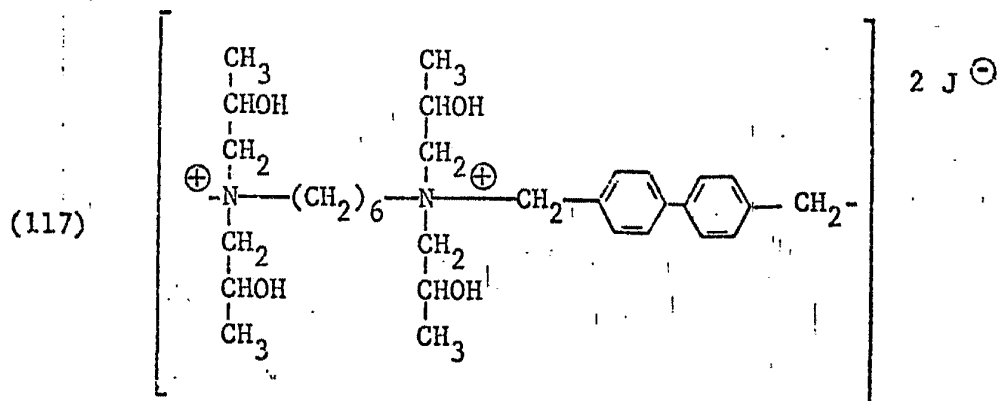
10.



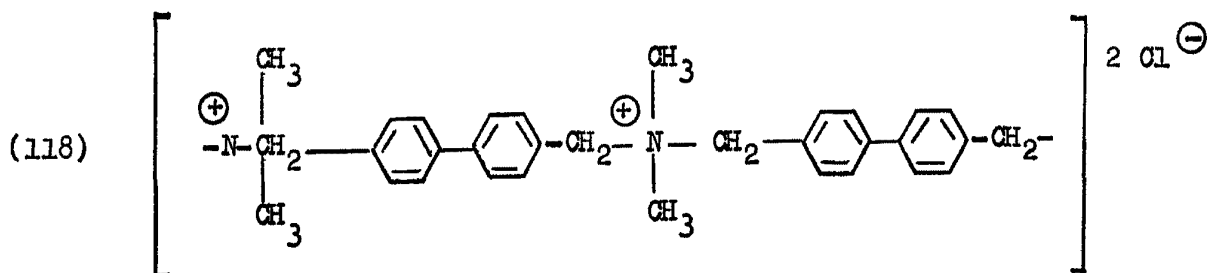
15.



20.



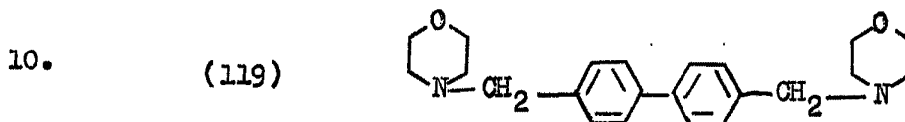
25.



5.

Ejemplo 7

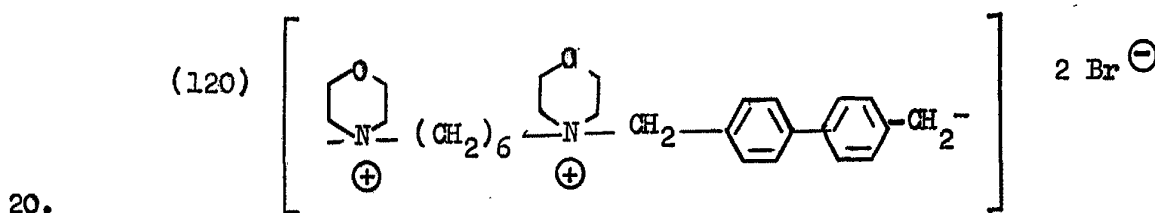
Se calientan en reflujo durante 24 horas en 300 cc de metanol 35,2 g (0,1 mol) de la diamina de la fórmula



y 24,4 g (0,1 mol) de 1,6-dibromohexano. A continuación se separa el disolvente por destilación y se toma en éter el residuo para eliminar las porciones insolubles en agua.

15.

Se obtiene un producto de reacción soluble en agua, con unidades recurrentes de la fórmula



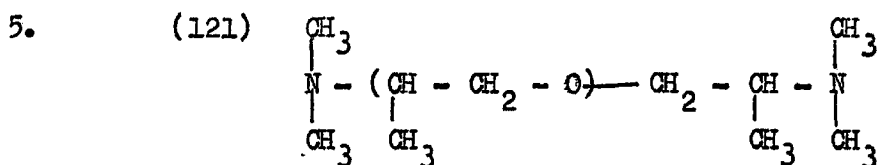
Rendimiento: 30 % de la teoría.

Viscosidad: $\eta = 0,06$ (20° C, metanol, $\bar{d}l/g$).

Peso molecular medio: 900.

Ejemplo 8

Se hacen reaccionar durante 24 horas en metanol, a temperatura de reflujo, cantidades equimoleculares de una diamina de la fórmula



y 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo. Después de excluir el disolvente, se obtienen productos de reacción con unidades recurrentes de la fórmula

10.

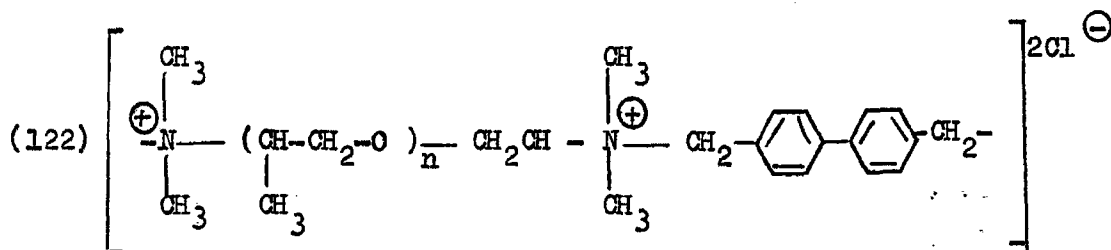


Tabla IV

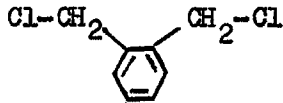

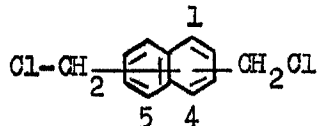
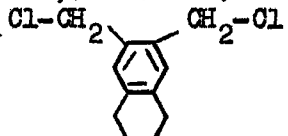
20.

Ejemplo	n	Rendimiento (% de la teoría)	Viscosidad η	Peso molecular medio
a	2,6	100	0,30	4400
b	5,6	100	0,21	3100
25. c	33,1	100	0,68	10000

