

ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) AT
(21)	471150	
(22) FECHA DE PRESENTACION	9-6-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.
Gas 1-11182/+

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
7178/77	10 Junio 1977	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G/D06M/D06N A01N/C07C/C07D	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(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)

Jaroslav HAASE, Dr. Ulrich HORN y Hans-Ulrich BERENDT.

(73) TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG.

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

=====

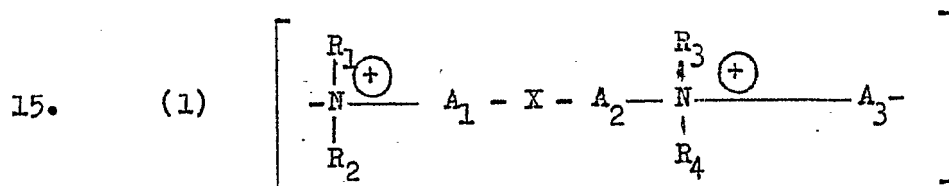
Este invento se refiere a nuevas sales de amonio cuaternarias poliméricas, al procedimiento para sintetizarlas y a su empleo.

- Por la patente norteamericana 2.271.378
5. se conocen ya sales de amonio cuaternarias poliméricas y su empleo como bactericidas. Normalmente se las obtiene por reacción de aminas terciarias con dihaluros. En la patente británica 1.169.896 se describen sales de amonio cuaternarias poliméricas como sensibilizadores
10. en materiales fotográficos, mientras la patente británica 1.479.786 revela sales de amonio cuaternarias poliméricas que llevan substituyentes químicamente reactivos en los átomos de nitrógeno cuaternarios. Por último, por la patente belga 849.728 se conocen sales
15. de amonio cuaternarias poliméricas para cuya síntesis se emplean 4,4'-bis-(halometil)-difenilos en calidad de dihaluros y las cuales pueden emplearse especialmente como agentes auxiliares textiles.

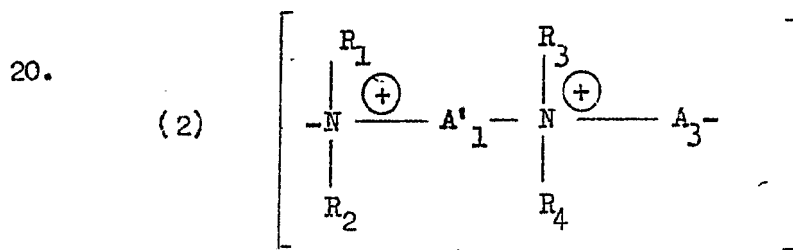
- Todos estos polímeros conocidos son incapaces todavía de satisfacer todas las exigencias que
20. se les plantean (por ejemplo, como agentes auxiliares textiles), por lo que se ha planteado la cuestión de proponer nuevas sales de amonio cuaternarias poliméricas que, preparadas inventivamente, presenten otras y mejores propiedades y en consecuencia sean más aptas para
- 25.

la finalidad indicada y eventualmente también para otros usos. A diferencia de las sales de amonio poliméricas conocidas, para la síntesis de las sales de amonio cuaternarias poliméricas a que se refiere este invento, cuyas unidades recurrentes catiónicas están indicadas en las fórmulas (1) y (2) que siguen, se emplean otras diaminas y/o otros dihaluros, o respectivamente otras combinaciones de diaminas y dihaluros, que conducen a productos con propiedades mejoradas de manera sorprendente.

Objeto de este invento son sales de amonio cuaternarias poliméricas que contienen unidades catiónicas de la fórmula



eventualmente combinadas con unidades catiónicas de la fórmula



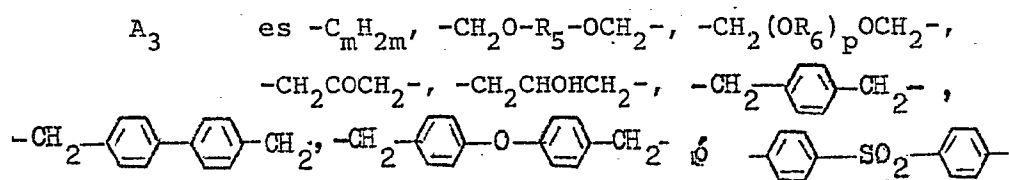
25. donde

R_1, R_2, R_3 y R_4 son iguales o diferentes entre sí

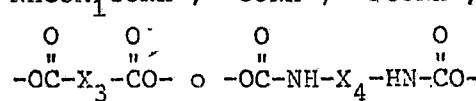
5. y significan, eventualmente substituídos, alquilo, cicloalquilo o alqueno con 20 átomos de carbono a lo sumo, arilo o aralquilo, o bien (R₁ y R₂) y/o (R₃ y R₄) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico, eventualmente substituído, con 5 ó 6 eslabones, A₁ y A₂ son -C_nH_{2n}- (donde n importa 1 a 12 y la suma de n en A₁ y A₂ importa a lo menos 3 y para n = 1 el enlace con el miembro puente

10. X no se realiza por medio de un átomo de nitrógeno ni de oxígeno) o fenileno, eventualmente substituído con halógeno, hidroxilo, alquilo, haloalquilo o alcoxilo, y

15. A₁ y A₂ son iguales o diferentes entre sí, es -C_nH_{2n} (donde n es 2 a 12),



20. (donde R₅ es alquileno con 2 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente substituído con halógeno; R₆ es -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)- o -(CH₂)₄-; m es 2 a 12; y p es 2 a 15) y

25. X es un miembro puente divalente de las fórmulas -NHCONH-, -NHCOX₁CONH-, -CONH-, -OCONH-, -COO-, -COX₂CO-,


- (donde X_1 es el enlace directo, alquileno, alquenileno, arileno, diaminoalquileno, diaminoarileno, dioxialquileno, polioxi-
alquileno o dioxiarileno; X_2 es diamino-
alquileno, dioxialquileno, polioxi-
alquileno o dioxiarileno; X_3 es arileno; y X_4 es
alquileno o arileno).
- 5.

- Objeto de este invento son además el pro-
cedimiento para la síntesis de las nuevas sales de
amonio cuaternarias poliméricas, su empleo, los pro-
cedimientos de aplicación en que se utilicen las sales
de amonio cuaternarias poliméricas y asimismo los agen-
tes para la realización de estos procedimientos.
- 10.

- Los radicales R_1 , R_2 , R_3 y R_4 en las uni-
dades catiónicas de las sales de amonio cuaternarias
poliméricas de las fórmulas (1) y (2) pueden ser radi-
cales alquílicos lineales o ramificados con 1 a 20
átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo,
propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario,
hexilo, octilo, isooctilo, octilo terciario, decilo,
dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo o eico-
silo.
- 15.

- Se prefieren los radicales alquílicos con
1 a 10, y en particular 1 a 4, átomos de carbono; metilo
y etilo son especialmente aptos.
- 20.

- Radicales alquílicos substituídos son, por
ejemplo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo,
alquiltioalquilo, alquilcarbonilalquilo, alquilsulfonil-
- 25.

- alquilo, arilcarbonilalquilo y arilsulfonilalquilo, donde "arilo" es un hidrocarburo aromático mononuclear, binuclear o trinuclear, en particular fenilo o naftilo; ácido alquilcarboxílico, carboalcoxialquilo o dicarboalcoxialquilo; carbonamidoalquilo, eventualmente N- o N,N-substituído con alquilo inferior (C_1-C_4) o arilo, por ejemplo fenilo.

- En el caso de los radicales cicloalquílicos se trata fundamentalmente de ciclopentilo y ciclohexilo, que eventualmente pueden estar substituídos.

- Los radicales alquénílicos pueden contener de 2 a 20 átomos de carbono. Se prefieren los de 2 a 10 átomos de carbono y en particular los de 2 a 4 átomos de carbono. Son aptos los radicales alquénílicos que corresponden a dichos radicales alquílicos. Los substituyentes mencionados para los radicales alquílicos son en general utilizables también para los radicales alquénílicos.

- 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 y alcoxílicos inferiores; alcoxialquilo, carboalcoxialquilo y dicarboalcoxialquilo, en cuyas porciones alquílicas y alcoxílicas se hallan preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono en cada caso; ácido alquilcarboxílico, en el que alquiló

contiene preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono; carbonamidoalquilo, eventualmente N- o N,N-substituído con alquilo inferior (C_1-C_4).

5. Los dos substituyentes en cada nitrógeno pueden además formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo heterocíclico con 5 ó 6 eslabones, eventualmente substituído. Ejemplos de tales anillos heterocíclicos son el anillo piperidínico, el morfolínico, el tiomorfolínico, el pirrolidínico o el imidazolínico.

10. A_1 y A_2 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, constituyen por ejemplo la agrupación alquilénica de la fórmula $-C_nH_{2n}-$, donde n es un número entero por valor de 1 a 12 y preferentemente de 1 a 6.
15. Para $n = 1$, o sea para la agrupación $-CH_2-$, el enlace con el miembro puente X debe ser realizado por medio de otros átomos que los de nitrógeno y oxígeno; el enlace se realiza particularmente por medio de un átomo de carbono. Además, la suma de n en ambos grupos $-C_nH_{2n}$ de A_1 y A_2 debe importar 3 a lo menos. Como la fórmula $-C_nH_{2n}$ ya indica, los radicales alquilénicos pueden ser ramificados o lineales; se prefieren estos últimos.

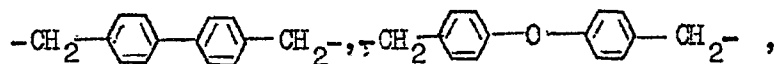
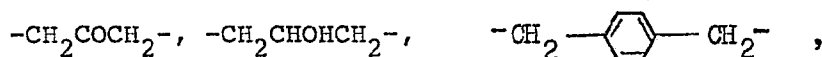
20. A_1 y A_2 pueden ser además un miembro puente aromático, en particular un fenileno, eventualmente substituído.

25. Los posibles substituyentes en estos miembros puente aromáticos son normalmente alquilo inferior, hidroxialquilo inferior o halogenalquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo y halógeno, en particular cloro o bromo.

A_1^1 puede ser alquileo con 2 a 12 átomos de carbono, ramificado, pero en particular lineal; por ejemplo, $-(CH_2)_2^-$, $-(CH_2)_3^-$, $-(CH_2)_6^-$ o $-(CH_2)_{12}^-$.

- El radical A_3 es alquileo y puede ser representado por la fórmula $-C_m H_{2m}^-$, donde m es 2 a 12. En detalle cabe citar las agrupaciones siguientes: $-C_2 H_4^-$, $-C_3 H_6^-$, $-C_4 H_8^-$, $-C_5 H_{10}^-$, $-C_6 H_{12}^-$, $-C_8 H_{16}^-$, $-C_{10} H_{20}^-$, $-C_{12} H_{24}^-$. Estas agrupaciones pueden ser lineales o ramificadas. A_3 es además $-CH_2 O-R_5-OCH_2^-$, donde R_5 denota alquileo con 2 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado; particularmente entran aquí también en cuenta las agrupaciones citadas antes, que eventualmente pueden estar substituídas con halógeno, de preferencia cloro o bromo.

15. A_3 representa además $-CH_2 (OR_6)_p OCH_2^-$, donde R_6 es $-CH_2 CH_2^-$, $-CH_2 \overset{CH_3}{CH}^-$ o $-(CH_2)_4^-$ y p es 2 a 15, o bien los grupos:



20. (aparte de los isómeros p, p' pueden emplearse también otros isómeros) o $- \text{C}_6\text{H}_4 - SO_2 - \text{C}_6\text{H}_4 -$.

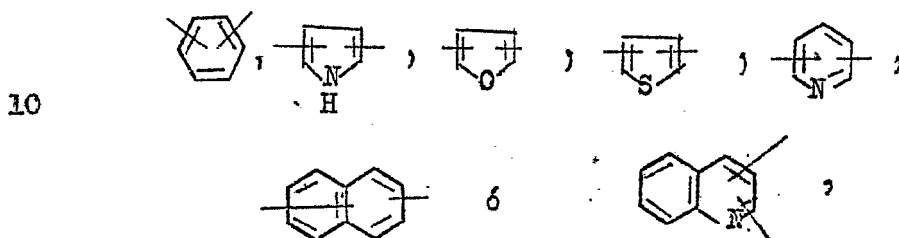
- El miembro puente X corresponde a radicales divalentes de las fórmulas $-NHCONH-$, $-NHCOX_1 CONH-$, $-CONH-$, $-OCONH-$, $-COO-$, $-COX_2 CO-$, $\overset{O}{\parallel} OC-X_3 - \overset{O}{\parallel} C-O-$ ó $\overset{O}{\parallel} OC-NH-X_4 - NH-\overset{O}{\parallel} CO-$.