Ejemplo 9

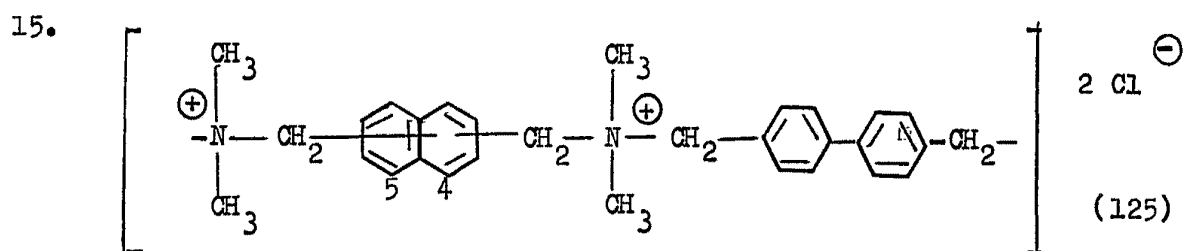
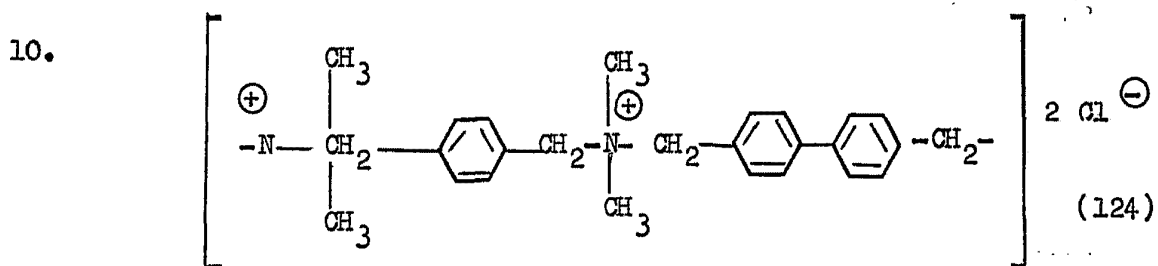
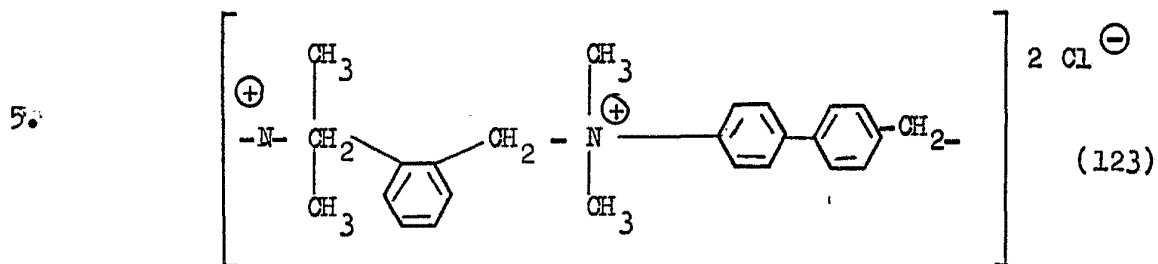
Se calientan a temperatura de reflujo durante 24 horas, en acetona, cantidades equimoleculares de los dicloruros mencionados en la Tabla V y de 4,4'-bis-(dimetilaminometil)-difenilo. El producto de la reacción se precipita durante el curso de ésta. Al final de la reacción, se enfría la mezcla reaccional, se separa por filtración el producto precipitado y se le seca.

Tabla V

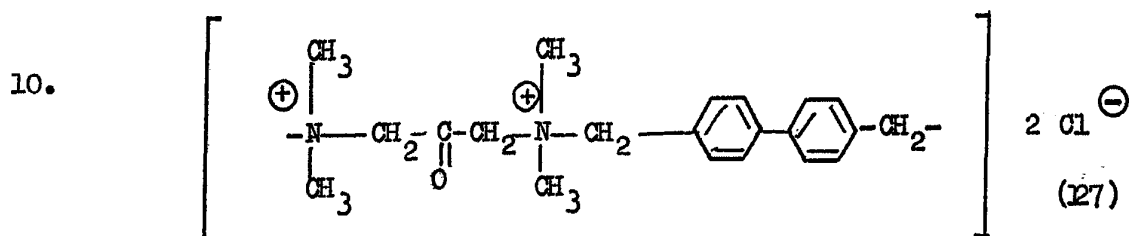
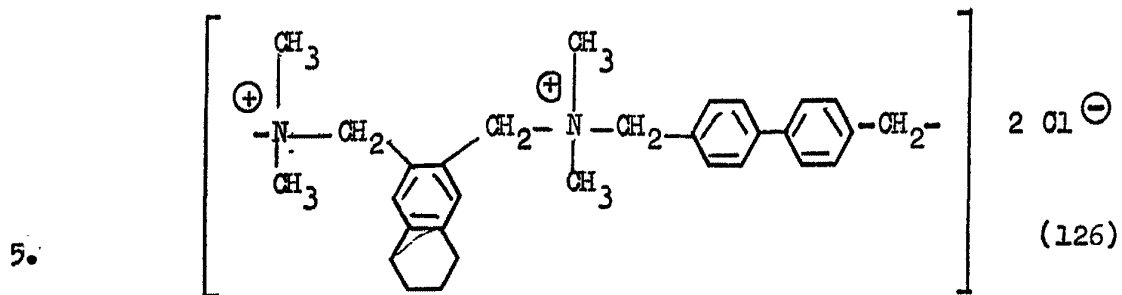
Ejemplo	Dicloruro	Rendimiento (% de la teoría)	Viscosidad	Peso molecular medio
(a)		88,3	0,36	5300
(b)		94,3	0,29	4300
(c)	 (relación de los isómeros 1,4:1,5 = 40:60)	100	0,19	2800
(d)		100	0,22	3200
(e)	$\text{Cl} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ ¹⁾	70,5	0,07	1000

1) Condiciones de reacción: 24 horas en acetona a la temperatura del ambiente (20 a 25°C).

Los productos de reacción de los Ejemplos 9a a 9e pueden representarse por las fórmulas estructurales siguientes (unidades recurrentes):



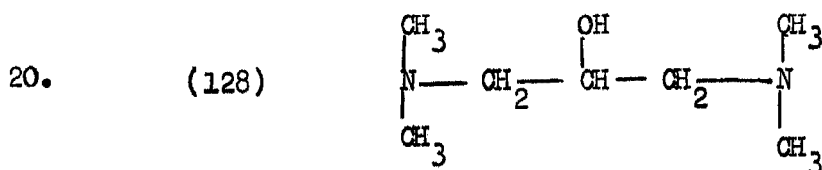
20. (isómeros 1,4:1,5 como 40:60)



15.

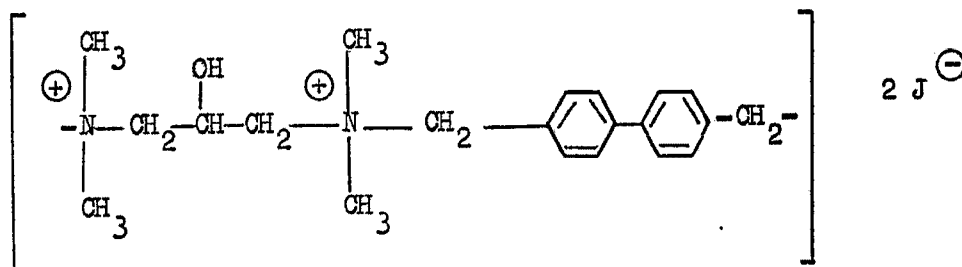
Ejemplo 10

Se calientan en reflujo (56° C) en acetona durante 48 horas cantidades equimoleculares de la diamina de la fórmula



y de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo con 1,1 equivalentes de yoduro sódico. A continuación se filtra la solución reaccional y se separa el disolvente por destilación. Se

25. obtiene como residuo un producto de reacción incoloro con unidades recurrentes de la fórmula



5.

Rendimiento: 72,7 % de la teoría.

El yoduro puede ser transformado en el cloruro respectivo por reacción con cloruro argéntico recién precipitado (24 horas en metanol a 64° C y a continuación filtración, exclusión del disolvente y secamiento del producto que queda).

10.

Viscosidad: $\eta = 0,38$ (25° C, metanol, $\sqrt{\frac{dl}{g}}$).

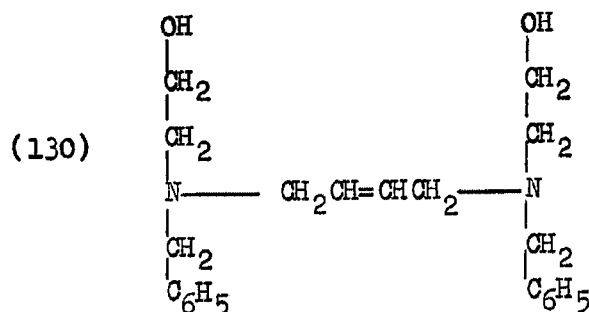
Peso molecular medio: 4.100.

Ejemplo 11

15.