X_1 es el enlace directo y además alquileo, por ejemplo de 1 a 12 átomos de carbono. Aparte de meti-

leno (-CH₂-) entran particularmente en cuenta las agrupaciones ya mencionadas, que pueden ser lineales o ramificadas. Si X₁ es alquenileno, puede estar re-

5. presentado, por ejemplo, por las fórmulas -CH=CH- o -CH=CH-CH=CH- y además $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{matrix}$ y $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)-$. Miembros

puentes aromáticos (X₁ = arileno) son por ejemplo los de las fórmulas



donde los anillos aromáticos pueden estar substituidos con halógeno (en particular, cloro o bromo), alquilo y/o alcoxilo.

15.

Los radicales alquílicos y alcoxílicos contienen normalmente de 1 a 5 átomos de carbono y son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, amilo o isoamilo o respectivamente metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo o pentoxilo y los respectivos isómeros de cadena ramificada. Los anillos aromáticos pueden contener uno o varios substituyentes. X₁ es además diaminoalquileno, por ejemplo de la fórmula -NH-C_mH_{2m}-NH- o en particular

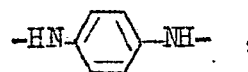
20.

25. -NH(CH₂)_mNH-, donde m es un número entero por valor de 2 a 12. Se prefieren las agrupaciones alquilénicas ya citadas en la definición de A₃. En el caso de los radi-

cales diaminoarilénicos se trata preferentemente de los de la fórmula



y en particular los de la fórmula

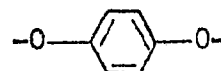


5. donde el núcleo fenilénico puede estar substituído con halógeno (especialmente cloro o bromo), alquilo (especialmente de 1 a 5 átomos de carbono) o alcoxilo (especialmente de 1 a 4 átomos de carbono) y en el núcleo fenilénico pueden hallarse uno o varios substituyentes.
10. Los radicales dioxi- y polioxi-alquilénicos que entran en cuenta como miembros puente X_1 pueden representarse por las fórmulas $-OR_5O-$ y $-(OR_6)_pO-$, donde para R_5 , R_6 y p valen las definiciones que se han dado. Ejemplos de radicales dioxialquilénicos son
15. $-O(CH_2)_2O-$ o $-O(CH_2)_4O-$; y de radicales polioxialquilénicos, $-OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-$, $-(OCH_2CH_2)_{15}O-$, $-OCH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2O-$ o $-(OCH(CH_3)CH_2)_{15}O-$.

20. Los radicales dioxiarilénicos pueden corresponder a la fórmula

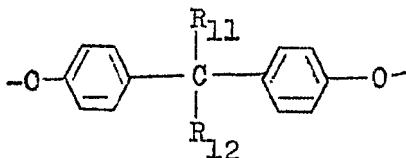


y en particular a la fórmula



25. donde el núcleo fenílico puede estar substituído con halógeno (en particular, cloro o bromo), alquilo (en particular, de 1 a 5 átomos de carbono) o alcoxilo (en particular, de 1 a 4 átomos de carbono) y en el núcleo fenílico pueden hallarse uno o varios substituyentes.

Es apto también el radical de la fórmula



en la que

5. R₁₁ y R₁₂ son hidrógeno o metilo.

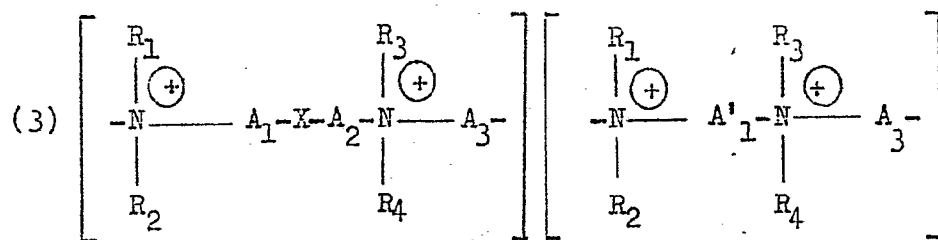
El miembro puente X₂ dentro de la agrupación -COX₂CO- es diaminoalquileno, dioxialquileno o polioxialquileno y puede tener los mismos significados que se han indicado antes en la definición de las mismas agrupaciones para X₁.

10. Si X₂ es ditioalquileno, estos radicales pueden estar representados preferentemente por la fórmula -SR₅S-, donde R₅ tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes.

15. X₃ es arileno y puede ser en particular fenileno, en cuyo caso el anillo fenílico puede contener como substituyentes halógeno o alquilo inferior, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono.

20. X₄ es alquileno, en particular alquileno lineal con 1 a 12, y preferentemente 2 a 6, átomos de carbono. Si X₄ es arileno, tiene en particular los significados que se han indicado para X₃.

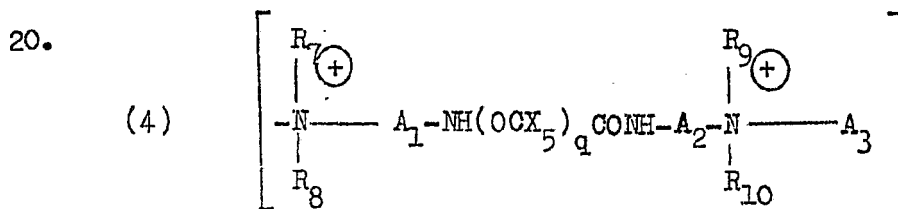
25. Las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento contienen unidades catiónicas de la fórmula (1), eventualmente combinadas con las unidades catiónicas de la fórmula (2), o sea, por ejemplo



5. y estas unidades pueden estar dispuestas en la molécula, por ejemplo, alternadamente y/o en bloque.

10. Se prefieren las sales de amonio cuaternarias poliméricas que contienen únicamente unidades recurrentes de la fórmula (1) en las que el miembro puente X es en particular -NHCONH-, -NHCOX₁CONH-, -CONH-, -OCONH-, -COO- o -COX₂CO-, X₁ es alquileo, alquencileno, arileno, diaminoalquileo, diaminoarileno, dioxialquileo, polioxialquileo o dioxiarileno y X₂ es diaminoalquileo, dioxialquileo, polioxialquileo o ditioalquileo.

15. Sales de amonio cuaternarias poliméricas de la fórmula (1) sumamente apropiadas contienen las unidades catiónicas de la fórmula



en la que

25. R₇, R₈, R₉ y R₁₀ son iguales o diferentes entre sí y significan cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo y

- alquilcarbonilalquilo con 1 a 10 átomos de carbono; arilcarbonilalquilo, alquil-sulfonilalquilo y arilsulfonilalquilo, con 1 a 4 átomos de carbono en cada caso
5. en la porción alquímica; ácido alquilcarboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica; carboalcoxialquilo y di-(carboalcoxi)-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en cada caso en la porción alcoxílica y alquímica; carbonamidoalquilo
10. con 1 a 10 átomos de carbono en la porción alquímica y eventualmente N-sustituído con alquilo inferior o arilo; o fenilo o bencilo, eventualmente sustituidos con
15. hidroxilo, ciano, halógeno y carboxilo; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono; alcoxialquilo, carboalcoxialquilo, 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
20. 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y eventualmente N-sustituído con alquilo inferior; o bien (R_7 y R_8) y/o (R_9 y R_{10}) junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo heterocíclico con
- 25.

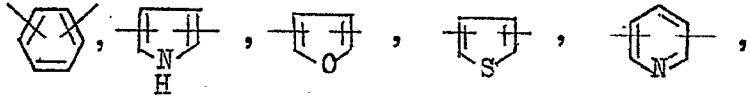
5 ó 6 eslabones, eventualmente substituído,

X₅

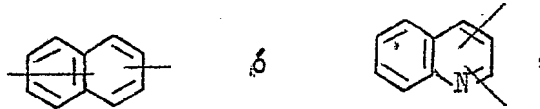
es $-C_rH_{2r}-$ (donde r es un número entero por valor de 1 a 12), $-(CH=CH)_s-$ (donde s es 1 ó 2), $\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-$, $CH_2=C\overset{|}{CH_2}-$, un radical

5.

de las fórmulas

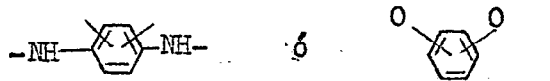


10.



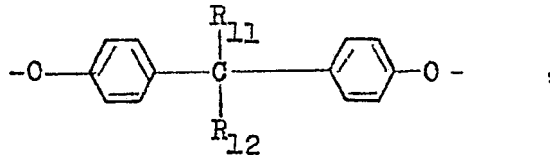
(donde los anillos aromáticos pueden estar substituídos con halógeno, alquilo y/o alcoxilo), $-NH(CH_2)_mNH-$ (donde m es 2 a 12),

15.



(donde el anillo fenilénico puede estar substituído con halógeno, alquilo y/o alcoxilo),

20.



(donde R_{11} y R_{12} son hidrógeno o metilo),

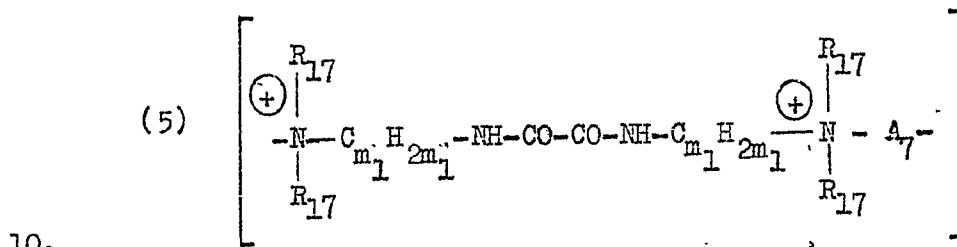
$-OR_5O-$ o $-(OR_6)_pO-$ (donde R_5 , R_6 , p, A_1 , A_2 y A_3 tienen el mismo significado que antes) y

25.

q

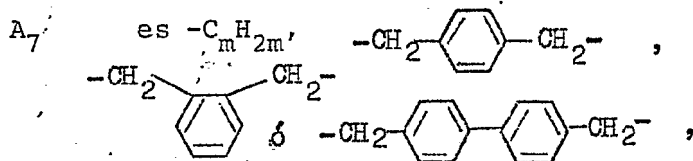
es 0 ó 1.

Otros compuestos interesantes son los que tienen unidades recurrentes de la fórmula (4) en las que X_5 es el enlace químico directo y q es igual a 1 y los que contienen preferentemente unidades recurrentes de la fórmula



en la que

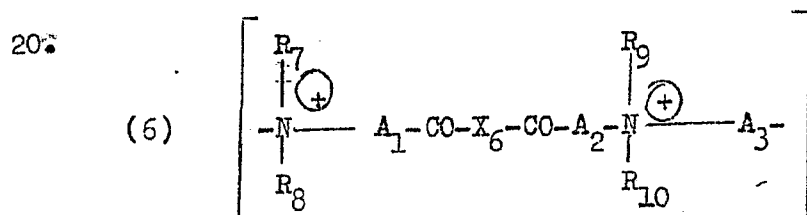
R_{17} es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,



15. m es 2 a 12 y

m_1 es 2 a 6.

Se prefieren también las sales de amonio cuaternarias poliméricas cuyas unidades catiónicas corresponden a la fórmula



25. en la que

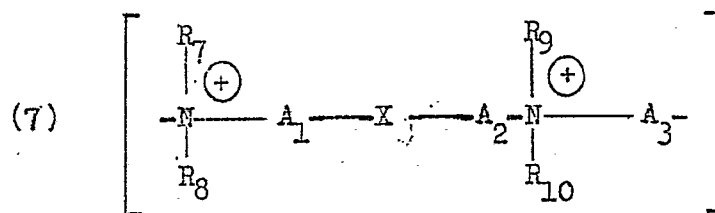
X_6 es $-OR_5O-$, $-(OR_6)_pO-$, $-S(CH_2)_mS-$ o $-HN(CH_2)_mNH-$ y

$R_5, R_6, m, p, A_1, A_2, A_3, R_7, R_8, R_9$ y R_{10}

tienen el mismo significado que antes,

o cuyas unidades catiónicas corresponden a la fórmula

5.



en la que

10.

X_7 es $-\text{CONH}-$, $-\text{OCONH}-$ o $-\text{COO}-$ y

$A_1, A_2, A_3, R_7, R_8, R_9$ y R_{10}

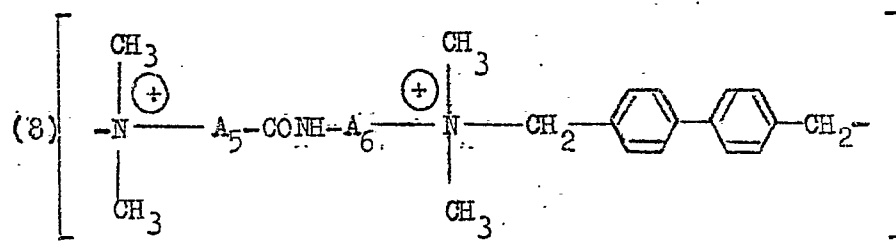
tienen el mismo significado que antes.