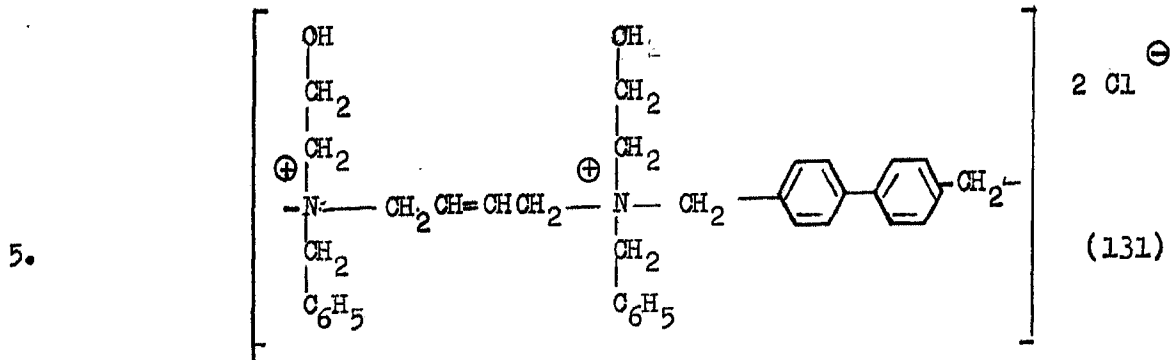
Se calientan a temperatura de reflujo (56° C) en acetona, durante 24 horas, cantidades equimoleculares de la diamina de la fórmula

20.



25.

y de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo. Terminada la reacción, se separa el disolvente por destilación y se extrae el residuo con agua caliente. De la solución acuosa, después de eliminar el agua, se obtiene un producto de reacción incoloro, con unidades recurrentes de la fórmula

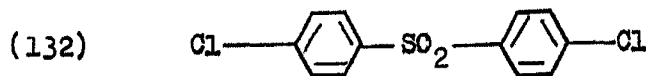


10. Rendimiento: 47,7 % de la teoría.
 Viscosidad: $n = 0,1$ (25° C, metanol, $\bar{d}l/g\bar{v}$).
 Peso molecular medio: 1.400.

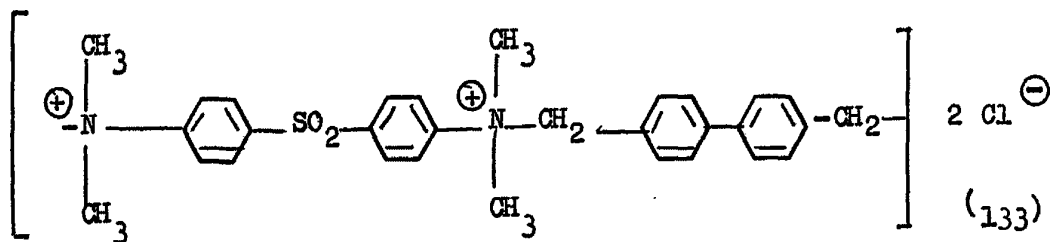
15. El espectro infrarrojo (KBr) muestra bandas de absorción en 3310, 3050, 2960, 2740, 2620, 1970, 1925, 1835, 1660, 1615, 1590, 1505, 1460, 1220, 1090, 1055, 1010, 960, 930, 815, 755, 705 y 665 cm^{-1} .

Ejemplo 12

20. Se hacen reaccionar tal como se ha descrito en el Ejemplo 9 cantidades equimoleculares del compuesto diclorado de la fórmula



25. y de 4,4'-bis-(dimetilaminometil)-difenilo. Se obtiene un producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula

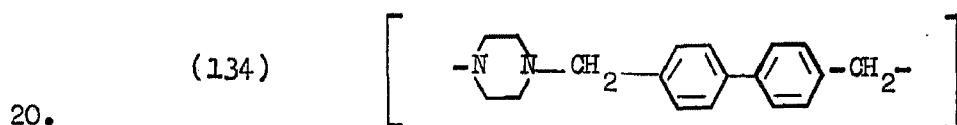


Rendimiento: 23 % de la teoría.

5. El producto no es suficientemente soluble en metanol, por lo que no han podido determinarse en este disolvente valores de viscosidad. El espectro infrarrojo (KBr) presenta bandas de absorción en 3470, 3280, 1615, 1565, 1465, 1375, 1240, 1120, 1075, 1040, 995, 970, 825, 735, 600, 575, 505, 475 y 420 cm^{-1} .

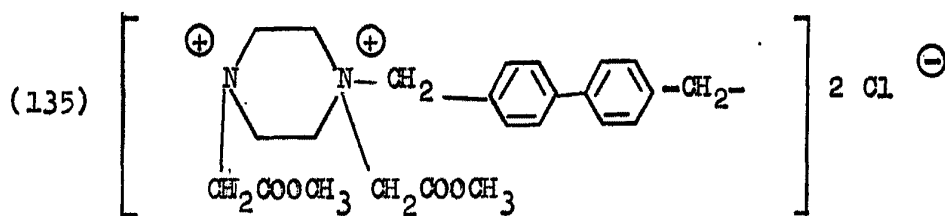
Ejemplo 13

10. Se recogen en 200 cc de benceno 25,5 g (0,1 mol) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y 8,88 g (0,1 mol) de piperacina junto con 11,7 g de carbonato sódico y se calienta durante 20 horas a 60° C, con agitación. Terminada la reacción, se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente (20 a 25° C), se la filtra, se lava el residuo con 400 cc de agua y luego se le seca. Se obtienen 15. 14,7 g (55,6 % de la teoría) de un compuesto con unidades recurrentes de la fórmula



25. 3,97 g (0,015 moles) de este producto de reacción se calientan a temperatura de 80 a 90° C y con agitación junto con 13,04 g (0,12 moles) de éster metílico de ácido cloroacético, durante 15 horas. Terminada la reacción, se enfría la mezcla reaccional y se la extrae con 100 cc de agua. Después de evaporar la solución acuosa, se

obtienen 101 g (14 % de la teoría) de un producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula



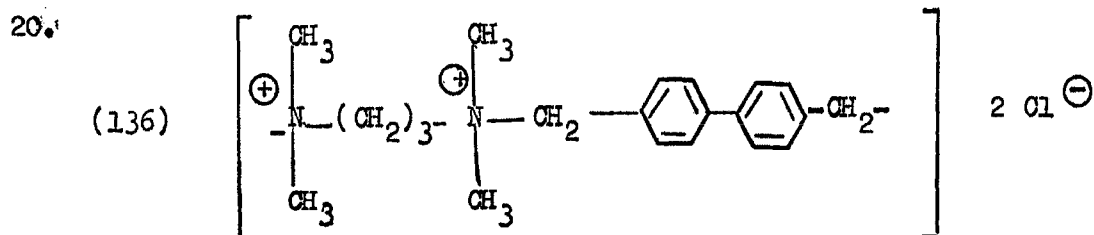
Viscosidad: $\eta = 0,17$ (25° C, metanol, $\frac{\text{dl}}{\text{g}}$).

Peso molecular medio: 2.500.

Ejemplo 14

10. Se calientan a 95° C en 200 cc de agua 50,23 g (0,2 moles) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y 26,05 g (0,2 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-1,3-diaminopropano, durante 24 horas. La mezcla reaccional que se obtiene al final de la reacción, una vez enfriada hasta la temperatura del ambiente (20 a 25° C), puede diluirse todavía con agua
15. (por ejemplo, con 100 cc) y utilizarse así directamente para los diversos fines de aplicación.

El producto de reacción obtenido contiene las unidades recurrentes de la fórmula



Contenido de materia seca de la solución acuosa (después de dilución con 100 cc de agua):

Calculado: 21,6 % (g/g)

Hallado: 22,6 %

5. Contenido de cloro (titulación):

Calculado (cuaternización completa): 4,0 %

Hallado: 3,9 %.

10. Por eliminación del agua o precipitación con acetona puede obtenerse el producto de reacción de la fórmula (136) en substancia.

Rendimiento: 100 % de la teoría.

Viscosidad: $\eta = 0,42$ (25° C, metanol, $\frac{\text{dl}}{\text{g}}$).

Peso molecular medio: 6.300.

15. En lugar de agua pueden utilizarse también como disolvente mezclas de agua con otros disolventes, en especial de los que son miscibles homogéneamente con el agua (por ejemplo, el isopropanol) y que mejoran así la homogeneidad de la mezcla reaccional.