Representantes especialmente apropiados

con unidades recurrentes de la fórmula (7) son aquellos

15.

cuyas unidades catiónicas corresponden a la fórmula



20.

en la que

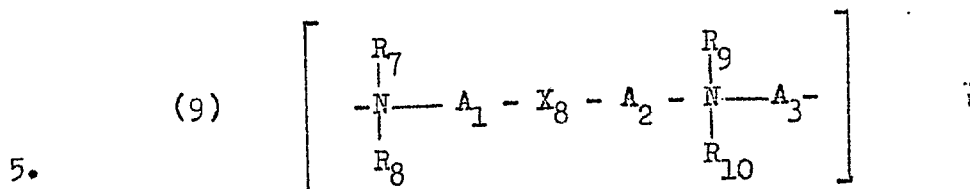
A_5 es alquileno con 1 a 4 átomos de carbono o fenileno y

A_6 es alquileno con 2 a 6 átomos de carbono o fenileno.

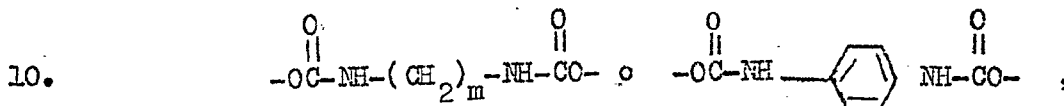
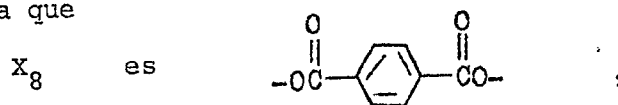
25.

Otro grupo de sales de amonio cuaternarias poliméricas muy apropiadas con unidades recurrentes de

la fórmula (1) contiene unidades catiónicas de la fórmula



en la que

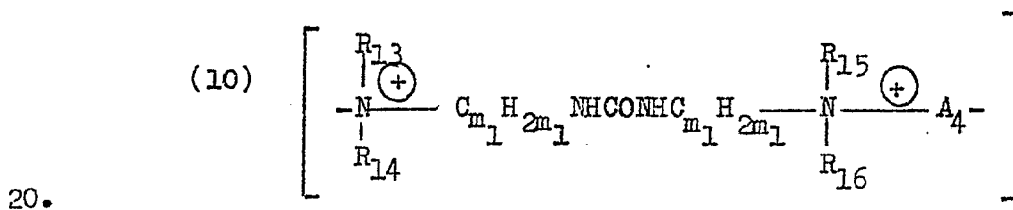


m es 2 a 12 y

$A_1, A_2, A_3, R_7, R_8, R_9$ y R_{10}

tienen el mismo significado que antes.

15. Sumamente ventajosas son además las sales de amonio cuaternarias poliméricas cuyas unidades catiónicas corresponden a la fórmula








en la que

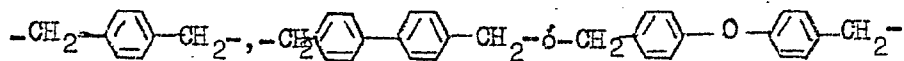
R_{13}, R_{14}, R_{15} y R_{16}

son iguales o diferentes entre sí y signi-

25. fican alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo,

- alquiltioalquilo y cianoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, ciclopentilo, ciclohexilo, $\text{CH}_3\text{COCH}_2-$, $\text{H}_2\text{NCOCH}_2-$, - NHCCH_2- ; o fenilo o bencilo, eventualmente substituídos con hidroxilo, ciano, flúor, cloro, bromo, alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio con 1 ó 2 átomos de carbono, alcoxialquilo, carboalcoxialquilo y di-(carboalcoxialquilo) y 1 ó 2 átomos de carbono en cada caso en la porción alquíllica y alcoxílica, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, carbonamidoalquilo con 1 ó 2 átomos de carbono en la porción alquíllica y eventualmente N-substituído con alquilo inferior; o bien (R_{13} y R_{14}) y/o (R_{15} y R_{16}) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico de las fórmulas  ,  ó 

20. A_4 es $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-$, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2-$,



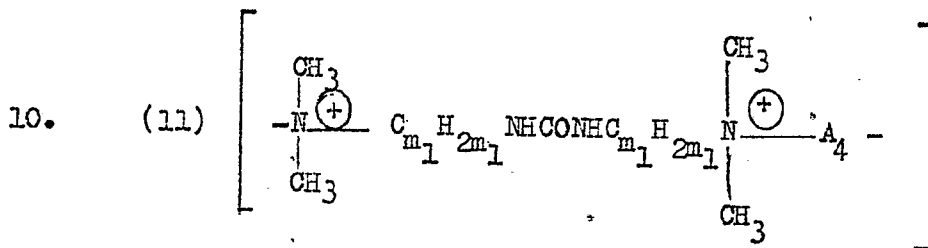
m es 2 a 12 y

m_1 es 2 a 6.

25. Se prefieren especialmente los compuestos con unidades recurrentes de la fórmula (10) en los que

R_{13} , R_{14} , R_{15} y R_{16} son iguales o diferentes entre sí y significan alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien (R_{13} y R_{14}) y (R_{15} y R_{16}) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo

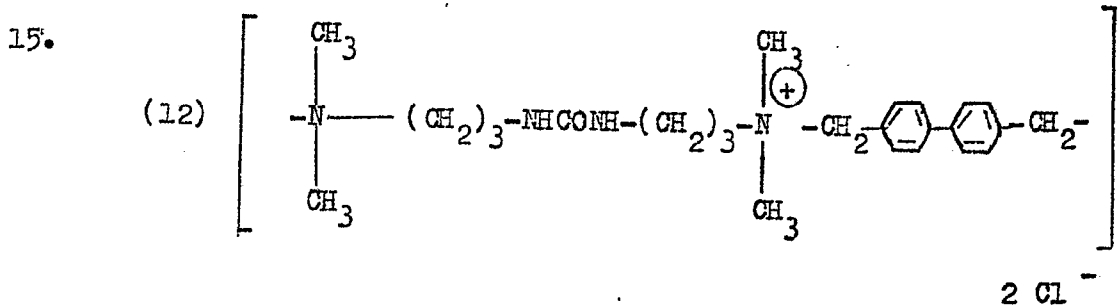
5. piperidínico, mientras que A_4 , m y m_1 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, y cuyas unidades catiónicas corresponden a la fórmula



en la que

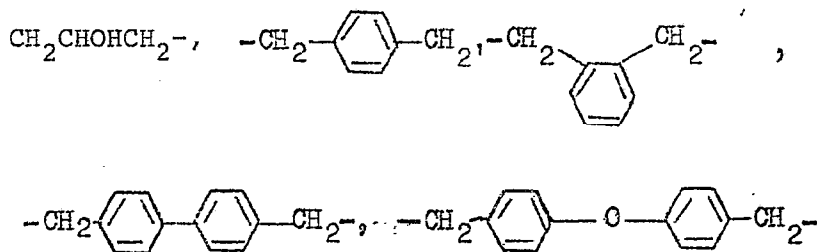
A_4 y m_1 tienen el mismo significado que antes,

o a la fórmula



20. Sales de amonio cuaternarias poliméricas especialmente preferidas que tienen unidades recurrentes de la fórmula (1) son aquellas en las que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son iguales o diferentes entre sí y significan metilo o etilo o bien (R_1 y R_2) y (R_3 y R_4) junto con

25. el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo piperidínico, A_1 y A_2 son $-(\text{CH}_2)_{n_1}-$ (donde n_1 es 1 a 3 y la suma de n_1 en A_1 y A_2 importa a lo menos 3) o fenileno, A_3 es $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-$, $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{n_2}\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$,



5. m es 2 a 12, n_2 es 2 a 6 y X es un miembro puente divalente de las fórmulas $-\text{NHCONH}-$, $-\text{NHCOX}_1\text{CONH}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{COX}_2\text{CO}-$, $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{OCX}_3\text{CO}- \end{array}$ o $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{OCNHX}_4\text{NHCO}- \end{array}$ (donde X_1 es el enlace directo, alquileno con 1 a 6 átomos de carbono, fenileno, diaminoalquileno con 1 a 6 átomos de carbono o diaminofenileno, estando eventualmente substituído con metilo el anillo fenilénico), X_2 es $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{n_2}\text{NH}-$, X_3 es fenileno y X_4 es alquileno con 2 a 6 átomos de carbono o fenileno.
- 10.
15. Como 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 difícilmente solubles, pues las sales de amonio deben preferentemente ser solubles en agua. Cabe citar a título de ejemplos los aniones de los ácidos minerales o de ácidos orgánicos de peso molecular bajo. Son aptos, por ejemplo, los aniones de halógeno como I^\ominus , Br^\ominus y en particular Cl^\ominus , el sulfato de metilo ($\text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$), el sulfato de etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^\ominus$), el sulfonato de tolueno, el nitrato y el sulfato.
- 20.
- 25.

Las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento pueden presentar pesos moleculares de 1000 a 100.000, preferentemente de 2000 a 50.000 y en particular de 4000 aproximadamente a 20.000 aproximadamente. Son solubles en agua.

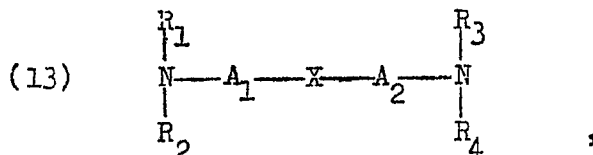
5.

La síntesis de las sales de amonio puede efectuarse por métodos conocidos, haciendo reaccionar, por ejemplo, diaminas (o mezclas diamínicas) con compuestos de dihalógeno correspondientes (o mezclas de estos compuestos) en relaciones moleculares de 1:2 a 2:1 aproximadamente, de preferencia en cantidades equimolares.

10.

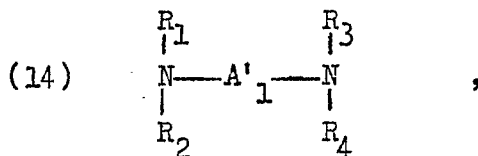
Así, los compuestos con unidades recurrentes de la fórmula (1) y eventualmenté (2) pueden obtenerse por reacción de diaminas de la fórmula

15.



eventualmente en mezcla con diaminas de la fórmula

20.

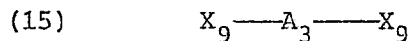


donde

25.

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, A_2, A'_1$ y X

tienen el mismo significado que antes, con dihaluros, eventualmente mezclas de dihaluros, de la fórmula

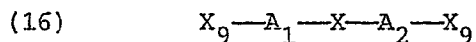


en la que

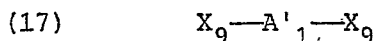
X_9 es halógeno (en particular, cloro o bromo) y

5. A_3 tiene el mismo significado que antes.

Otra posibilidad puede consistir también en hacer reaccionar dihaluros de la fórmula



10. eventualmente en mezcla con dihaluros de la fórmula

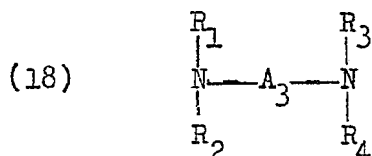


donde

A_1, A_2, A'_1, X y X_9

tienen el mismo significado que antes,

15. con diaminas de la fórmula

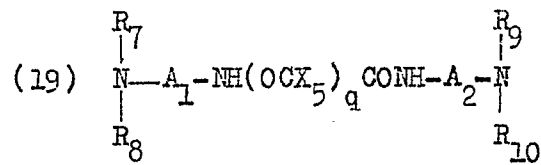


en la que

R_1, R_2, R_3, R_4 y A_3

tienen el mismo significado que antes.

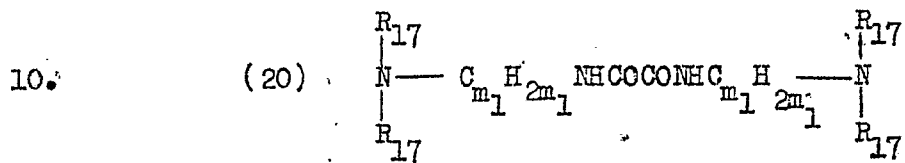
Para las sales de amonio, especialmente aptas, con unidades recurrentes de la fórmula (4) pueden utilizarse por ejemplo diaminas de la fórmula



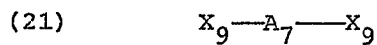
en la que

5. $R_7, R_8, R_9, R_{10}, A_1, A_2, X_5$ y q
 tienen el mismo significado que antes;

para las sales de amonio con las unidades recurrentes de la fórmula (5), las aminas de la fórmula

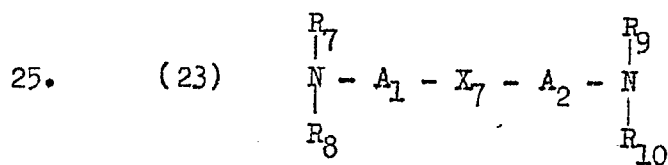
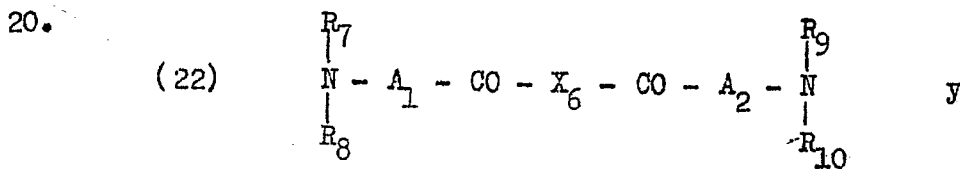


y los dihaluros de la fórmula



15. en la que
 R_{17}, A_7, X_9 y m_1
 tienen el mismo significado que antes;

y para las sales de amonio con las unidades recurrentes de las fórmulas (6) y (7), las diaminas de las fórmulas

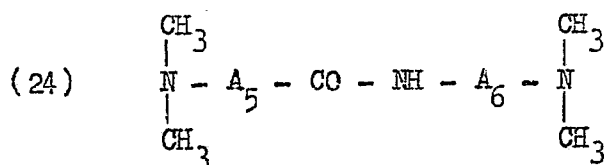


donde

$R_7, R_8, R_9, R_{10}, A_1, A_2, X_6$ y X_7

tienen el mismo significado que antes.