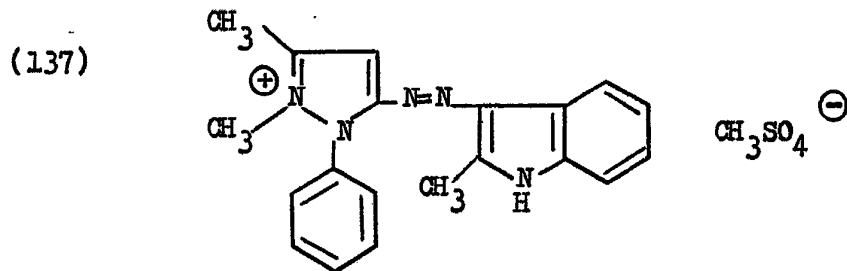
20. Se pueden obtener de este modo productos análogos con peso molecular medio de 8.800 a 15.200.

Ejemplo 15

25. En un aparato para teñir se tratan a 98° C durante 20 minutos 5 g de un tejido de poliacrilonitrilo (Orlon 42 = Du Pont) en 200 cc de un baño que contiene 0,01 g de un agente auxiliar de la fórmula (101) (Ejemplo 1, a)

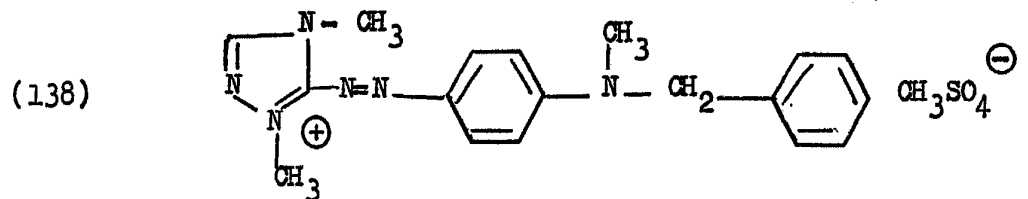
y que ha sido ajustado a pH 4 con ácido acético al 80 %. Durante el tratamiento se mueve el tejido continuamente. A continuación se añade al baño la mezcla de colorantes siguiente, constituida por:

5. 0,007 g del colorante de la fórmula



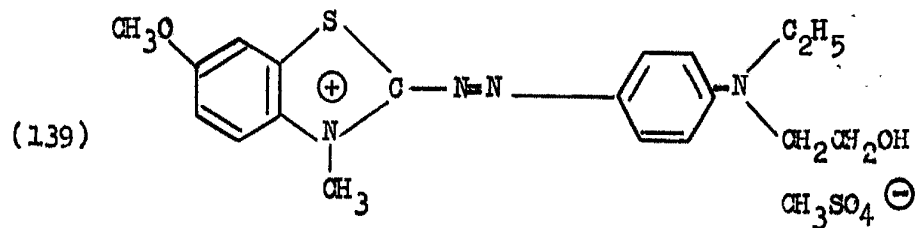
10.

0,007 g del colorante de la fórmula



15.

0,01 g del colorante de la fórmula



20.

mientras se mantiene la temperatura a 98° C.

Se tiñe luego a esta temperatura durante 60 minutos, se enfría el baño despacio hasta 60° C, se enjuaga el tejido y se le seca.

25.

Con la adición del agente auxiliar (retardador) se logra una estructuración lenta y de matices equili-

brados del color sobre la fibra. No hay necesidad ya del enfriamiento habitual después del encogimiento.

La tintura gris obtenida se distingue por igualdad extraordinaria, buena penetración del tinte y buenas propiedades de resistencia a la mojadura.

Se consiguen también efectos igualmente buenos con los productos de reacción de los Ejemplos 1 a 14.

Ejemplo 16

En un aparato para teñir se introducen 10 g de un tejido de poliacrilonitrilo (Orlon 42, Du Pont) en 400 cc de un baño que contiene 0,01 g de un agente auxiliar según el Ejemplo 1, h), y 0,05 g de sulfato sódico y que ha sido ajustado a pH 4 con ácido acético al 80 %. Con movimiento constante, se trata el substrato a 70° C durante 10 minutos y luego se añaden 0,15 g del colorante de la fórmula (137) al baño. A continuación se calienta éste a 98° C durante 30 minutos y se tiñe el tejido a esta temperatura durante 20 minutos. Para matizar el color se añade al baño tintóreo 0,01 g del colorante de la fórmula (139) y se tiñe a 98° C durante 30 minutos más. Luego se enfría despacio el baño hasta 60° C, se enjuaga el tejido y se le seca.

Se obtiene una tintura verde brillante e igual, con buenas propiedades de solidez.

Este ensayo demuestra que es posible "matizar" una tintura sin nueva adición de retardador y sin enfriamiento del baño.

Ejemplo 17

En un aparato para teñir se tratan a 70° C durante 10 minutos 5 g de un tejido de poliacrilonitrilo (Euroacril, ANIC) en 200 cc de un baño que contiene 0,05 g de un agente auxiliar según el Ejemplo 1, g), y que ha sido ajustado a pH 4 con ácido acético al 80 %. Luego se añade al baño tintóreo una mezcla de colorantes constituida por

5. 0,007 g del colorante de la fórmula (137)
10. 0,006 g del colorante de la fórmula (138) y
0,01 g del colorante de la fórmula (139)

y se le calienta rápidamente hasta 98° C. A continuación se tiñe el tejido a esta temperatura durante 60 minutos, se enfría despacio el baño hasta 60° C, se enjuaga el tejido y se le seca.

15. Resulta una tintura gris igual y de buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 18

Se tratan a 25° C durante 30 minutos 100 partes de un tejido de algodón teñido con 2,5 partes del colorante C. I. n° 29065, mercerizado y blanqueado, utilizando un baño acuoso de 4000 partes que contiene 3 partes de un agente auxiliar de la fórmula (102) ($x_1 = 3$, Ejemplo 1, e) y que ha sido ajustado a pH 6 con ácido acético al 80 %.

25.

La tintura así tratada aparece en la prueba severa de solidez en agua (norma SNV 195819 = DIN 54006) notablemente mejorada respecto a una tintura no tratada

5. posteriormente. El tratamiento posterior (fijación del colorante) puede efectuarse también con los demás productos de reacción indicados en los Ejemplos 1 a 14, en cuyo caso se logran igualmente mejoras evidentes de las propiedades de solidez de las tinturas.

Ejemplo 19

10. Se fulardea un tejido de Orlon (tipo 42 de Du Pont) con un baño que contiene por litro 15 g del agente auxiliar según el Ejemplo 1, f), se le exprime hasta que queda un incremento de peso de 110 % y se le seca a 80° C durante 30 minutos. A continuación se fija el tejido a 150° C durante 30 segundos.

15. Después del secamiento o respectivamente la fijación, se mide la resistencia superficial del tejido. La medición se repite en una segunda prueba después de cinco lavados.

Se obtuvieron los valores siguientes:

Tabla VI

	Resistencia superficial (ohmios)			
	secado a 80°C		fijado 30 seg. a 150°C	
	5 lavados		5 lavados	
20. sin trata- tamiento	5.15^{13}	1.10^{14}	5.10^{13}	5.10^{13}
25. tratado	5.10^7	9.10^{11}	1.10^9	5.10^{10}

Mediante el tratamiento que se ha descrito con el agente auxiliar mencionado se consigue un descenso claro de la resistencia superficial; estos efectos manifiestan además buena resistencia al lavado (antiestático permanente).

5.

El comportamiento del tejido en el ensuciamiento no es influido prácticamente por el agente auxiliar aplicado.

10.

De manera análoga pueden utilizarse también los demás productos de reacción según los Ejemplos 1 a 14, de los que resultan efectos antiestáticos igualmente buenos.

Ejemplo 20

15.

A un depósito de sedimentación de una instalación clarificadora se deja afluir una solución acuosa del producto de reacción según el Ejemplo 1, c), junto con unas aguas residuales industriales que contienen alrededor de 100 ppm de una mezcla de colorantes reactivos y colorantes ácidos. La cantidad de producto de reacción que se aplica a las aguas residuales es de 60 ppm. Se produce una precipitación espontánea del colorante. Al cabo de 30 minutos ya puede separarse por filtración el colorante precipitado, mientras que el resto de aguas residuales (filtrado), completamente decolorado, puede ser dirigido a la canalización.

20.

25.

Normalmente no es costumbre, sin embargo, filtrar, sino que se dejan sedimentar las precipitaciones.

En este caso el colorante precipitado se deposita en el fondo en unas 5 a 6 horas y el agua que queda encima, completamente decolorada, puede ser bombeada hacia la canalización.

5. Con sobredosificación del precipitante no se observa que vuelvan a disolverse las precipitaciones.

En lugar del producto de reacción según el Ejemplo 1, c), se pueden utilizar también con resultado igualmente bueno los demás productos de reacción indicados en los Ejemplos 1 a 14.

10.

Ejemplo 21

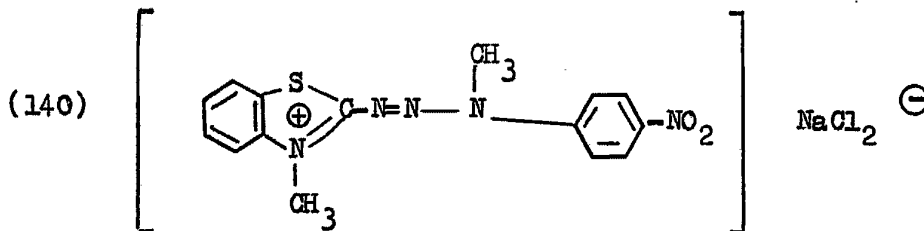
En un aparato para teñir se tratan a 98° C durante 60 minutos 20 g de un tejido de poliacrilonitrilo (Orlon 42, de Du Pont) en 800 cc de un baño que contiene 0,02 g del agente auxiliar según el Ejemplo 1, g), y que ha sido ajustado a pH 4 con ácido acético. Luego se enfría el baño y se enjuaga el tejido. A continuación el tejido así tratado se tiñe junto con la misma cantidad de un tejido no tratado previamente, procediendo así:

15.

20.

En un aparato para teñir se depositan en 800 cc de un baño que contiene 0,03 g de una mezcla de colorantes 1:1 a base del colorante de la fórmula

25.



5. y de Basic Red 22 (C.I. 11055) y que ha sido ajustado a pH 4 con ácido acético 10 g del tejido previamente tratado y 10 g del no tratado y se los trata durante 60 minutos a 98° C. Luego se enfría el baño, se enjuaga el tejido como de costumbre y se le acaba.

10. El tejido previamente tratado queda bien reservado y muestra solamente una coloración débil (rojo clara), mientras que el tejido no tratado previamente muestra una coloración rojo oscura. Se consiguen también efectos de reserva semejantes empleando los demás productos de reacción de los Ejemplos 1 a 14.

Ejemplo 22

(Determinación de la acción bactericida)

15. El efecto exterminador de las sales de amonio cuaternarias poliméricas se determina en la prueba de suspensión. Se preparan soluciones de 1 ppm a 30 ppm en agua. A cada 5 cc de las soluciones obtenidas se añaden alrededor de 10^5 gérmenes por cc de una suspensión de bacterias.

Gérmenes ensayados:

- 20.
1. Staphylococcus aureus SG 511
 2. Escherichia coli NCTC 8196
 3. Pseudomonas aeruginosa NCTC 8060.

25. Al cabo de ciertos intervalos de tiempo se inocula con 0,1 cc de la mezcla un medio nutritivo sólido que contiene un agente bloqueador (por ejemplo, monooleato de polioxietilensorbitán) y se determina el número de gérmenes sobrevivientes.

Los resultados están expuestos en la Tabla VII y VIII que siguen. Estos productos de reacción manifiestan buena actividad antibacteriana respecto a los tres gérmenes ensayados.

Germen ensayado: Staphylococcus aureus SG 511

Tabla VII

Productos de reacción según el ej.	Concentración de las soluciones (ppm)							
	1		3		10		30	
	Número de gérmenes al cabo de							
	1 hora	4 horas	1 hora	4 horas	1 hora	4 horas	1 hora	4 horas
1 a)	1.10^5	1.10^4	2.10^4	1.10^3	1.10^3	0.310^1	0	0
5 b)	3.10^4	1.10^3	4.10^3	3.10^1	1.10^2	$0.2.10^1$	0	0
6 d)	1.10^5	$1.5.10^4$	1.10^4	4.10^1	2.10^2	$0.5.10^1$	3.10^1	0
8 a)	1.10^5	5.10^2	15.10^3	5.10^1	2.10^2	0	9.10^1	0

Germen ensayado: Escherichia coli NCTC 8196

TABLA VIII

Productos de reacción según el ejemplo	Concentración de las soluciones (ppm)							
	1		3		10		30	
	Número de gérmenes							
	1 hora	4 horas	1 hora	4 horas	1 hora	4 horas	1 hora	4 horas
1 a)	1.10^5	8.10^4	2.10^3	1.10^2	$1.5.10^1$	0	0	0
5 b)	-	-	-	-	1.10^3	0	0	0
6 d)	-	-	-	-	1.10^4	1.10^1	1.10^3	0
8 a)	-	-	+	-	3.10^3	0	5.10^2	0

Germen ensayado: Pseudomonas aeruginosa NCTC 8060

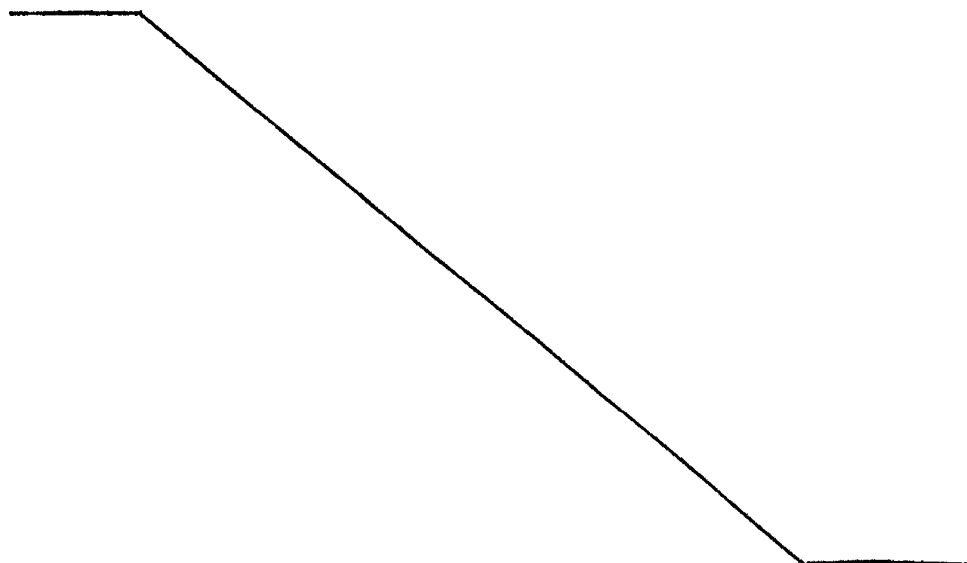
Productos de reacción según el ejemplo	Concentración de las soluciones (ppm)							
	1		3		10		30	
	Número de gérmenes al cabo de							
	1 hora	4 horas	1 hora	4 horas	1 hora	4 horas	1 hora	4 horas
1 a)	1.10^5	8.10^4	1.10^4	15.10^3	2.10^3	$0.4.10^1$	0	0
5 b)	-	-	1.10^4	1.10^2	3.10^3	0	2.10^2	0
6 d)	-	-	-	-	-	-	1.10^4	0
8 a)	-	-	-	-	1.10^4	0	2.10^3	0

-.-.-

NOTA

15.