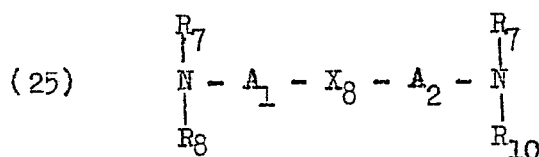
5. La síntesis de las sales de amonio con las unidades recurrentes de la fórmula (8) se efectúa, por ejemplo, mediante reacción de las diaminas de la fórmula



10. en la que

A_5 y A_6 tienen el mismo significado que antes, con 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo.

15. Para la síntesis de las sales de amonio con las unidades recurrentes de la fórmula (9) pueden hacerse reaccionar las diaminas de la fórmula



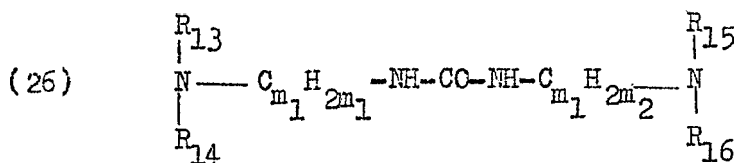
20. en la que

$A_1, A_2, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ y X_8

tienen el mismo significado que antes,

con dihaluros de la fórmula $X_6-A_3-X_6$, donde X_6 y A_3 tienen el mismo significado que antes.

25. La síntesis de las sales de amonio de la fórmula (10) puede efectuarse por reacción de diaminas de la fórmula



con dihaluros de la fórmula



donde

R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , A_4 , X_6 y m_1

tienen el mismo significado que antes.

En particular, R_{13} , R_{14} , R_{15} y R_{16} son

10.

iguales o diferentes entre sí y significan

alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia metilo, o bien (R_{13} y R_{14}) y

(R_{15} y R_{16}) forman junto con el átomo de

nitrógeno a que están unidos un anillo

15.

piperidínico, mientras que A_4 tiene el

mismo significado que antes y m_1 es 2 a 6,

de preferencia 3.

Los compuestos de partida (diaminas, diha-

luros) para la síntesis de las sales de amonio cuater-



20.

narias poliméricas conformes a este invento son por lo



general compuestos conocidos, fácilmente asequibles

por síntesis química. Dihaluros de la fórmula (27) son,

por ejemplo, $Br(CH_2)_6Br$, $Br(CH_2)_{10}Br$, $Br(CH_2)_{12}Br$,

$ClCH_2COCH_2Cl$, $ClCH_2$ -- CH_2Cl , $ClCH_2$ -- CH_2Cl 6

25.

$ClCH_2$ -- O -- CH_2Cl . Los dihaluros aromáticos pueden

obtenerse fácilmente, por ejemplo mediante clorometila-

ción. Las diaminas con el miembro puente ureico (-HNCONH-)

- y un miembro puente alquilénico hacia los átomos de nitrógeno terciarios pueden obtenerse por reacción de urea con alquilendiaminas que contengan un átomo de nitrógeno terciario, a temperaturas altas y con desdoblamiento de amoníaco. Otra posibilidad para la síntesis de las diaminas consiste en hacer reaccionar compuestos α, ω -dihalogénicos correspondientes con aminas secundarias. Las diaminas con un miembro puente que se deriva de ácidos carboxílicos pueden producirse por ejemplo a partir de los dicloruros o ésteres dialquílicos de los ácidos y alquilendiaminas. 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 la acetona) o éteres cíclicos (como el dioxano o el tetrahydrofurano). De los alcoholes se prefieren los inferiores, en particular el metanol. La temperatura de reacción se determina normalmente según el punto de ebullición de los disolventes utilizados y puede ser de unos 20 a 150° C, preferentemente de 50 a 100° C.

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

25. Por la combinación preferida de compuestos dicloro, baratos y fáciles de obtener, en la síntesis de las sales de amonio cuaternarias poliméricas a que se refiere este invento, las sales contienen preferente-

mente como aniones iones de cloro. La introducción de otros aniones puede efectuarse de preferencia introduciendo en las sales de amonio que contienen iones de cloro (productos de reacción) otros aniones, por ejemplo mediante cambio de iones.

5.

Las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento son normalmente solubles en agua y en la síntesis aparecen normalmente en rendimiento cuantitativo como mezclas y no como compuestos puros. Los pesos moleculares que se indican sólo pueden considerarse por tanto como pesos moleculares medios.

10.

Las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento puede utilizarse para las aplicaciones más diversas. Los baños de aplicación pueden ser neutros, ácidos o alcalinos. Un empleo preferido consiste en un procedimiento para teñir o estampar materiales textiles de fibras naturales o sintéticas en el que las sales de amonio cuaternarias poliméricas pueden utilizarse como agentes auxiliares de tintorería, especialmente como agentes igualadores. En concepto de materiales textiles hechos de fibras naturales entran en cuenta los de materiales celulósicos, especialmente de algodón, y asimismo los de lana y seda, mientras que los materiales textiles de fibras sintéticas son, por ejemplo, los de poliésteres de peso molecular alto, como el tereftalato de polietileno o el tereftalato de policiclohexandimetileno; poliamidas, como los de adipato

15.

20.

25.

- de polihexametilendiamina, poli- ϵ -caprolactama o ácido poli- ϵ -aminoundecánico; poliolefinas o poliacrilonitrilos, además de poliuretanos, cloruros de polivinilo, acetatos de polivinilo y asimismo 2 1/2-acetato y triacetato de celulosa. Dichas fibras sintéticas son utilizables también en mezclas entre sí o en mezcla con fibras naturales, como las fibras de celulosa o la lana.
- 5.

- Los materiales de fibra pueden hallarse en cualquiera de los estados de elaboración aptos para un trabajo continuo, como por ejemplo como cable, peinado, filamentos, hilos, tejidos, géneros de punto o artículos sin tejer.
- 10.

- Las preparaciones tintóreas pueden hallarse en forma de soluciones o dispersiones acuosas o acuoso-orgánicas o en forma de pastas de estampar que además de un colorante y las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento contengan todavía otros suplementos, como, por ejemplo, ácidos, sales, urea y otros agentes auxiliares, como productos de oxalquilación de aminas grasas, alcoholes grasos, alquifenoles, ácidos grasos y amidas de ácido graso.
- 15.
- 20.

- Las sales de amonio cuaternarias poliméricas son especialmente idóneas 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 modificado aniómicamente. Manifiestan un poder retardador e igualador extraordinario.
- 25.

Los colorantes catiónicos que cabe utilizar pueden pertenecer a los grupos más diversos. Colorantes idóneos son, por ejemplo, los colorantes difenilmetánicos, los trifenilmetánicos, los rodaminicos y los azoicos o antraquinónicos portadores de grupos de onio, además de los colorantes tiacínicos, oxacínicos, metínicos y azometínicos.

La tinción de los materiales textiles de poliacrilonitrilo puede efectuarse de manera corriente, depositando en un baño acuoso, calentado a unos 50 a 60° C, que contenga el colorante catiónico, la sal de amonio cuaternaria polimérica, aditamentos de sales, como acetato sódico y sulfato sódico, y asimismo ácidos, como el ácido acético o el fórmico, el género que se haya de teñir; a continuación se aumenta la temperatura del baño tintóreo en un período de unos 30 minutos hasta 100° C aproximadamente y se le mantiene a esta temperatura hasta que esté agotado. Pero también es posible añadir el colorante básico al baño tintóreo posteriormente, por ejemplo cuando la temperatura del baño ha llegado a unos 60° C. Asimismo es posible tratar antes el género a temperatura de 40 a 100° C con un baño que contenga las sales y los ácidos usuales junto con la sal de amonio polimérica, pero que no contenga todavía ningún colorante, y luego añadir éste y efectuar la tinción a 100° C.

Por materiales de fibra de poliacrilonitrilo se entienden también los materiales para cuya producción

se han empleado, además de acrilonitrilo, otros compuestos de vinilo, como por ejemplo cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, cianuro de vinilideno y éster alquílico de ácido acrílico, con tal de que la proporción de estos otros compuestos de vinilo no supere el 20 % en relación al peso de los materiales.

Las cantidades convenientes de sales de amonio cuaternarias poliméricas que se utilizan en estos procedimientos tintóreos se hallan por lo general en la escala de 0,01 a 5 % en peso y particularmente de 0,05 a 2 % en peso o de 0,1 a 1 % en peso, respecto al peso de los materiales de fibra.

Las tinturas de fibras de poliacrilonitrilo hechas con las sales de amonio cuaternarias poliméricas como agentes auxiliares se distinguen por muy buena igualdad y al mismo tiempo presentan buen rendimiento del colorante sobre la fibra.

Otras finalidades de empleo para las sales de amonio cuaternarias poliméricas conformes a este invento son: agentes reservadores en la tinción de fibras de poliacrilonitrilo; dispersantes, por ejemplo para pigmentos; emulgentes; fijadores cationactivos para mejorar las propiedades de resistencia a la humedad de materiales textiles de fibra o papeles teñidos con colorantes directos o colorantes de dispersión; anties-táticos, especialmente para materiales textiles que

- contengan fibras orgánicas sintéticas; antimicrobianos; agentes de precipitación, por ejemplo en la depuración de aguas residuales, o agentes de floculación, por ejemplo para la coagulación de dispersiones acuosas coloidales, como los colorantes de dispersión.
- 5.

Estos compuestos son utilizables preferentemente como retardadores en la tinción de materiales textiles hechos de fibras de poliacrilonitrilo y en procedimientos para la fijación de colorantes, y así mismo como antiestáticos y antimicrobianos y como agentes de precipitación y floculación.

10.

En los ejemplos que siguen, las partes y los porcentajes se refieren al peso, mientras no se haga constar otra cosa.

15.

Ejemplo 1

Se calientan a temperatura de reflujo durante 24 horas cantidades equimolares (0,2 moles cada una) de los dihaluros mencionados en la Tabla 1 y de 1,3-bis-(3-dimetilaminopropil)-urea (hecha a partir de 1-dimetilamino-3-aminopropano y urea con desdoblamiento de amoníaco) en 200 cc de metanol. En el curso de la reacción la viscosidad de la mezcla reaccional va decreciendo paulatinamente. Al final de la reacción, se enfría la mezcla reaccional y se excluye en vacío el disolvente. Se obtienen con rendimiento

20.

25.

cuantitativo (100 % de la teoría) productos de reacción con las unidades recurrentes indicadas en la Tabla 1.

Estos productos de reacción son solubles en agua. Las soluciones acuosas estables contienen, por ejemplo, 20 % en peso de los productos de reacción.