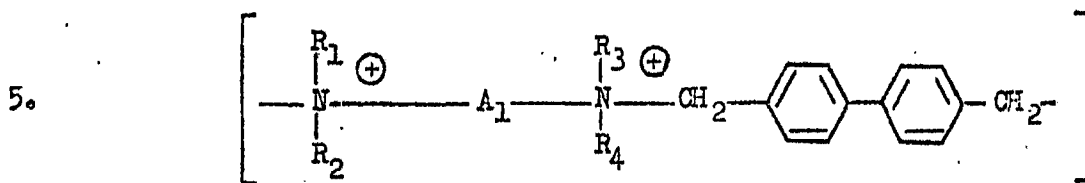
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 16697/75 de fecha 23 Diciembre 1975



REIVINDICACIONES

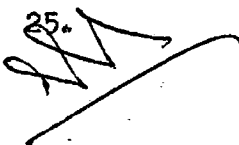
=====

1. Procedimiento para la preparación de sales de amonio cuaternarias poliméricas cuyas unidades catiónicas corresponden a la fórmula

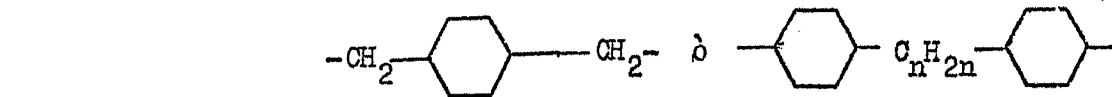
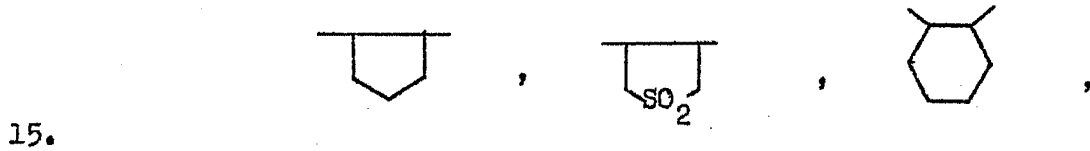
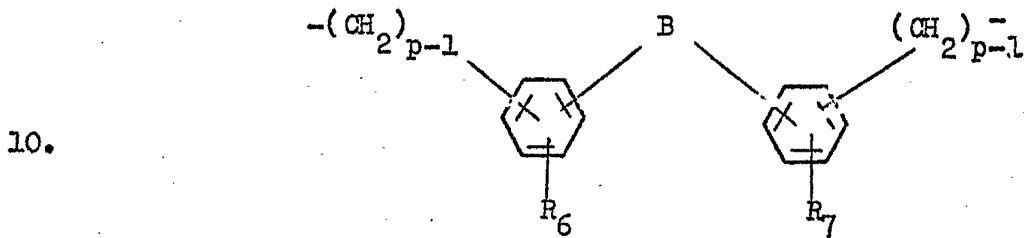
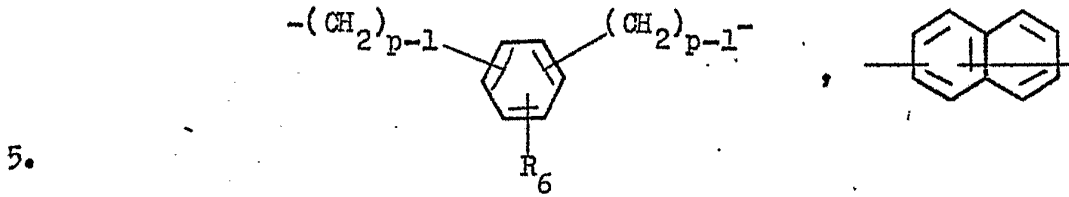


en la que

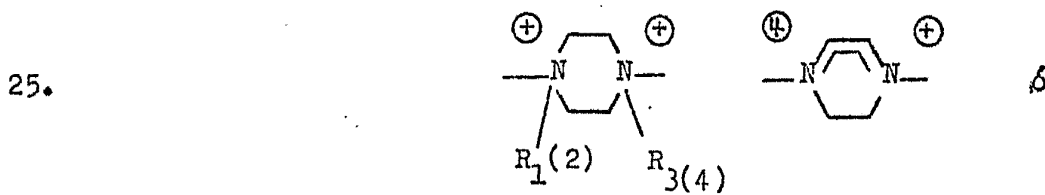
10. R_1, R_2, R_3 y R_4 son iguales o diferentes uno de otro y significan alquilo, cicloalquilo o alqueno de 20 átomos de carbono a lo sumo, eventualmente sustituidos, arilo o aralquilo; o bien
15. (R_1 y R_2) y/o (R_3 y R_4) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico de 3 a 6 eslabones, eventualmente sustituido;
20. A_1 significa $-(CH_2)_m-$ (donde m es un número por valor de 1 a 20), eventualmente interrumpido por una agrupación a lo menos de $-S-$, $\overset{O}{\parallel} -C-$ o $-CH=CH-$ o bien sustituido con un radical a lo menos de hidroxilo, halógeno, nitrilo, alquilo, hidroxialquilo, alcóxilo, carboxilo o carboalcóxilo o eventualmente un radical a

25. 

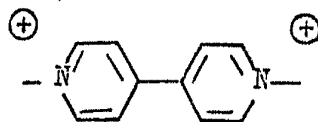
lo menos de arilo o aralquilo substituidos;
polioxialquileno; un radical de las fórmulas



20. o bien, junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los substituyentes ligados a los átomos de nitrógeno, un radical de las fórmulas



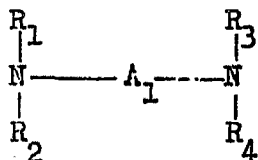
Handwritten signature



R_6 y R_7 son hidrógeno, alquilo, hidroxilo- o halogen-
 alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo,
 halógeno, carboxilo, carboalcoxilo o fenilo,
 B es el enlace directo, -O-, $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ -, -S-, -SO₂-
 5.

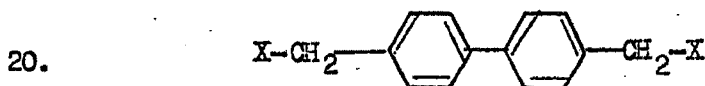
o alquileo, eventualmente sustituido,
 n es un número por valor de 1 a 6 y
 p es un número por valor de 1 a 3,

10. caracterizado por hacerse reaccionar diaminas portadoras
 del eslabón de puente A_1 de la fórmula



en la que

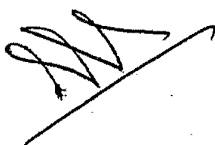
15. R_1, R_2, R_3, R_4 y A_1 tienen el mismo significado que se
 les ha asignado antes,
 con dihaluros portadores del radical difenílico, de la
 fórmula

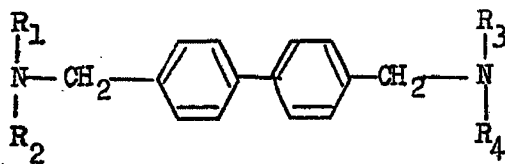


en la que

X es halógeno, preferentemente cloro.

25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque, en una variante de su realización,
 en la formación del núcleo de unidades catiónicas, según
 la fórmula general se hacen reaccionar diaminas portado-
 ras del radical difenílico, de la fórmula



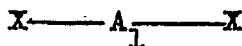


5.

en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1, y preferentemente son metilo, con dihaluros portadores del eslabón de puente $-A_1-$, de la fórmula

10.



en la que X es halógeno y

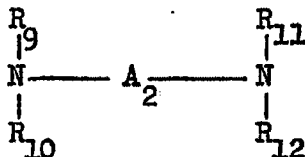
A_1 tiene el mismo significado que en la reivindicación 1.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado porque en su realización se parte selectivamente de diaminas de la fórmula general dada en la reivindicación 1, con la estructura

20.



en la que

R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} son iguales o diferentes uno de otro y

25.

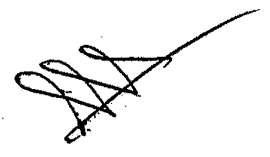
significan alquenido de 2 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 ó 6 átomos de carbono; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo y alquilcarbonilalquilo de 1 a 10 átomos de carbono; arilcarbonilalquilo, alquilsulfenilalquilo y arilsulfonilalquilo de 1 a 4 átomos

- 5. de carbono cada uno en la porción alquímica; ácido alquilcarboxílico de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica; carboalcoxi-alquilo y di-(carboalcoxi)-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en cada caso en la porción alcoxílica y alquímica; carbonamidoalquilo de 1 a 10 átomos de carbono en la porción alquímica y eventualmente N-sustituído con alquilo inferior o arilo; o bien fenilo o bencilo, eventualmente substituídos con hidroxilo, ciano, halógeno y carboxilo; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio de 1 a 4 átomos de carbono; alcoxialquilo, carboalcoxialquilo y di-(carboalcoxi)-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en cada caso en la porción alquímica y alcoxílica; ácido alquilcarboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica; o carbonamidoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y eventualmente N-sustituído con alquilo inferior; o bien (R₉ y R₁₀) y/o (R₁₁ y R₁₂) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 eslabones, eventualmente substituído,

25.

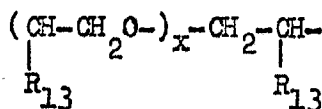
A₂

es $-(CH_2)_m$ (donde m es un número por valor de 1 a 20), eventualmente interrumpido por una agrupación a lo menos de $-S-$, $-C(=O)-$ o $-CH=CH-$ o



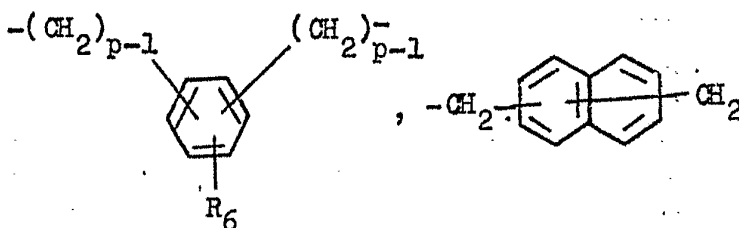
5.

bien substituído con un radical a lo menos de hidroxilo, cloro, nítrilo o alquilo, alcoxilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo o carboalcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcofílica o radicales de fenilo o bencilo, eventualmente substituídos;

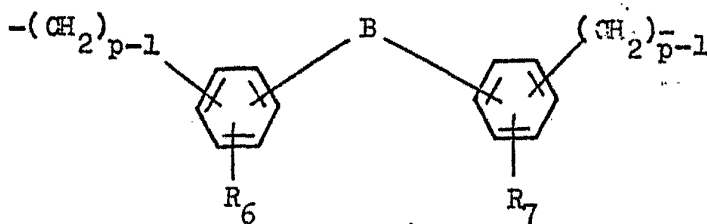


10.

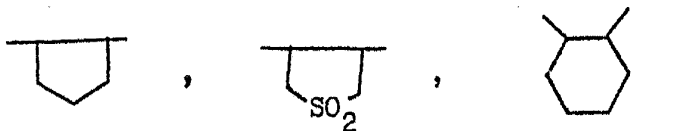
un radical de las fórmulas



15.



20.

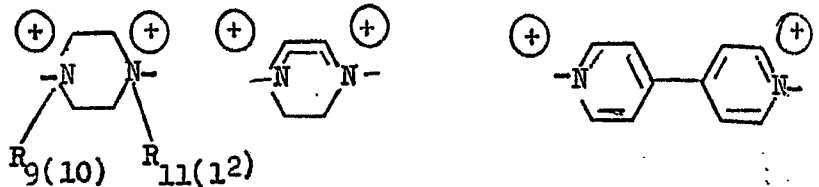


25.



o bien, junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los sustituyentes que están ligados a los átomos de nitrógeno, un radical de las fórmulas

5.



R₁₃ es hidrógeno o metilo,

10.

x es 1 a lo menos y

R₆, R₇, B, h y p

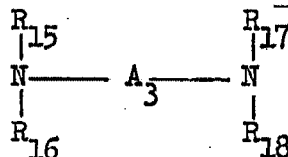
tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

4. Procedimiento según la reivindicación 1,

15.

caracterizado porque más selectivamente se parte de diaminas de la fórmula general dada en la reivindicación 1, con la estructura

20.




en la que

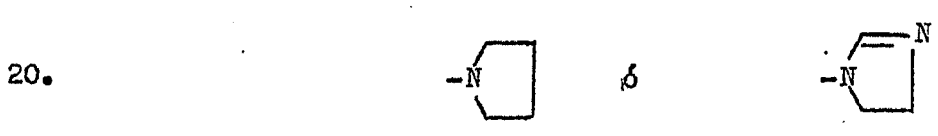
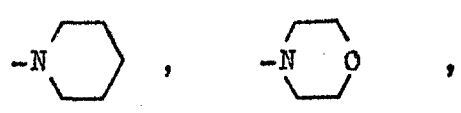
R₁₅, R₁₆, R₁₇ y R₁₈

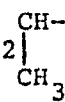

son iguales o diferentes uno de otro y significan alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo;

25.

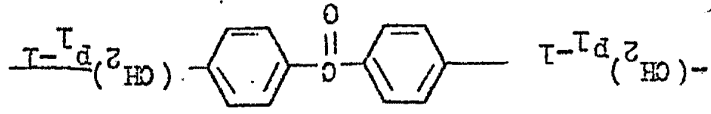
alquiltioalquilo y cianoalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, ciclopentilo, ciclohexilo, alqueno de 2 a 4 átomos de carbono, CH₃COCH₂-
HOOC-CH₂-, CH₂COOCH₂-, H₅C₂COOCH₂-, (CH₃COO)₂CH-

5. H_2NCOCH_2- ,  $-NHCOCH_2-$: o fenilo o bencilo, eventualmente substituidos con hidroxilo, ciano, fluoro, cloro, bromo, alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio de 1 ó 2 átomos de carbono, alcoxialquilo, carboalcoxialquilo y di-(carboalcoxialquilo) y 1 ó 2 átomos de carbono en cada caso en la porción alquílica y alcofílica, $-CH_2COOH$, $-(CH_2)_2COOH$, carbonamidoalquilo de 1 ó 2 átomos de carbono en la porción alquílica y eventualmente N-substituido con alquilo inferior; o bien (R_{15} y R_{16}) y/o (R_{17} y R_{18}) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico de las fórmulas
- 10.
- 15.

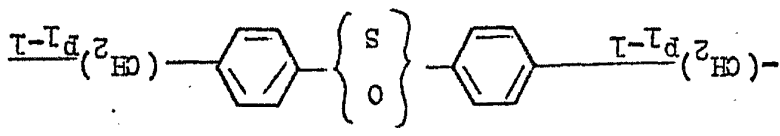
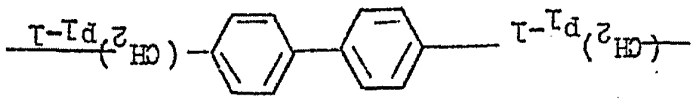


Y
 A_3 es $-(CH_2)_{m_1}$ (donde m_1 es un número por valor de 1 a 12), $-(CH_2)_2$  $-$, $-CH_2CH=CHCH_2-$, $-CH_2$  CH_2 ,

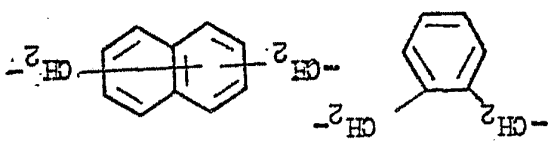
[Handwritten signature]



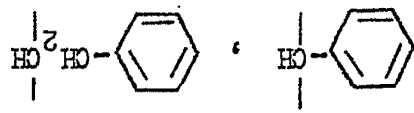
25.



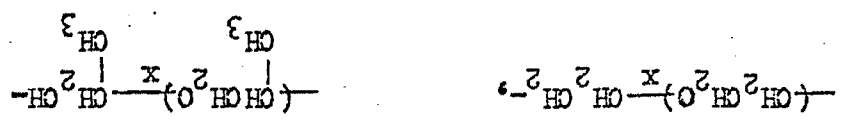
20.