5. La viscosidad inherente (dl/g) se mide a 25° C en metanol con concentración de 0,5 % (g/v).

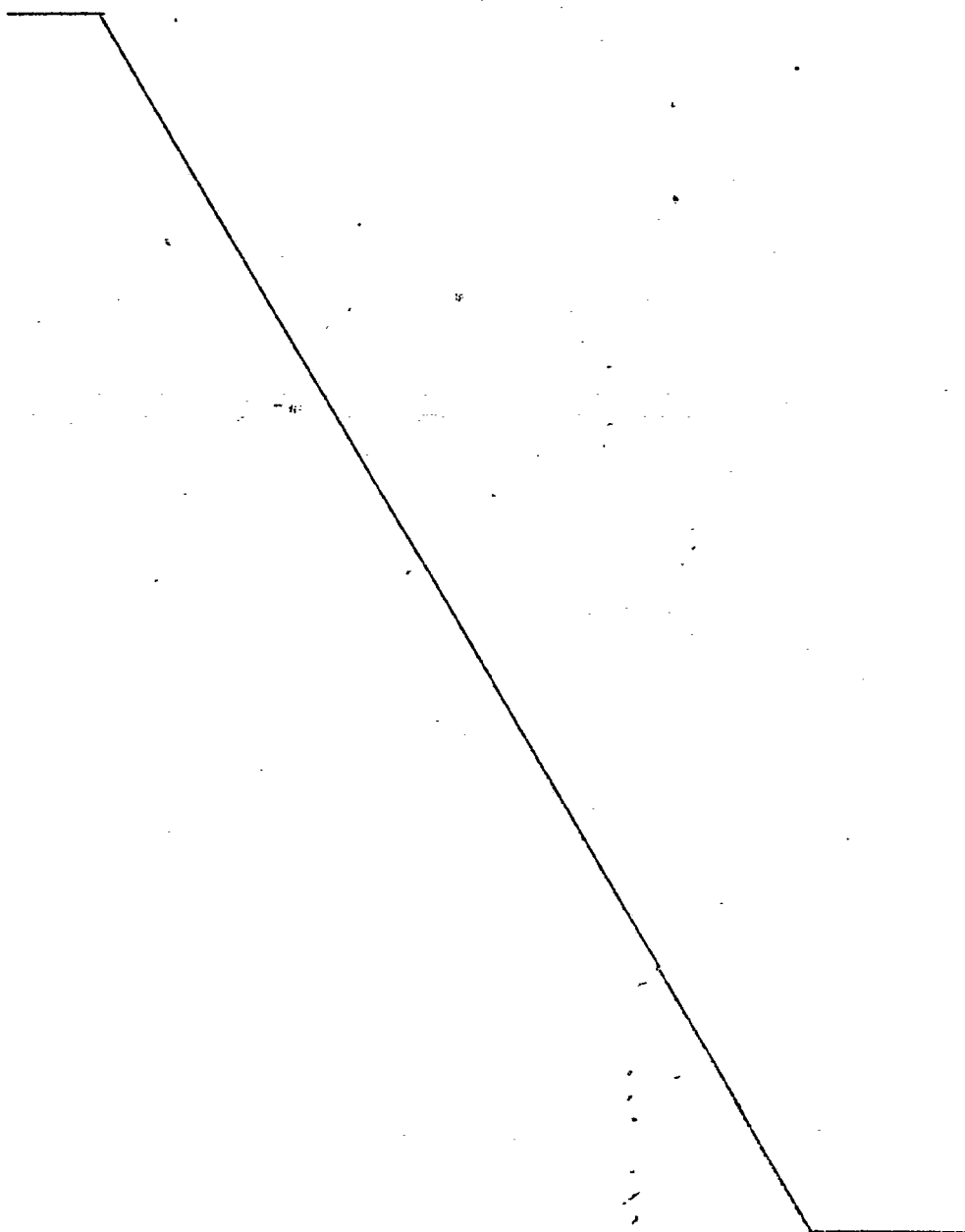


TABLA I


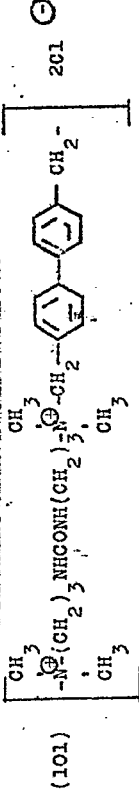

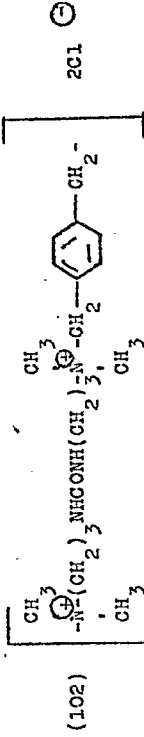
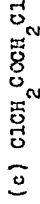
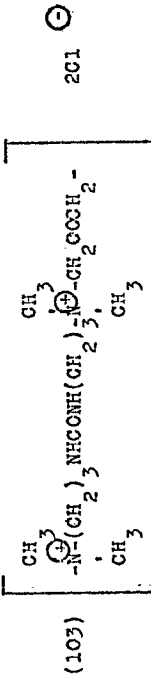
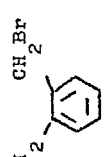
Dihaluro	Producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula	Contenido de halógeno ionógeno en % de la teoría	Viscosidad (η)
(a) 	(101) 	91,3	2,20
(b) 	(102) 	92,2	0,52
(c) 	(103) 	97	0,24

TABLA 1 (continuación)

Dihaluro	Producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula	Contenido de halógeno ionógeno en % de la teoría	Viscosidad (η)
(d) $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus} - (\text{CH}_2)_3 \text{NHCONH}(\text{CH}_2)_3 \text{N}^{\oplus} - (\text{CH}_2)_6 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{2\text{Br}}^{\ominus}$	94	0,34
(e) $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus} - (\text{CH}_2)_3 \text{NHCONH}(\text{CH}_2)_3 \text{N}^{\oplus} - (\text{CH}_2)_{12} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{2\text{Br}}^{\ominus}$	93	0,56
(f) $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{Br}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus} - (\text{CH}_2)_3 \text{NHCONH}(\text{CH}_2)_3 \text{N}^{\oplus} - (\text{CH}_2)_{10} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{2\text{Br}}^{\ominus}$	94	0,38

TABLA I (Continuación)

Dihaluro	Producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula	Contenido de halógeno ionógeno en % de la teoría	Viscosidad (η)
(g) BrCH ₂ CH ₂ Br	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_3 \text{NHCONH}(\text{CH}_2)_2 \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_3 \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{\text{CH}_3}^{\text{CH}_3} \quad 2\text{Br}^-$	91	0,22
(h) 	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_3 \text{NHCONH}(\text{CH}_2)_2 \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_3 \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{\text{CH}_3}^{\text{CH}_3} \quad 2\text{Br}^-$	98	0,17
(i) ClCH ₂ -C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_3 \text{NHCONH}(\text{CH}_2)_2 \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_3 \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{\text{CH}_3}^{\text{CH}_3} \quad 2\text{Cl}^-$	99,6	0,45
(k) ClCH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_3 \text{NHCONH}(\text{CH}_2)_2 \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_3 \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{\text{CH}_3}^{\text{CH}_3} \quad 2\text{Cl}^-$	86	0,21
(l) ClCH ₂ O(CH ₂) ₆ OCH ₂ Cl	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_3 \text{NHCONH}(\text{CH}_2)_2 \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_3 \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{\text{CH}_3}^{\text{CH}_3} \quad 2\text{Cl}^-$	99	0,14

Ejemplo 2

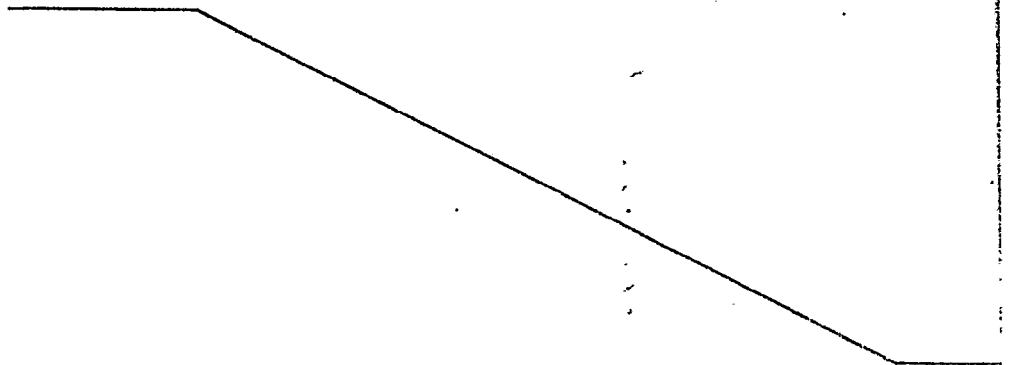
Se repite el Ejemplo 1, a), empleando las proporciones molares siguientes:

	4,4'-bis-(clorometil)- -difenilo / 1,3-bis- -(3-dimetilaminopropil)- -urea:	Contenido de halógeno io- nógeno en % de la teoría	Viscosidad (μ)
5.	1 : 0,97	98,5	1,42
	1 : 0,94	98,2	0,83
10.	1 : 0,90	97,4	0,22

Los polímeros solubles en agua obtenidos tienen las unidades recurrentes de la fórmula (101).

Ejemplo 3

Se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1 cantidades equimolares (0,2 moles cada una) de las diaminas mencionadas en la Tabla 2 y de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo. Se obtienen, con rendimiento cuantitativo (100 % de la teoría), productos de reacción con las unidades recurrentes indicadas en la Tabla 2.

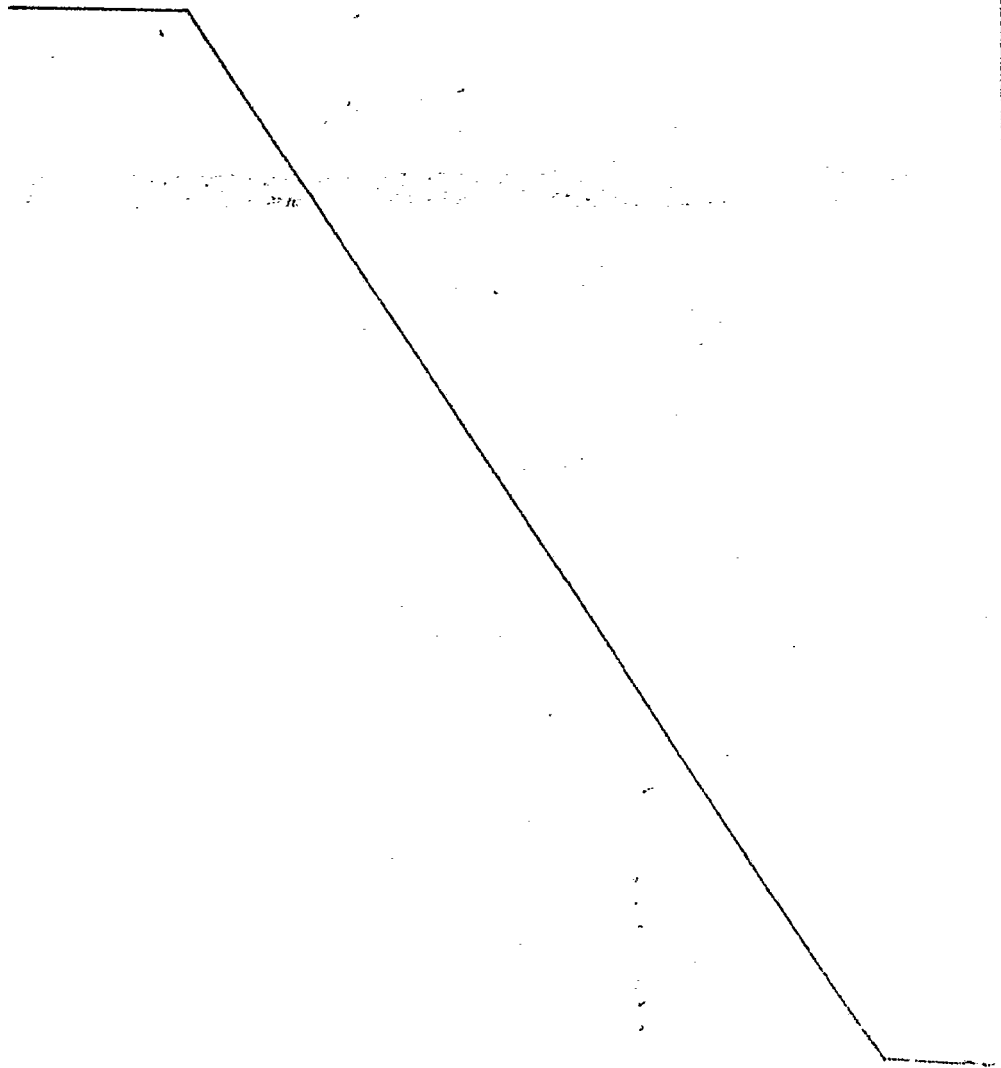


T A B L A 2


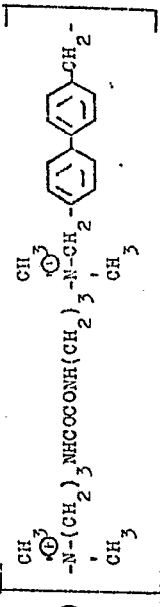
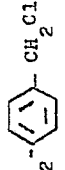
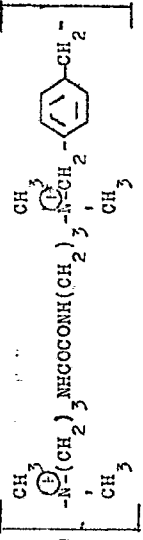
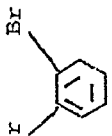
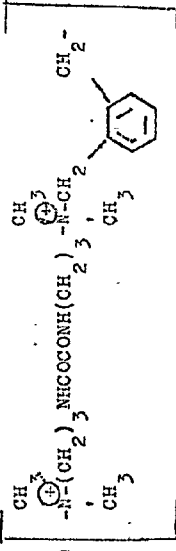

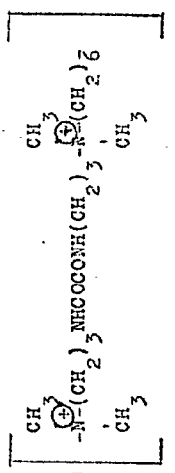

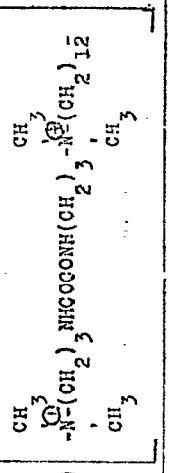
Diamina	Producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula	Contenido de halógeno ionógeno en % de la teoría	Viscosidad (η)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCONHCH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCONHCH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \right]_n \quad \ominus \quad \text{ZnCl}_2$	97,6	0,54
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n \quad \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \right]_m \quad \ominus \quad \text{ZnCl}_2$	96,7	0,20
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} \right]_n \quad \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \right]_m \quad \ominus \quad \text{ZnCl}_2$	97,2	0,34

Ejemplo 4

5. Se hicieron reaccionar como en el Ejemplo 1 cantidades equimolares (0,2 moles cada una) de los dihaluros mencionados en la Tabla 3 y de 1,2-bis-(dimetilaminopropil)-oxalamida (hecha de éster dietílico de ácido oxálico y 1-dimetilamino-3-aminopropano). Se obtienen, con rendimiento cuantitativo (100 % de la teoría), productos de reacción con las unidades recurrentes indicadas en la Tabla 3.



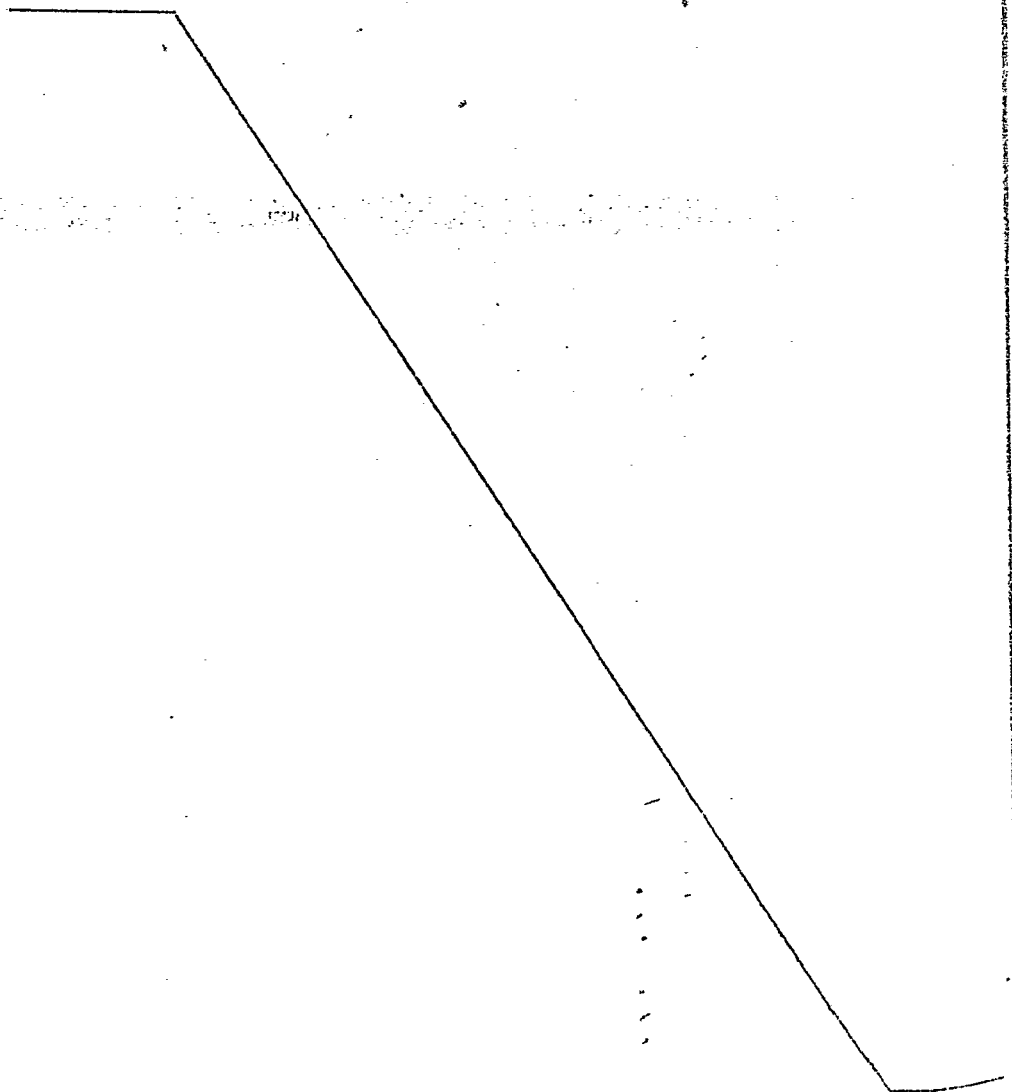
T A B L A 3

Dihaluro	Producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula	Contenido de halógeno ionógeno en % de la teoría	Viscosidad (u)
<p>(a) </p>	<p>(115) </p>	98	1,2
<p>(b) </p>	<p>(116) </p>	98	0,42
<p>(c) </p>	<p>(117) </p>	97,5	0,36
<p>(d) </p>	<p>(118) </p>	97	0,46
<p>(e) </p>	<p>(119) </p>	97	0,55


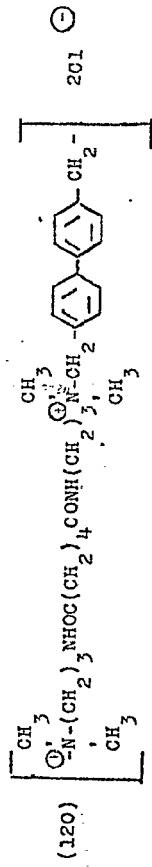
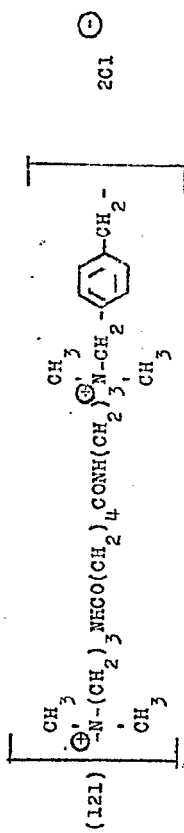
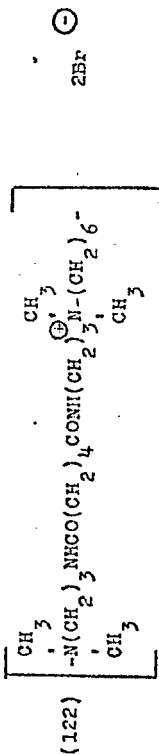
Ejemplo 5

5*

Se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1 cantidades equimolares (0,2 moles cada una) de los dihaluros mencionados en la Tabla 4 y de 1,6-bis-(3-dimetilaminopropil)-adipamida (hecha de éster dietílico de ácido adípico y 1-dimetilamino-3-aminopropano). Se obtienen, con rendimiento cuantitativo (100 % de la teoría), productos de reacción con las unidades recurrentes indicadas en la Tabla 4.

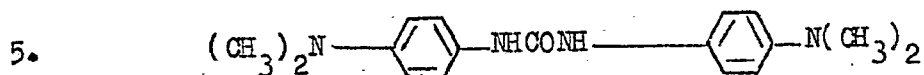


T A B L A 4

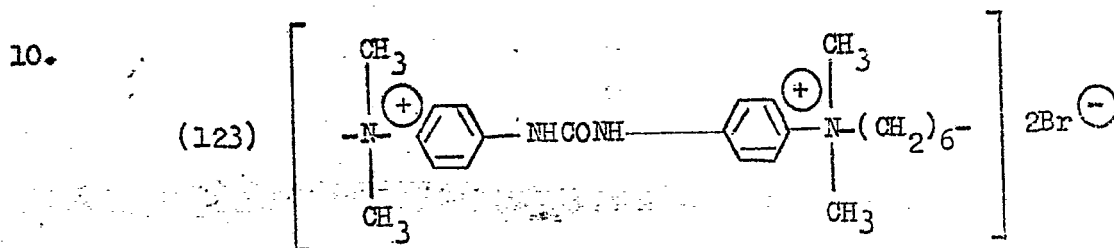
Dihaluro	Producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula	Contenido de halógeno ionógeno en % de la teoría	Viscosidad (η)
	<p>(120) </p> <p>(121) </p> <p>(122) </p>	<p>98</p> <p>100</p> <p>98</p>	<p>0,64</p> <p>0,35</p> <p>0,31</p>

Ejemplo 6

Se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1 cantidades equimolares (0,2 moles cada una) de 1,6-dibromohexano y de la diamina de la fórmula



Se obtiene, con rendimiento cuantitativo (100 % de la teoría), el producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula

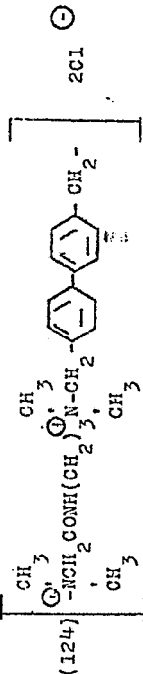
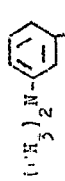
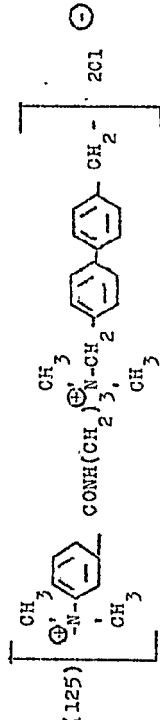

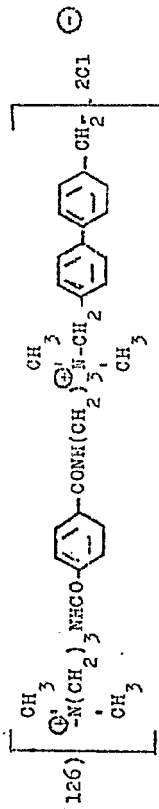
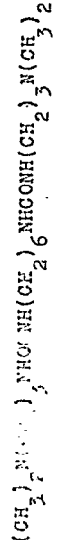
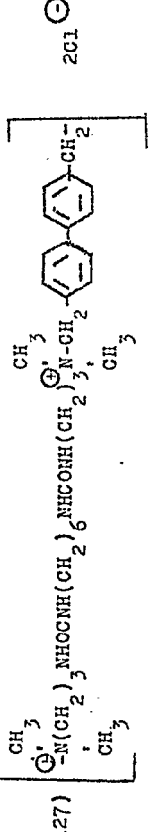


15. La viscosidad inherente (μ) (dl/g) es: 0,18.
El contenido de bromo combinado ionógenamente importa: 97 % (respecto al teórico).

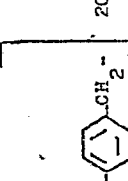
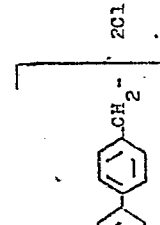
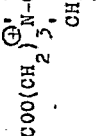
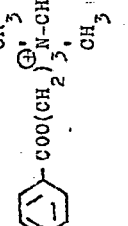
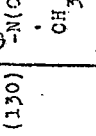
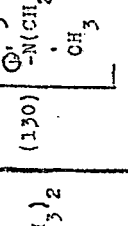
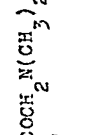
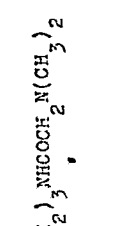
Ejemplo 7

20. Se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1 cantidades equimolares (0,2 moles cada una) de las diaminas mencionadas en la Tabla 5 y de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo. Se obtienen, con rendimiento cuantitativo (100 % de la teoría), productos de reacción con las unidades recurrentes indicadas en el Ejemplo 5.

T A B L A 5

Diamina	Producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula	Contenido de halógeno ionógeno en % de la teoría	Viscosidad (η)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	 <p>(124)</p>	97,5	0,65
 $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	 <p>(125)</p>	97,2	0,12
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	 <p>(126)</p>	98	0,10
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_6\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	 <p>(127)</p>	97	0,39

T A B L A 5 (continuación)

Dihamina	Producto de reacción con unidades recurrentes de la fórmula	Contenido de halógeno ionógeno en % de la teoría	Viscosidad (A)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOOH}$ 	(128) 	97,6	0,20
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{COO}$ 	(129) 	97,3	0,31
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOOH}$ 	(130) 	97,6	0,36
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOOH}$ 	(131) 	98,2	0,32

Ejemplo 8

Se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1, a), mezclas de dihaluros y mezclas de diaminas (cantidades equimolares de los dihaluros y respectivamente de las diaminas). Se obtienen, con rendimiento cuantitativo (100 % de la teoría), productos de reacción de la composición indicada en la Tabla 6.

Dihaluros y respectivamente diaminas que se emplearon:

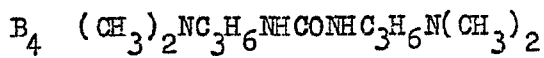
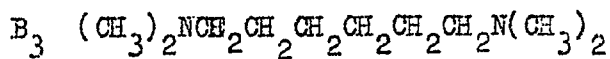
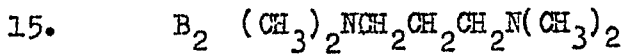
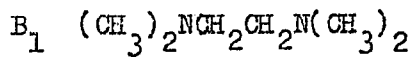
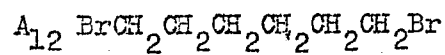
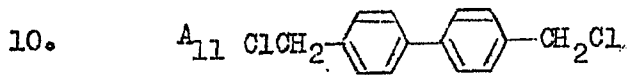


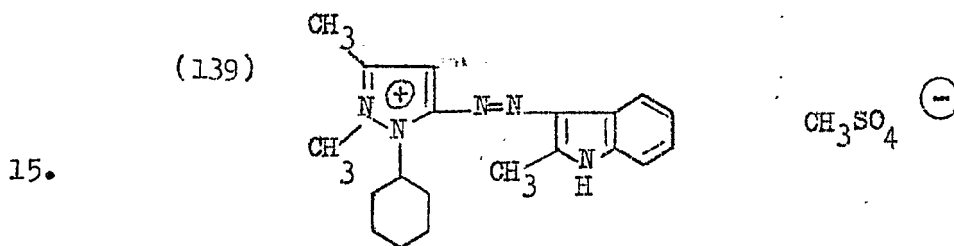
Tabla 6

Productos de reacción cuaternarios poliméricos hechos de (en moles)	Contenido de halóge- no ionóge- no en % de la teo- ria	Visco- sidad (μ)
5.	(132) $(1)A_{11} + (\frac{1}{2})B_1 + (\frac{1}{2})B_4$	97,1 0,27
	(133) $(1)A_{11} + (\frac{1}{2})B_2 + (\frac{1}{2})B_4$	98,3 0,28
	(134) $(1)A_{11} + (\frac{1}{2})B_3 + (\frac{1}{2})B_4$	99,7 0,30
	(135) $(\frac{1}{2})A_{11} + (\frac{1}{2})A_{12} + (1)B_4$	97,9 0,29
	(136) $(\frac{1}{2})A_{11} + (\frac{1}{2})A_{12} + (1)B_5$	98 0,27
10.	(137) $(\frac{1}{2})A_{11} + (\frac{1}{2})A_{12} + (\frac{1}{2})B_4 + (\frac{1}{2})B_2$	99,5 0,28
	(138) $(\frac{1}{2})A_{11} + (\frac{1}{2})A_{12} + (\frac{1}{2})B_5 + (\frac{1}{2})B_2$	98,1 0,17

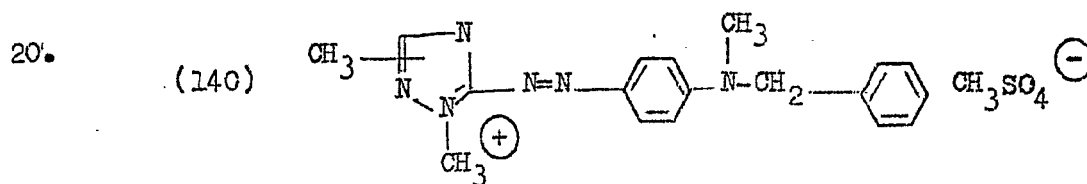
Ejemplo 9

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 del producto de reacción con las unidades recurrentes de la fórmula (101) (agente auxiliar) y que ha sido ajustado a pH 4 con ácido acético al 80 %; mientras tanto se remueve constantemente el tejido. A continuación se añade al baño la mezcla de colorantes constituida por:

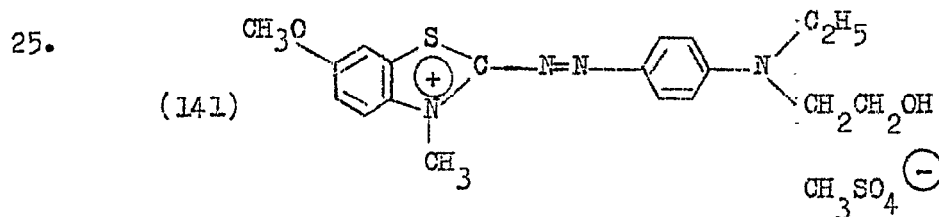
0,007 g del colorante de la fórmula



0,007 g del colorante de la fórmula



y 0,01 g del colorante de la fórmula



mientras se mantiene la temperatura a 98° C. Luego se tiñe a esta temperatura durante 60 minutos, se enfría despacio el baño hasta 60° C y se enjuaga y seca el tejido.

5. Mediante la adición del agente auxiliar (retardador) se logra una estructuración lenta y de matiz equilibrado del color sobre la fibra. No hay ya necesidad del enfriamiento que se acostumbra a realizar después del encogimiento previo.

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

15. Se consiguen resultados igualmente buenos si se utiliza como agente retardador 0,1 g de los demás productos de reacción que se han descrito en los Ejemplos 1 a 8.

Ejemplo 10

20. Se impregna un tejido de poliéster con un baño que contiene 15 g/litro de la sal de amonio cuaternaria polimérica con las unidades recurrentes de la fórmula (101), se le exprime luego hasta una retención del 110 % del peso y se seca a 80° C durante 30 minutos. A continuación se termofija el tejido a 170° C durante 30 segundos.

25. Midiendo la resistencia superficial del tejido, se obtuvieron los valores siguientes:

Poliéster no tratado: 4×10^{13} ohmios
Poliéster tratado: 1×10^9 ohmios

Ejemplo 11

5. En una pila de sedimentación de una instalación clarificadora se mezclan a la entrada con una solución del agente auxiliar conforme al Ejemplo 1, a), las aguas residuales industriales, que contienen alrededor de 100 ppm de una mezcla de colorantes reactivos y colorantes ácidos, procediendo de modo que
10. en total se introduzcan 100 ppm del agente auxiliar en la solución. Se produce una precipitación espontánea del colorante. Al cabo de 30 minutos ya se puede separar por filtración el colorante precipitado y las aguas residuales restantes (filtrado) pueden dirigirse,
15. completamente decoloradas, hacia las cloacas.

Sin embargo, normalmente no hay necesidad de filtrar, sino que se dejan sedimentar las precipitaciones.

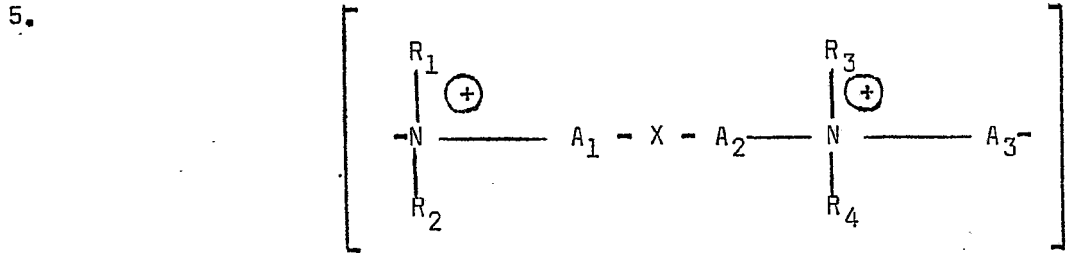
20. En el caso aquí expuesto, el colorante precipitado se sedimenta en el fondo en unas 5 a 6 horas y el agua sobrenadante, completamente decolorada, puede ser bombeada hacia las cloacas.

—•—
N O T A

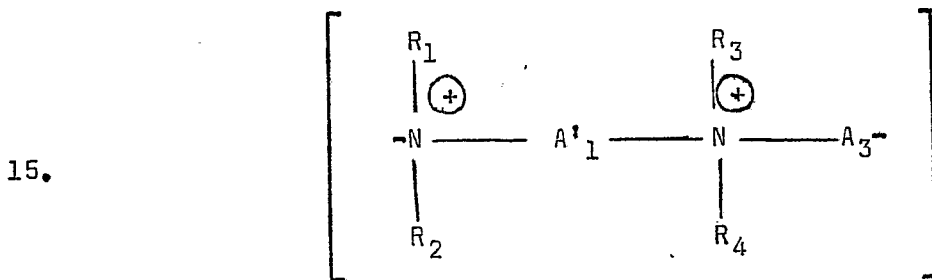
25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de sales de amonio cuaternarias poliméricas, que contienen unidades de la fórmula general



10. eventualmente combinadas con unidades catiónicas de la fórmula



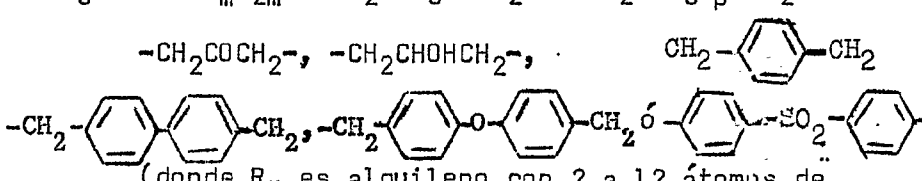
donde

R_1, R_2, R_3 y R_4

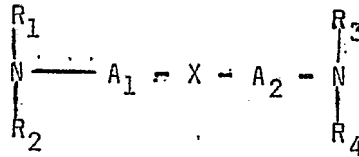
20. son iguales o distintos entre sí y significan, eventualmente substituidos, alquilo, cicloalquilo o alquenilo con 20 átomos de carbono a lo sumo, arilo o aralquilo; o bien (R_1 y R_2) y/o (R_3 y R_4) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclicos, eventualmente substituido, con

25. 5 ó 6 eslabones,

A_1 y A_2 son $-C_nH_{2n}-$ (donde n importa 1 a 12, la suma de n en A_1 y A_2 importa a lo menos 3 y para

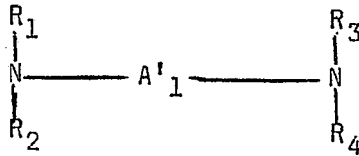
- $n = 1$ el enlace con el miembro puente X no acontece por medio de un átomo de nitrógeno ni de oxígeno) o fenileno, eventualmente substituído con halógeno, hidroxilo, alquilo, haloalquilo o alcoxilo, y A_1 y A_2 son iguales o diferentes entre sí,
5. A_1^1 es $-C_nH_{2n}$ (donde n es 2 a 12),
 A_3 es $-C_mH_{2m}$, $-CH_2O-R_5-OCH_2-$, $-CH_2(OR_6)_pCH_2-$,
 $-CH_2COCH_2-$, $-CH_2CHOHCH_2-$, $CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$
10. 
 (donde R_5 es alquileo con 2 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente substituído con halógeno; R_6 es $-CH_2CH_2-$,
 $-CH_2CH-$ o $-(CH_2)_4-$; m es 2 a 12; y p es 2 a 15) y
15. X es un miembro puente divalente de las fórmulas
 $-NHCONH-$, $-NHCOX_1CONH-$, $-CONH-$, $-OCONH-$,
 $-COO$), $-COX_2CO-$, $-O\overset{O}{\parallel}C-X_3-\overset{O}{\parallel}CO-$ o $-O\overset{O}{\parallel}C-NH-X_4-NH-\overset{O}{\parallel}CO-$
 (donde X_1 es el enlace directo, alquileo, alqueni-
 leno, arileno, diaminoalquileo, alqueni-
 leno, arileno, diaminoalquileo, diaminoarile-
 no, dioxialquileo, polioxialquileo o dioxia-
 rileno; X_2 es diaminoalquileo, dioxialquileo,
 polioxialquileo o ditioalquileo; X_3 es arile-
 no; y X_4 es alquileo o arileno),
20. X es un miembro puente divalente de las fórmulas
 $-NHCONH-$, $-NHCOX_1CONH-$, $-CONH-$, $-OCONH-$,
 $-COO$), $-COX_2CO-$, $-O\overset{O}{\parallel}C-X_3-\overset{O}{\parallel}CO-$ o $-O\overset{O}{\parallel}C-NH-X_4-NH-\overset{O}{\parallel}CO-$
 (donde X_1 es el enlace directo, alquileo, alqueni-
 leno, arileno, diaminoalquileo, alqueni-
 leno, arileno, diaminoalquileo, diaminoarile-
 no, dioxialquileo, polioxialquileo o dioxia-
 rileno; X_2 es diaminoalquileo, dioxialquileo,
 polioxialquileo o ditioalquileo; X_3 es arile-
 no; y X_4 es alquileo o arileno),
25. X es un miembro puente divalente de las fórmulas
 $-NHCONH-$, $-NHCOX_1CONH-$, $-CONH-$, $-OCONH-$,
 $-COO$), $-COX_2CO-$, $-O\overset{O}{\parallel}C-X_3-\overset{O}{\parallel}CO-$ o $-O\overset{O}{\parallel}C-NH-X_4-NH-\overset{O}{\parallel}CO-$
 (donde X_1 es el enlace directo, alquileo, alqueni-
 leno, arileno, diaminoalquileo, alqueni-
 leno, arileno, diaminoalquileo, diaminoarile-
 no, dioxialquileo, polioxialquileo o dioxia-
 rileno; X_2 es diaminoalquileo, dioxialquileo,
 polioxialquileo o ditioalquileo; X_3 es arile-
 no; y X_4 es alquileo o arileno),

caracterizado por hacerse reaccionar diaminas de la fórmula general



eventualmente, en mezcla con diaminas de la fórmula general

5.



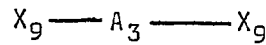
donde

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, A_2, A'_1$ y X

10.

tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

con dihaluros, eventualmente mezclas de dihaluros de la fórmula general



15.

donde

X_9 es halógeno y

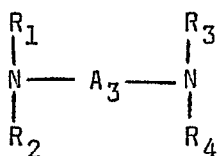
A_3 tiene el mismo significado que antes.

20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización preferente, X en el componente diaminas es $-NHCONH-$, $-NHCOX_1CONH-$, $-CONH-$, $-COO-$ o $-COX_2CO-$, X_1 es alquileo, alquenileno, arileno, diaminoalquileo, diaminoarileno, dioxialquileo, polioxialquileo o dioxiarileno y X_2 es diaminoalquileo, dioxialquileo, polioxialquileo o ditioalquileo.

25.

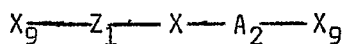
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, opcionalmente el proceso se lleva a cabo haciendo reaccionar diaminas de la fórmula



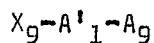
en la que

5. R_1, R_2, R_3, R_4 y A_3 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

con dihaluros de la fórmula



10. eventualmente en mezcla con dihaluros de la fórmula



donde

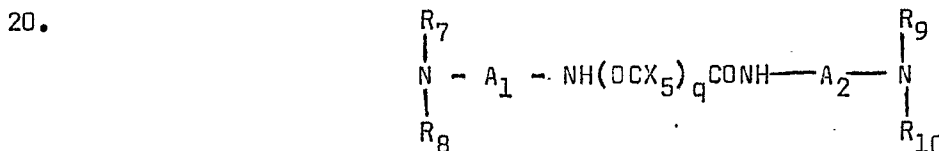
X_g es halógeno y

A_1, A_2, A'_1 y X

15. tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

4. Procedimiento según la reivindicación 2,

caracterizado en que más selectivamente las citadas diaminas componentes de la reacción corresponden a la fórmula



en la que

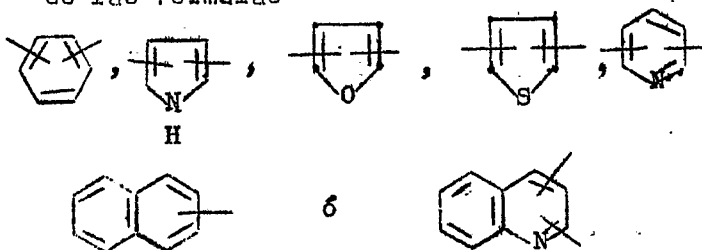
R_7, R_8, R_9 y R_{10}

25. son iguales o diferentes entre sí y significan cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, y alquilcarbonilalquilo con 1 a 10 átomos

- de carbono; arilcarbonilalquilo, alquil-sulfonilalquilo y arilsulfonilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica en cada uno de ellos; ácido alquilcarboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, carboalcoxialquilo y di-(carboalcoxi)-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica y alquímica en cada uno de ellos; carbonamidoalquilo con 1 a 10 átomos de carbono en la porción alquímica y eventualmente N-sustituído con alquilo inferior o arilo; o fenilo o bencilo, eventualmente substituídos con hidroxilo, ciano, halógeno y carboxilo;
5. alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono; alcoxialquilo, carboalcoxialquilo, di-(carboalcoxi)-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y alcoxílica en cada uno de ellos; 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 (R₇ y R₈) y/o (R₉ y R₁₀) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico con 5 ó 6 eslabones, eventualmente substituído,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

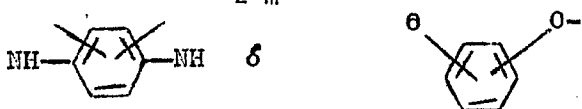
X_5 es $-C_rH_{2r}-$ (donde r es un número entero por valor de 1 a 12), $-(CH=CH)_s-$ (donde s es 1 ó 2), $-C(CH_3)=CH-$, $CH_2=C(CH_2)-$, un radical de las fórmulas

5.



10.

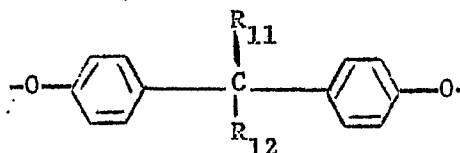
(dando los anillos aromáticos pueden estar substituídos con halógeno, alquilo y/o alcoxilo, $-NH(CH_2)_mNH-$ (donde m es 2 a 12),



15.

(donde el anillo fenilénico puede estar substituído con halógeno, alquilo y/o alcoxilo),

20.



(donde R_{11} y R_{12} son hidrógeno o metilo), $-OR_5O-$ o $-(OR_6)_pO-$ (donde R_5 , R_6 , p , A_1 y A_2 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1 y q es 0 ó 1).

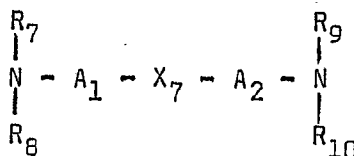
25.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que más especialmente X_3 es el enlace directo y q es igual a 1.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque particularmente se hace reaccionar

tienen el mismo significado que en la reivindicación 4.

5. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que también selectivamente las citadas diaminas componentes de la reacción corresponden a la fórmula



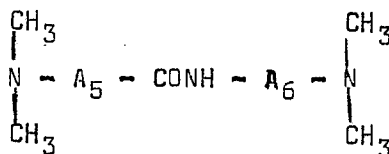
en la que

10. X_7 es $-CONH-$, $-OCONH-$ o $-COO-$ y

A_1 , A_2 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10}

tienen el mismo significado que en la reivindicación 4.

15. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque particularmente se hace reaccionar diaminas de la fórmula



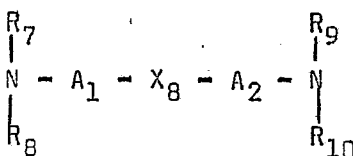
20. en la que

A_5 es alquileno con 1 a 4 átomos de carbono o fenileno y

es alquileno con 2 a 6 átomos de carbono o fenileno,

25. con 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo.

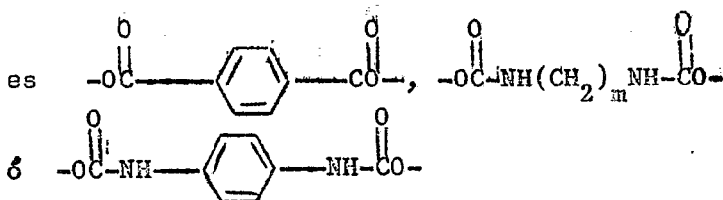
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que también selectivamente las citadas diaminas componentes de la reacción corresponden a la fórmula



en la que

5.

X₈



m es 2 a 12 y

R₇, R₈, R₉ y R₁₀

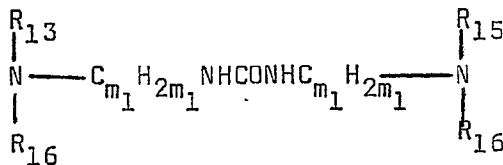
10.

tienen el mismo significado que en la reivindicación 4.

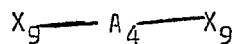
11. Procedimiento según la reivindicación

10, caracterizado porque particularmente se hace reaccionar diaminas de la fórmula

15.



con dihaluros de la fórmula




20.

donde

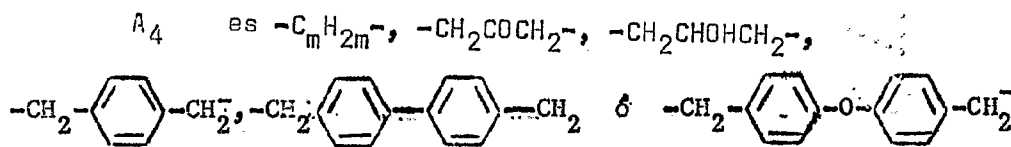
R₁₃, R₁₄, R₁₅ y R₁₆

son iguales o diferentes entre sí y significan alquilo, hidroxialquilo, alcoxi-alquilo, alquiltioalquilo y cianoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, ciclopentilo, ciclohexilo, CH₃COCH₂-, H₂NCOCH₂-,

25.

 NHCOCH₂; o fenilo o bencilo, eventualmente substituídos con hidroxilo, ciano,

5. flúor, cloro, bromo, alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio con 1 ó 2 átomos de carbono, alcoxialquilo, carboalcoxialquilo y di-(carboalcoxialquilo) con 1 ó 2 átomos de carbono en la porción alquílica y alcoxilíca en cada uno de ellos, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, carbonamidoalquilo con 1 ó 2 átomos de carbono en la porción alquílica y eventualmente N-sustituído con alquilo inferior; o bien (R_{13} y R_{14}) y/o (R_{15} y R_{16}) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico de las fórmulas



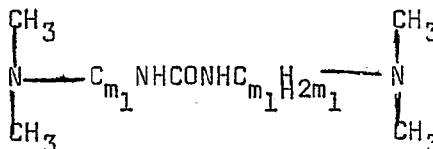
20. m es 2 a 12,
 m_1 es 2 a 6 y
 X_9 es halógeno.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado en que de un modo especial los substituyentes R_{13} , R_{14} , R_{15} y R_{16} en los componentes de reacción son iguales o diferentes y significan alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien (R_{13} y R_{14}) y (R_{15} y R_{16}) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo piperidínico, mientras que A_4 , m y m_1 tienen el mismo significado que en la reivindi-
- 25.

cación 11.

13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado en que de un modo especial las citadas diaminas reactivas corresponden a la fórmula

5.



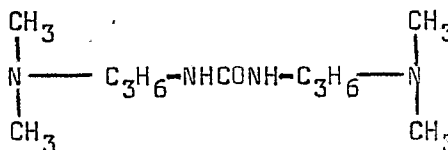
en la que

m_1 es 2 a 6.

10.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque preferentemente se hace reaccionar la diamina de la fórmula

15.

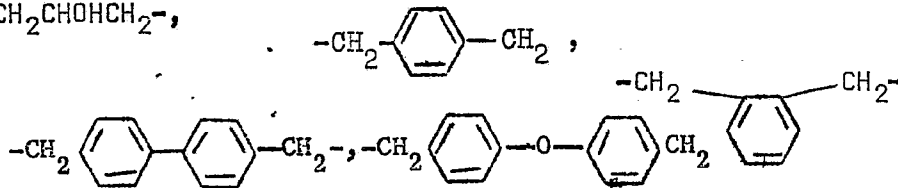


con el dihaluro 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo.

20.

15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que también selectivamente en el componente diaminas de la reacción R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son iguales o diferentes entre sí y significan metilo o etilo o bien (R_1 y R_2) y (R_3 y R_4) junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo piperidínico; A_1 y A_2 son $-(\text{CH}_2)_{n_1}$ (donde n_1 es 1 a 3 y la suma de n_1 en A_1 y A_2 importa a lo menos 3) o fonileno; A_3 es $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-$, $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{n_2}\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$, $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2-$,

25.



m es 2 a 12, n_2 es 2 a 6 y X es un miembro puente divalente de

La fórmula -NHCONH- , $\text{-NHCOX}_1\text{CONH-}$, -CONH- , $\text{-COX}_2\text{CO-}$,

$\text{-O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{X}_3 \text{CO-}$ o $\text{-O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{NHX}_4 \text{NH} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{CO-}$ (donde X_1 es el enlace directo, al-

quileno con 1 a 6 átomos de carbono, fenileno, diaminoalqui-

leno con 1 a 6 átomos de carbono o diaminofenileno, pudiendo

5. eventualmente estar substituído con metilo el anillo fenílico;

X_2 es $\text{-NH(CH}_2\text{)}_{n_2}\text{NH-}$, X_3 es fenileno y X_4 es alquileo con 2 a 6 átomos de carbono o fenileno).

16. Procedimiento según una de las reivindi-
caciones 1 a 15, caracterizado por efectuarse la reacción a
10. temperaturas altas y en un disolvente.

17. Procedimiento según la reivindicación
16, caracterizado en que la reacción se efectúa preferentemen-
te a temperaturas de 20 a 150°C.

18. Procedimiento según la reivindicación
15. 16, caracterizado en que la reacción se efectúa preferentemen-
te en metanol o acetona.

19. Procedimiento según la reivindicación 16,
caracterizado en que la reacción se efectúa opcionalmente en
agua o en mezclas de agua y alcohol como disolvente.

20. Procedimiento para la preparación de
sales de amonio cuaternarias poliméricas.

Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 62 páginas foliadas y
escritas a máquina por una sola de sus caras.

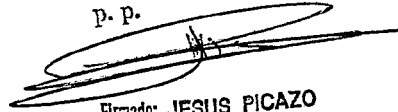
471156

Madrid, a 9 Junio 1978

P.a.

JAIME ISERN

P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Jesus Picazo', written over a horizontal line.

Firmado: JESUS PICAZO