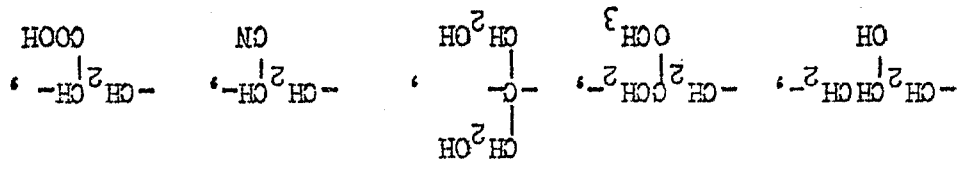
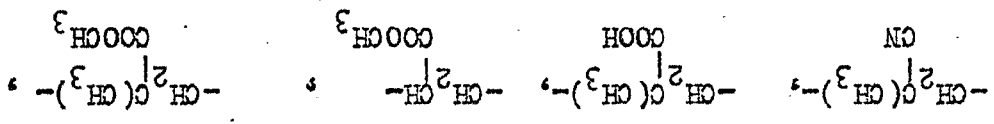
15.

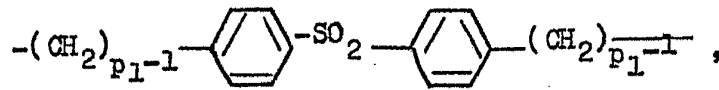
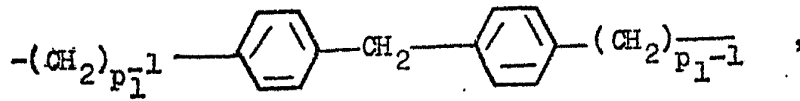


10.



5.

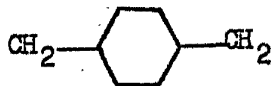




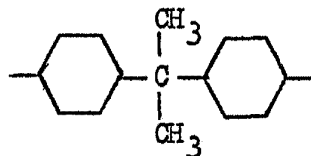
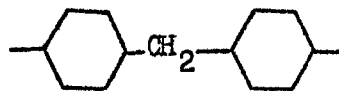
5.



10.

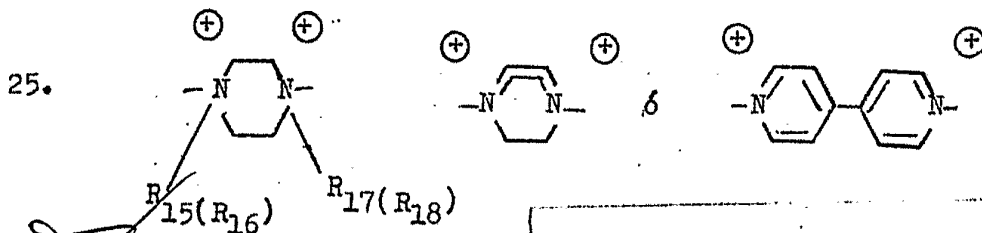


15.



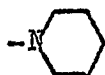
(donde x es 1 a lo menos y p_1 es 1 ó 2) o bien junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno significa un radical de las fórmulas

20.



[Handwritten scribbles]

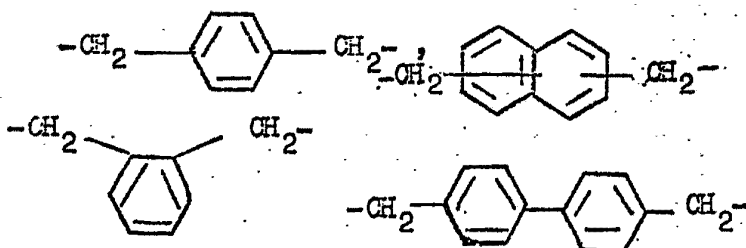
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por elegirse preferentemente las diaminas en las que R₁₅, R₁₆, R₁₇ y R₁₈ son iguales o diferentes uno de otro y significan alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alqueniilo de 2 a 4 átomos de carbono, CH₃OCCH₂-, C₂H₅OCCH₂- o bencilo o bien (R₁₅ y R₁₆) y/o (R₁₇ y R₁₈) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico de la fórmula



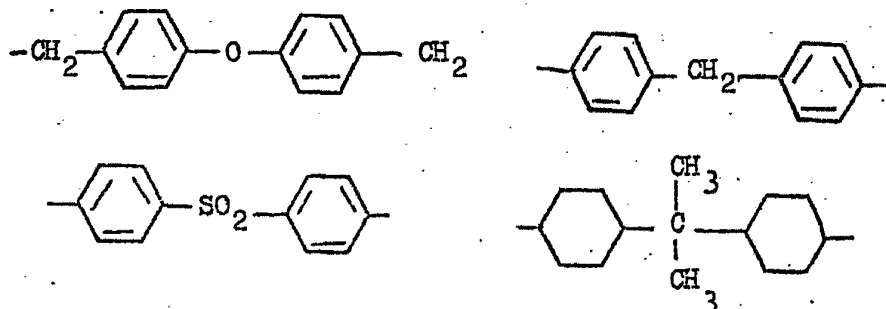
10.

y A₃ significa $-(CH_2)_{m_1}-$ (donde m₁ es un número por valor de 1 a 12), $-(CH_2)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$, $-\{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}\}_x-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ (donde x es 1 a lo menos),

15.



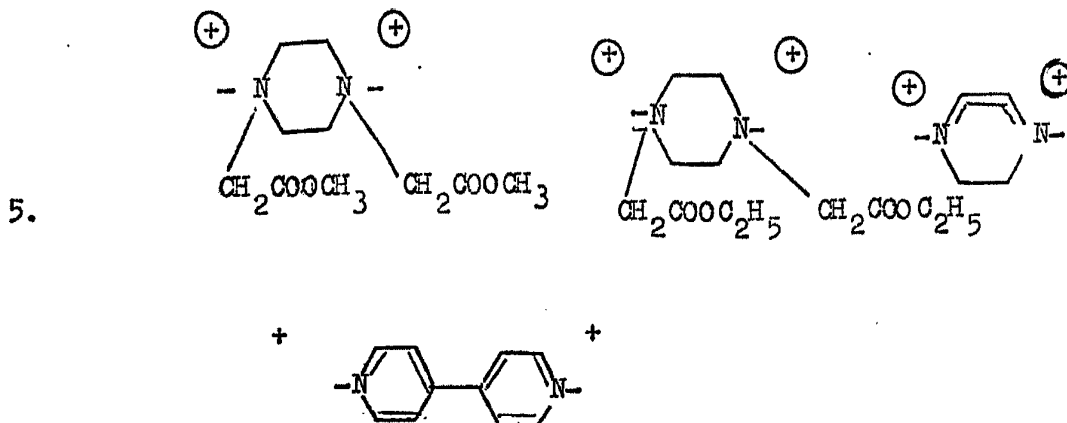
20.



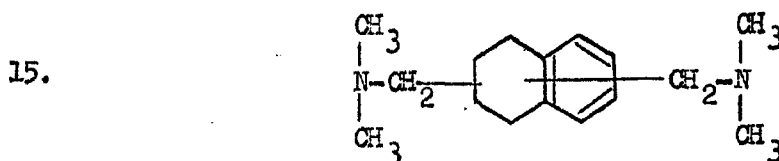
25.

o bien junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno significa un radical de las fórmulas

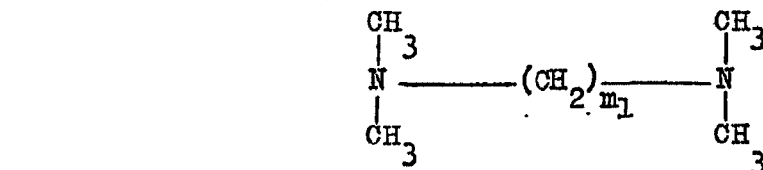
MM



6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque de un modo especial se prefieren las diaminas de la fórmula general que tienen la fórmula



7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque también de un modo especial se prefieren para su realización las diaminas de la fórmula general con la estructura



en la que

25. m_1 es 1 a 12, y más especialmente, tiene el valor 3, 6 ó 12.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por efectuarse la reacción a

temperaturas altas de preferencia entre 20° y 150° y en un disolvente, preferentemente seleccionado entre metanol, acetona, agua ó una solución acuo-alcohólica.

5. 9. Procedimiento para la preparación de sales de amonio cuaternarias poliméricas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 74 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 Diciembre 1976

p.a.

p.p.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO