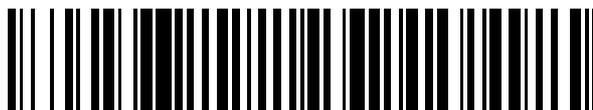


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 453**

51 Int. Cl.:

C08G 12/06 (2006.01)

C08G 73/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2009 PCT/EP2009/066781**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010 WO10072571**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009 E 09768066 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2379612**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos iónicos poliméricos de imidazolio**

30 Prioridad:

22.12.2008 EP 08172490

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.03.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SIEMER, MICHAEL;
KOLTZENBURG, SEBASTIAN y
KLEIN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 702 453 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

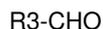
Procedimiento para la preparación de compuestos iónicos poliméricos de imidazolio

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos poliméricos iónicos que contienen grupos imidazolio (brevemente, compuestos iónicos poliméricos de imidazolio), que se caracteriza porque reaccionan mutuamente

5

- un compuesto de α dicarbonilo,

- un aldehído de la fórmula II



en la que R3 representa un átomo de H o un radical orgánico con 1 a 20 átomos de C,

10

- por lo menos un compuesto amino con por lo menos dos grupos amino primarios,

- dado el caso un compuesto amino con sólo un grupo amino primario y un

- hidrácido,

en el que los grupos carbonilo del compuesto de α dicarbonilo y del aldehído pueden estar presentes dado el caso también como semiacetal, acetal o semicetal o cetal.

15

Las sales de imidazolio son importantes como líquidos iónicos. Por ello se desarrollaron diferentes procedimientos para la síntesis de sales de imidazolio.

En el documento WO 91/14678 se describe un procedimiento de una etapa para la preparación de sales de imidazolio, a partir de un compuesto de α dicarbonilo, un aldehído, una amina y un ácido. El agua es eliminada mediante destilación azeotrópica con tolueno como agente de arrastre.

20

A partir del documento WO 2009/074535 se conoce un desarrollo adicional del procedimiento precedente.

Los compuestos poliméricos de imidazolio y procedimientos para su preparación son ya conocidos. Así, por ejemplo en el documento WO 99/37276 se describen compuestos poliméricos de imidazolio, que son obtenibles mediante reacción de diaminas, en particular compuestos con dos grupos imidazol, con compuestos de dibromo. Los polímeros catiónicos de imidazolio obtenidos tienen como ion contrario aniones bromuro. Los aniones halogenuro son indeseados para muchas aplicaciones, puesto que actúan de modo corrosivo. Son usados en composiciones cosméticas. Los compuestos correspondientes y su uso como catalizadores de transferencia de fase son conocidos también a partir de Journal of Fluorine Chemistry 128 (2007), páginas 608 a 611. A partir del documento WO 2008/110007 se conocen compuestos poliméricos de imidazolio, que se obtiene mediante reacción de derivados de imidazol con compuestos de dibromo y dado el caso también compuestos de monobromo. El documento JP 2004 333566 describe compuestos poliméricos de imidazolio con un promedio ponderado de peso molecular de 2.000 a 50.000 g/mol.

25

30

En European Polymer Journal 44 (2008) 392-407 se describe también otro procedimiento. Reaccionan diglicidiléter e imidazol hasta compuestos poliméricos de imidazolio con grupos hidroxilo en la cadena principal de polímero. Estos son esterificados con ácido acrílico, de modo que el polímero obtenido puede entrecruzarse por radicales. El polímero entrecruzado obtenido es adecuado por ejemplo para la cromatografía de iones u otros procedimientos de separación.

35

A partir del documento JP 2004217565 y de Hiedo Toda, Kunio Kihara, Munehiro Hashimoto y Susumu Mizogami, Journal of Pharmaceutical Sciences, vol.77, nr. 6, junio de 1988 se conoce la reacción de derivados de imidazol con epiclorhidrina hasta compuestos poliméricos de imidazolio, y su uso como resina de intercambio iónico. En la reacción con epiclorhidrina u otros compuestos de epoxi se obtienen obligatoriamente compuestos que tienen un grupo hidroxilo en posición β respecto al átomo de nitrógeno del anillo de imidazol.

40

Fueron objetivo de la presente invención compuestos alternativos poliméricos de imidazolio y un procedimiento alternativo para la preparación de compuestos poliméricos de imidazolio. El procedimiento debería ser ejecutable de la manera técnicamente más sencilla posible y hacer posible la preparación de compuestos poliméricos de imidazolio, en elevados rendimientos. Los compuestos poliméricos de imidazolio deberían ser tan adecuados como fuera posible para muchas aplicaciones que entran en consideración para tales sistemas iónicos. En particular debería ser utilizables como agentes dispersantes, por ejemplo para pigmentos orgánicos o inorgánicos u otras partículas líquidas o sólidas.

45

De acuerdo con ello, se encontró el procedimiento definido al principio. También se encontraron nuevos compuestos poliméricos iónicos de imidazolio y usos para estos compuestos.

Respecto a los compuestos de partida del procedimiento de acuerdo con la invención

5 De acuerdo con la invención, obligatoriamente reaccionan mutuamente un compuesto de α dicarbonilo, un aldehído de la fórmula II, por lo menos un compuesto amino con por lo menos dos grupos amino primarios y un hidrácido. Los compuestos precedentes se definen por su contenido de grupos funcionales. En el marco de la presente invención, por ejemplo pueden ser idénticos también dos de los compuestos precedentes, cuando por ejemplo un compuesto contiene tanto una función ácido como también por ejemplo dos grupos amino primarios o un grupo aldehído. La reacción es una policondensación. Para una policondensación, la polimerización ocurre con escisión de un compuesto de bajo peso molecular, como agua o alcohol.

En el presente caso se escinde agua. Cuando los grupos carbonilo del compuesto de α dicarbonilo están presentes de modo total o parcial como cetal y/o el grupo aldehído del aldehído como acetal o semiacetal, de modo correspondiente se escinde un alcohol en lugar de agua.

Respecto al compuesto de α dicarbonilo

15 El compuesto de α dicarbonilo es preferiblemente un compuesto de la fórmula I



en la que R1 y R2 representan independientemente uno de otro un átomo de H o un radical orgánico con 1 a 20 átomos de C. Los radicales pueden ser ramificados o no ramificados o contener también grupos funcionales, que aportan por ejemplo a un entrecruzamiento adicional del compuesto polimérico de imidazolio. En particular R1 y R2 son radicales hidrocarburo con el número indicado de átomos de C.

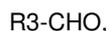
De modo particular preferiblemente es glioxal.

Los grupos carbonilo del compuesto de α dicarbonilo pueden estar presentes también como cetal o semicetal, preferiblemente como semicetal o cetal de un alcohol pequeño, por ejemplo un alanol C1-C10. En este caso, en la reacción de condensación posterior, se escinde el alcohol.

25 Preferiblemente los grupos carbonilo del compuesto de α dicarbonilo no están presentes como semicetal o cetal.

Respecto al aldehído de la fórmula II

El aldehído es un aldehído de la fórmula II



30 en la que R3 representa un átomo de H o un radical orgánico con 1 a 20 átomos de C. De modo particular se prefiere formaldehído; el formaldehído puede ser usado también en forma de compuestos que liberan formaldehído, como paraformaldehído o trioxano.

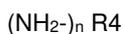
El grupo aldehído del aldehído puede estar presente también como semiacetal o acetal, preferiblemente con semiacetal o acetal de un alcohol pequeño, por ejemplo un alanol C1-C10. En este caso, por reacción de condensación posterior se escinde el alcohol.

35 Preferiblemente el grupo aldehído no está presente como semiacetal o acetal.

Respecto al compuesto amino con por lo menos dos grupos amino primarios.

El compuesto amino es un compuesto con por lo menos dos grupos amino primarios.

El compuesto de amino puede ser representado mediante la fórmula general III



40 en la que n es un número entero mayor o igual a 2 e indica el número de los grupos amino. n puede adoptar valores muy grandes, por ejemplo n puede ser un número entero de 2 a 10000, en particular 2 a 5000. Valores muy altos para n están presentes por ejemplo en el uso de poliaminas como polivinilamina.

Por uso de compuestos con n = 2 (diaminas) surgen en la reacción de acuerdo con la invención, compuestos poliméricos lineales de imidazolio, con aminas con más de dos grupos amino primarios surgen polímeros entrecruzados.

45

En una forma preferida de realización, n representa un número entero de 2 a 6, en particular de 2 a 4. De modo muy particular se prefiere n = 2 (diamina) o n = 3 (triamina). De modo muy particular se prefiere n = 2.

5 R4 representa un radical orgánico n-valente cualquiera. Los radicales orgánicos n-valentes pueden ser el radical de un polímero, por ejemplo una polivinilamina mencionada anteriormente y tiene entonces un peso molecular correspondientemente alto.

El radical orgánico puede contener, aparte de carbono e hidrógeno, heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos, por ejemplo en forma de grupos funcionales como grupos hidroxilo, grupos éter, grupos éster, un grupo amido, heterociclos aromáticos, grupos ceto, grupos aldehído, grupos amino primarios o secundarios, grupos imino, grupos tioéter o grupos halogenuro.

10 Como otros grupos funcionales entran en consideración también grupos iónicos, en particular también grupos aniónicos o grupos que pueden ser transformados en grupos aniónicos como grupos ácido carboxílico o grupos carboxilato, o grupos ácido fosfórico o grupos ácido fosfónico ligados mediante una esterificación. En el caso de tales grupos aniónicos, el compuesto amino actúa simultáneamente por reacción como hidrácido. Puede entonces renunciarse al uso de otro hidrácido; el compuesto polimérico de imidazolio obtenido es en este caso anfótero, es
15 decir contiene cargas positivas y negativas en la misma molécula. Como ejemplo de un compuesto amino con dos grupos amino primarios y un grupo carboxilo se menciona lisina.

El radical orgánico puede ser en particular un radical hidrocarburo, el cual puede estar sustituido o interrumpido por grupos funcionales que contienen heteroátomos.

20 En una forma preferida de realización, el compuesto amino contiene en el mejor de los casos grupos éter, grupos amino secundarios o terciarios y además no contiene otros grupos funcionales. Se mencionan por ejemplo polieteraminas. Por ello R4 representa preferiblemente un radical hidrocarburo puro o un radical hidrocarburo que está sustituido por grupos éter, grupos amino secundarios o grupos amino terciarios. En una forma particular de realización, R4 es un radical hidrocarburo puro y no contiene grupos funcionales. El radical hidrocarburo puede ser alifático o aromático o contener tanto grupos aromáticos como también alifáticos.

25 Entran en consideración compuestos amino, preferiblemente diaminas, en las cuales los grupos amino primarios están unidos a un radical hidrocarburo alifático, preferiblemente con 2 a 50 átomos de C, de modo particular preferiblemente con 3 a 40 átomos de C.

30 Entran en consideración también compuestos amino, preferiblemente diaminas, en las cuales los grupos amino primarios están unidos directamente a un sistema de anillo aromático, por ejemplo un grupo fenileno o naftileno o compuestos amino, en los cuales los grupos amino primarios están unidos a grupos alifáticos como sustituyentes alquilo de un sistema de anillo aromático.

Como diaminas se mencionan en particular alquilendiaminas C2 a C20, como 1,4 butilendiamina o 1,6 hexilendiamina.

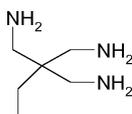
Como triaminas están por ejemplo compuestos aromáticos de la fórmula IV

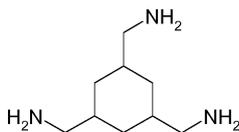


en la que R5, R6 y R7 representan independientemente uno de otro un grupo alquileo C1 a C10, de modo particular preferiblemente un grupo alquileo C2 a C6.

En el caso más simple, los radicales R5, R6 y R7 tiene el mismo significado; como ejemplo se menciona triaminoetilamina (R5=R6=R7= etileno)

40 Se mencionan también compuestos con las siguientes estructuras:





En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en particular también mezclas de compuestos amino. De esta forma se obtienen compuestos poliméricos de imidazolio, que contienen entre los anillos imidazol diferentes grupos de moléculas. Mediante el uso de tales mezclas pueden ajustarse de manera focalizada propiedades deseadas como temperatura de transición vítrea o también elasticidad y dureza. Así mismo, pueden ajustarse de manera focalizada también la solubilidad en solventes como agua o solventes orgánicos, la tendencia a la formación de estructuras supra moleculares así como la afinidad a otras moléculas o superficies, respecto a las exigencias del uso pretendido.

Como mezclas de compuestos de amina entran en consideración por ejemplo mezclas de diferentes compuestos amino alifáticos o mezclas de diferentes compuestos amino aromáticos, pero también mezclas de compuestos amino alifáticos y aromáticos. Los compuestos amino en las mezclas pueden ser también compuestos amino con diferente número de grupos amino primarios. En el procedimiento de acuerdo con la invención, partiendo de diaminas se obtienen polímeros lineales. En el uso de compuestos amino con tres o más grupos amino primarios surgen estructuras entrecruzadas y/o ramificadas. Mediante el uso de diaminas en mezcla con compuestos amino con más de dos grupos amino primarios, por ejemplo triaminas, puede ajustarse el grado deseado de entrecruzamiento o de ramificación, mediante la fracción de triaminas.

Como compuestos amino pueden usarse también compuestos amino con un grupo hidroxilo en posición β respecto a uno de los grupos amino primarios. En este caso, de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse también compuestos poliméricos de imidazolio, como ya eran obtenibles a partir del estado de la técnica, mediante reacción de derivados de imidazol con epiclohidrina u otros compuestos epoxi (véase arriba). Sin embargo, en el marco de esta invención el uso de tales compuestos no es obligatoriamente necesario, de modo que puede ser evitado.

En una forma preferida de realización, el compuesto amino tiene un peso molecular inferior a 10000 g/mol, de modo particular preferiblemente inferior a 5000 g/mol, de modo muy particular preferiblemente inferior a 1000 g/mol, en particular inferior a 500 g/mol.

Como diaminas y triaminas entran en consideración en particular compuestos con un peso molar de 60 a 500 o de 60 a 250 g/mol.

Respecto a otras sustancias de partida

Para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse otros compuestos, por ejemplo para introducir en el polímero grupos terminales especiales o mediante otros grupos funcionales inducir un entrecruzamiento adicional, ajustar propiedades definidas o hacer posibles otras reacciones posteriores en el polímero que surge (reacciones de análogos de polímero).

De este modo, en caso de desearse, pueden usarse por ejemplo compuestos con sólo un grupo amino primario, para influir en el peso molecular de los compuestos poliméricos de imidazolio. El compuesto con sólo un grupo amino primario conduce a una terminación de cadena y forma entonces el grupo terminal de la cadena de polímero en cuestión. Cuanto más alta es la fracción de compuestos con sólo un grupo amino primario, tanto menor es el peso molar. Referido a 100 mol de compuesto amino con por lo menos dos grupos amino primarios, en una forma preferida de realización pueden usarse por ejemplo 0 a 10 mol de compuestos con sólo un grupo amino primario.

Respecto al hidrácido

El hidrácido obligatoriamente usado puede ser representado mediante la fórmula $Y^{m-} (H^+)_m$, en la que m representa un número entero positivo. Puede ser también un hidrácido polimérico, por ejemplo ácido poliacrílico; en este caso, m puede adoptar valores muy altos. Como tales hidrácidos poliméricos se mencionan por ejemplo ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, o un copolímero del ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico o el ácido itacónico con cualquier otro monómero, por ejemplo con (met)acrilatos, ésteres de vinilo, o monómeros aromáticos, como estireno, u otro polímero con una multiplicidad de grupos carboxilo.

En una forma preferida de realización m representa un número entero de 1 a 4. De modo particular preferiblemente m representa 1 o 2. en una forma particular de realización, m representa 1.

El anión Y^{m-} del hidrácido forma un ion contrario a los cationes imidazolio del compuesto polimérico de imidazolio.

El anión del hidrácido es elegido por ejemplo de entre:

ES 2 702 453 T3

El grupo de los halogenuros y aniones que contienen halógeno de las fórmulas:

F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, Al₃Cl₁₀⁻, AlBr₄⁻, FeCl₄⁻, BCl₄⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, ZnCl₃⁻, SnCl₃⁻, CuCl₂⁻ ;

otros aniones de hidrácido conocidos como

CN⁻, SCN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, N(CN)⁻ ;

5 el grupo de los sulfatos, sulfatos y sulfatos de las fórmulas generales:

SO₄²⁻, HSO₄⁻, SO₃²⁻, HSO₃⁻, R^aOSO₃⁻, R^aSO₃⁻;

el grupo de los carbonatos y ésteres de ácido carbónico de las fórmulas generales:

HCO₃⁻, CO₃²⁻, R^aCO₃⁻;

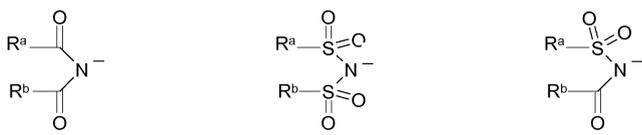
el grupo de los silicatos y ésteres de ácido silícico de las fórmulas generales:

10 SiO₄⁴⁻, HSiO₄³⁻, H₂SiO₄²⁻, H₃SiO₄⁻, R^aSiO₄³⁻, R^aR^bSiO₄²⁻, R^aR^bR^cSiO₄⁻, HR^aSiO₄²⁻, H₂R^aSiO₄⁻, HR^aR^bSiO₄⁻;

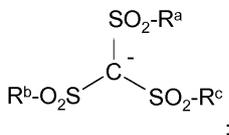
el grupo de las sales de alquil- o arilsilano de las fórmulas generales:

R^aSiO₃³⁻, R^aR^bSiO₂²⁻, R_aR_bR_cSiO⁻, R^aR^bR^cSiO₃⁻, R^aR^bR^cSiO₂⁻, R_aR_bSiO₃²⁻;

el grupo de las carboximidias, bis(sulfonil)imidias y sulfonilimidias de las fórmulas generales:



15 el grupo de los metiuros de la fórmula general:



el grupo de los alcóxidos y arilóxidos de la fórmula general:

R^aO⁻;

el grupo de los halometalatos de la fórmula general

20 [M_rHal_t]^{s-},

en la que M representa un metal y Hal representa flúor, cloro, bromo o yodo, r y t son números enteros positivos e indican la estequiometría del complejo y s es un número entero positivo e indica la carga del complejo;

el grupo de los sulfuros, hidrogenosulfuros, polisulfuros, hidrogenopolisulfuros y tiolatos de las fórmulas generales:

S²⁻, HS⁻, [S_v]²⁻, [HS_v]⁻, [R^aS]⁻,

25 en las que v es un número entero positivo de 2 a 10;

el grupo de los iones metálicos complejos como Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, MnO₄⁻, Fe(CO)₄⁻

El anión del hidrácido es elegido preferiblemente de entre el grupo de los

fosfatos de las fórmulas generales:

PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, R^aPO₄²⁻, HR^aPO₄⁻, R^aR^bPO₄⁻;

30 el grupo de los fosfonatos y fosfinatos de las fórmulas generales:

R^aHPO₃⁻, R^aR^bPO₂⁻, R^aR^bPO₃⁻;

el grupo de los fosfitos de las fórmulas generales:

PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , H_2PO_3^- , $\text{R}^a\text{PO}_3^{2-}$, R^aHPO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$;

el grupo de los fosfonitos y fosfinitos de las fórmulas generales:

$\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$, R^aHPO_2^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}^-$, R^aHPO^- ;

el grupo de los carboxilatos de las fórmulas generales:

5 R^aCOO^- ; $\text{R}^e(-\text{COO}-)_f$

el grupo de los boratos de las fórmulas generales:

BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , H_2BO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}_3^-$, R^aHBO_3^- , $\text{R}^a\text{BO}_3^{2-}$, $\text{B}(\text{OR}^a)(\text{OR}^b)(\text{OR}^c)(\text{OR}^d)^-$, $\text{B}(\text{HSO}_4^-)$, $\text{B}(\text{R}^a\text{SO}_4^-)$;

el grupo de los boronatos de las fórmulas generales:

$\text{R}^a\text{BO}_2^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}^-$; y

10 el grupo de los hidrocarburos halogenados

CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-$, CF_3CO_2^- , $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$;

En las fórmulas precedentes, R^a , R^b , R^c y R^d significan independientemente uno de otro en cada caso hidrocarburo no acídico, alquilo C_1 - C_{30} y sus componentes sustituidos por arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo, formilo, -O-, -CO-, -CO-O- o -CO-N<, como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propil(isobutilo), 2-metil-2-propil (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, henicosisilo, docosisilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, triacontilo, fenilmetil (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo, 3-ciclohexilpropilo, metoxi, etoxi, formilo, acetilo o $\text{C}_q\text{F}_{2(q-a)+(1-b)}\text{H}_{2a+b}$ con $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ y $b = 0$ o 1 (por ejemplo CF_3 , C_2F_5 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_{(q-2)}\text{F}_{2(q-2)+1}$, C_6F_{13} , C_8F_{17} , $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$);

25 cicloalquilo C_3 - C_{12} y sus componentes sustituidos con arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, como por ejemplo ciclopentilo, 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo, 4-metil-1-ciclohexilo o $\text{C}_q\text{F}_{2(q-a)-(1-b)}\text{H}_{2a-b}$ con $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ y $b = 0$ o 1 ;

30 alqueno C_2 - C_{30} y sus componentes sustituidos con arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, como por ejemplo 2-propenilo, 3-butenilo, cis-2-butenilo, trans-2-butenilo o $\text{C}_q\text{F}_{2(q-a)-(1-b)}\text{H}_{2a-b}$ con $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ y $b = 0$ o 1 ;

cicloalqueno C_3 - C_{12} y sus componentes sustituidos con arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, como por ejemplo 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo o $\text{C}_q\text{F}_{2(q-a)-3(1-b)}\text{H}_{2a-3b}$ con $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ y $b = 0$ o 1 ;

35 arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono y sus componentes sustituidos con alquilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, como por ejemplo fenilo, 2-metil-fenil (2-toluido), 3-metil-fenil (3-toluido), 4-metil-fenilo, 2-etil-fenilo, 3-etil-fenilo, 4-etil-fenilo, 2,3-dimetil-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,5-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 3,4-dimetil-fenilo, 3,5-dimetil-fenilo, 4-fenil-fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo o $\text{C}_6\text{F}_{(5-a)}\text{H}_a$ con $0 \leq a \leq 5$; o

40 dos radicales un anillo saturado, insaturado o aromático, dado el caso sustituidos por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos.

De modo particular preferiblemente R^a , R^b , R^c y R^d significan independientemente uno de otro en cada caso hidrógeno y de modo particular preferiblemente en cada caso un grupo alquilo C_1 a C_{10} , preferiblemente C_1 a C_4 .

45 R^e (véase la fórmula arriba para los ácidos carboxílicos polivalentes) representa un radical orgánico, al cual están unidos los varios grupos ácido carboxílico. De modo correspondiente, f representa un número entero de por lo menos 2. Tales ácidos carboxílicos polivalentes pueden ser por ejemplo ácido maleico o ácido itacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico; entran en consideración también compuestos poliméricos, como son

obtenibles por ejemplo mediante polimerización por radicales de compuestos con insaturación etilénica, usando monómeros con uno o dos grupos ácido carboxílico, como ácido (met)-acrílico.

5 El anión de un hidrácido es preferiblemente el anión de un hidrácido con un valor pKa de por lo menos 1, en particular de por lo menos 2, en una forma de realización muy particular de por lo menos 4 (medido a 25°C, 1 bar en agua o dimetilsulfóxido).

10 El valor pKa es el logaritmo decimal negativo de la constante de acidez, KS. El valor pKa es medido al respecto a 25°C, 1 bar, opcionalmente en agua o dimetilsulfóxido como solvente; por ello, de acuerdo con la invención es suficiente cuando un anión tiene, sea en agua o en dimetilsulfóxido el valor pKa correspondiente. En particular se usa entonces el dimetilsulfóxido, cuando el anión no es bien soluble en agua. Respecto a ambos solventes, en la literatura se encuentran datos en trabajos básicos.

Por ello, preferiblemente el hidrácido no es un hidrácido de halógenos, los cuales tienen un pKa inferior a 1, en particular no son HCl ni HBr y el anión correspondiente no es cloruro o bromuro.

De modo particular se prefieren ácidos carboxílicos es decir hidrácidos de los carboxilatos anteriores de las fórmulas generales:



Como tales ácidos carboxílicos o carboxilatos se mencionan en particular compuestos orgánicos con 1 a 20 átomos de C, que contienen uno o dos, preferiblemente un grupo carboxilato.

20 Al respecto, pueden ser tanto compuestos alifáticos, como también aromáticos, en los que bajo los compuestos aromáticos se entienden aquellos que contienen grupos aromáticos. De modo particular preferiblemente son compuestos alifáticos o aromáticos, que aparte de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato no contienen otros heteroátomos o en el mejor de los casos contienen aun uno o dos grupos hidroxilo, grupos carbonilo o grupos éter. De modo muy particular se prefieren compuestos alifáticos o aromáticos, que aparte de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato no contienen otros heteroátomos.

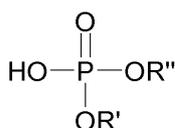
25 Como compuestos con dos grupos carboxilato se mencionan por ejemplo los aniones de ácido ftálico, der ácido isoftálico, de los ácidos dicarboxílicos C2 a C6, por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico.

30 Como compuestos con un grupo carboxilato se citan los aniones de ácidos carboxílicos C1 a C20 aromáticos, alifáticos, saturados o insaturados, en particular ácidos alcanocarboxílicos, ácidos alquenocarboxílicos, ácidos alquinocarboxílicos, ácidos alcadienocarboxílicos, ácidos alcatrienocarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos o ácidos cetocarboxílicos o ácidos carboxílicos aromáticos como ácido benzoico o ácido fenilacético. Los ácidos alcanocarboxílicos, ácidos alquenocarboxílicos y ácidos alcadienocarboxílicos adecuados son conocidos también como ácidos grasos.

35 Como aniones Y se mencionan en particular el anión benzoato y los aniones de los ácidos alcanocarboxílicos C1 a C20, que dado el caso pueden estar sustituidos por uno o dos, preferiblemente un grupo hidroxilo. De modo particular se prefieren el anión benzoato y los aniones de los ácidos alcanocarboxílicos C2 a C20; en particular el anión acetato y el anión propionato; de modo muy particular se prefiere el anión acetato y de modo correspondiente ácido acético como hidrácido.

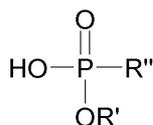
40 Otros hidrácidos preferidos o aniones de hidrácidos preferidos son, aparte de los ácidos carboxílicos (carboxilatos) también el ácido sulfónico, ácido fosfórico o ácido fosfónico, en los que los grupos ácido del ácido sulfónico, ácido fosfórico o ácido fosfónico pueden estar esterificados parcialmente.

Como ácido fosfórico y sus ésteres se mencionan en particular aquellos de la fórmula VII



en la que R' y R'' representan independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C10, preferiblemente C1 a C4.

45 Como ácido fosfónico y sus ésteres se mencionan en particular aquellos de la fórmula VIII



en la que R' y R'' representan independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C10, preferiblemente C1 a C4.

Respecto a la ejecución del procedimiento

- 5 La reacción de los compuestos de partida es ejecutada preferiblemente en agua, un solvente miscible en agua o sus mezclas.

Como solventes miscibles en agua se mencionan en particular solventes próticos, preferiblemente alcoholes o éteres alifáticos con máximo 4 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, metiletiléter, tetrahidrofurano. Los solventes próticos adecuados son miscibles con agua en toda relación (a 1 bar, 21°C).

- 10 Preferiblemente la reacción ocurre en agua o mezclas de agua con los solventes próticos mencionados anteriormente. De modo particular preferiblemente, la reacción ocurre en agua.

La reacción de los componentes de partida puede ocurrir por ejemplo a presiones entre 0,1 y 10 bar, en particular presión normal y por ejemplo a temperaturas de 5 a 100°C, en particular 5 a 50°C, de modo particular preferiblemente 10 a 40°C.

- 15 Los componentes de partida pueden ser añadidos en cualquier orden.

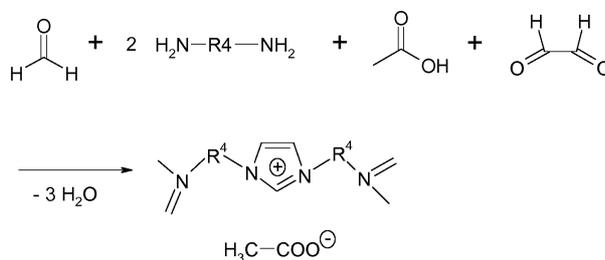
La reacción puede ocurrir de manera continua, semicontinua o continua. En el modo semicontinuo de operación puede colocarse previamente por ejemplo por lo menos un compuesto de partida y pueden dosificarse los componentes de partida restantes.

- 20 En el modo de operación continua se añaden de modo continuo conjuntamente los componentes de partida y se descarga continuamente la mezcla de producto. Los componentes de partida pueden ser añadidos individualmente o como mezcla de todos o una parte de los componentes de partida. En una forma particular de realización se mezclan previamente la amina y el ácido y se añaden como una corriente de materiales, los componentes restantes pueden ser añadidos individualmente o así mismo como mezcla (2ª corriente de materiales).

- 25 En otra forma particular de realización, se mezclan previamente los componentes de partida que contienen grupos carbonilo (es decir el compuesto de α dicarbonilo, el aldehído y el hidrácido del anión X, en caso de que sea un carboxilato) y se añaden conjuntamente como corriente de material; el compuesto amino remanente es añadido entonces separadamente.

- 30 La preparación continua puede ser ejecutada en cualquier recipiente de reacción, por ejemplo un recipiente con agitación. Preferiblemente es ejecutada en una cascada de recipientes con agitación, por ejemplo de 2 a 4 recipientes con agitación, o en un reactor de tubo.

La reacción transcurre en principio de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción.



- 35 Al respecto, por 1 mol del compuesto de α dicarbonilo, se requieren 1 mol del aldehído de la fórmula II, 2 mol grupos amino primarios y 1 mol de un grupo ácido (H+) del hidrácido. En el polímero obtenido, los grupos imidazolio están unidos mutuamente mediante la diamina.

Pueden alcanzarse elevados pesos moleculares, cuando los compuestos son usados en las cantidades equimolares anteriores.

Después de la ejecución de la reacción de policondensación, los compuestos poliméricos obtenidos pueden ser precipitados de la solución o permanecer en solución. Preferiblemente se obtienen soluciones de los compuestos

poliméricos iónicos de imidazolio.

A partir de estas soluciones pueden separarse los compuestos poliméricos, de acuerdo con procedimientos corrientes. En el caso más simple, el solvente, por ejemplo agua, puede ser retirado mediante destilación o secado por atomización.

- 5 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención son obtenibles compuestos poliméricos iónicos de imidazolio.

10 En una forma particular de realización son obtenibles compuestos poliméricos iónicos de imidazolio, mediante un procedimiento en el cual menos de 50 % molar del compuesto amino usado es aquel con un grupo hidroxilo en posición β respecto al grupo amino primario o se renunció completamente al uso de tal compuesto amino con un grupo hidroxilo en posición β respecto al grupo amino primario.

Los compuestos poliméricos, iónicos de imidazolio obtenibles de acuerdo con el procedimiento pueden tener un ion aniónico contrario cualquiera; el ion aniónico contrario no tiene que ser obligatoriamente un halogenuro, por ejemplo un bromuro; por ello, cuando se desee, puede excluirse un anión halogenuro o anión bromuro.

15 Por ello, los compuestos poliméricos iónicos de imidazolio novedosos son obtenibles mediante un procedimiento en el cual menos de 50 % molar de los compuestos amino usados, son aquellos con un grupo hidroxilo en posición β respecto a los grupos amino primarios y como hidrácido no se usa un ácido con un anión bromuro.

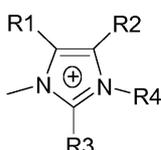
El promedio aritmético de peso molar M_n de los compuestos poliméricos iónicos de imidazolio puede ser, en una forma preferida de realización, mayor a 500, en particular mayor a 1000, o también mayor a 2000 y mayor a 5000 g/mol.

20 M_n puede adoptar por ejemplo también valores entre 500 y 500 000, en particular también entre 500 y 50 000 g/mol.

La polidispersidad (cociente del promedio ponderado y promedio aritmético de peso molecular M_w/M_n) puede tener por ejemplo valores de 1,1 a 100, en particular también valores de 1,5 a 20.

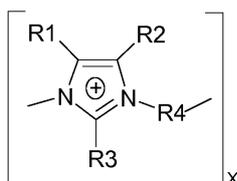
Los pesos molares pueden ser determinados mediante cromatografía de permeación en gel; los datos precedentes se refieren a los pesos molares así determinados.

- 25 Los compuestos poliméricos iónicos de imidazolio preferidos tienen polímeros catiónicos de imidazolio con unidades estructurales de la fórmula IV



30 en la que R1, R2, R3 y R4 tienen el significado anterior, teniendo como excepción que R4 representa aquí un radical orgánico con (n-1) valencias, que no contiene un grupo hidroxilo en posición β respecto al átomo de nitrógeno del anillo imidazol y el anión relacionado no es bromuro.

Los compuestos poliméricos lineales iónicos de imidazolio, que son obtenibles mediante uso de diaminas como compuesto amino, tienen preferiblemente polímeros catiónicos de imidazolio con unidades estructurales de la fórmula V



35 en la que x representa un número entero, R1, R2 y R3 y R4 tienen los significados anteriores, teniendo como excepción que R4 representa aquí un radical orgánico, que no contiene grupos hidroxilo en posición β respecto al átomo de nitrógeno del anillo imidazol y los aniones relacionados son aniones cuyo hidrácido tiene un valor pKa mayor a 1. Debe resaltarse aquí que en el procedimiento de preparación se obtienen naturalmente polímeros con diferentes longitudes de cadena, de modo que el valor medio para x en la mezcla obtenida puede tener cualquier valor y comúnmente no es un número entero.

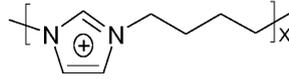
40

Los compuestos poliméricos iónicos de imidazolio consisten en el polímero catiónico de imidazolio y el anión

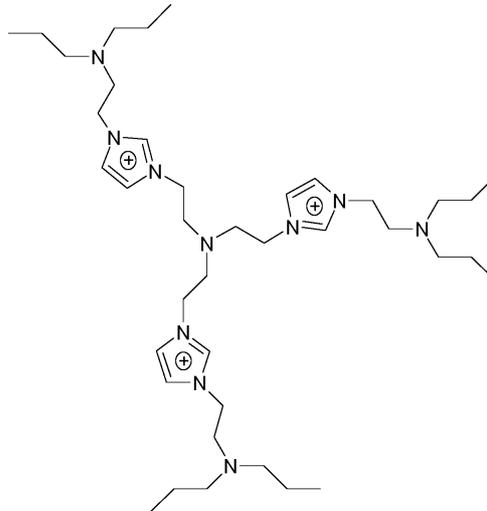
contrario. En una forma preferida de realización, el polímero catiónico de imidazolio consiste en más de 60 % en peso, en particular en más de 80 % en peso y de modo particular preferiblemente en más de 90 o en más de 95 % en peso de unidades estructurales de las fórmulas IV o V precedentes.

5 Para algunos compuestos iónicos de imidazolio se indican a continuación de manera esquemática las fórmulas estructurales de los polímeros catiónicos de imidazolio:

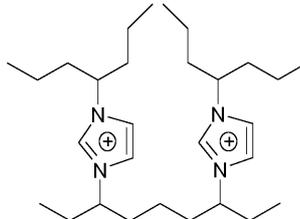
a) polímero de formaldehído, glioxal y butanodiamina



b) polímero de formaldehído, glioxal y tri-aminoetilen-amina



10 c) polímero de formaldehído, glioxal y polivinilamina



Los compuestos poliméricos iónicos de imidazolio son adecuados para cualquier uso en el cual se utilicen polímeros iónicos. En particular son adecuados por ejemplo, como agentes dispersante para partículas orgánicas o inorgánicas, en particular para la dispersión de estas partículas en sistemas acuosos.

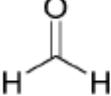
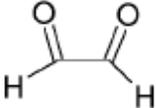
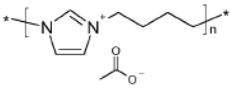
15 **Ejemplos 1 a 9**

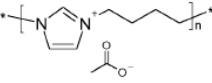
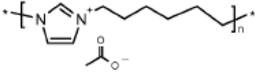
En la tabla se describe la realización de los Ejemplos 1 y 2. La fabricación de los polímeros en los Ejemplos 3 a 9 ocurrió de acuerdo con el procedimiento de fabricación del Ejemplo 2.

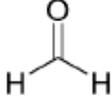
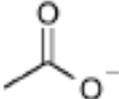
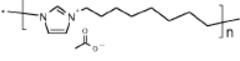
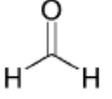
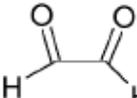
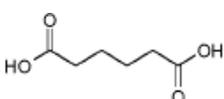
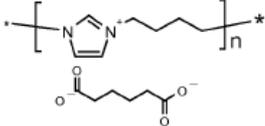
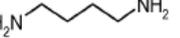
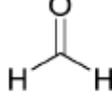
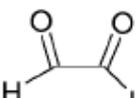
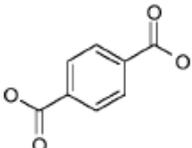
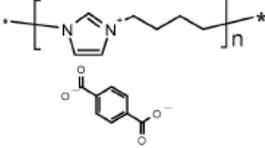
Tabla 1 con Ejemplos 1 a 9

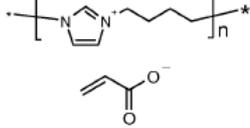
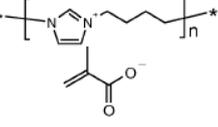
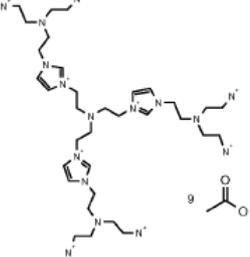
Abreviaturas:

RT: Temperatura ambiente, aproximadamente 21°C; P: Producto

<p>Ejemplo 1</p>	<p></p> <p>1 mol</p>	<p></p> <p>1 mol (al 36.5% en agua)</p> <p></p> <p>1 mol (al 40% en H₂O)</p> <p></p> <p>1 mol</p>	<p>Se colocan previamente 1 mol de formol, 1 mol de glioxal y 1 mol de ácido acético glacial. Se añaden gota a gota a temperatura ambiente 1 mol de 1,4 butanodiamina (fundida con secador de pelo, Pf. 25-28°C) (exotérmico, enfriamiento con baño de hielo). Se agita la carga a temperatura ambiente durante la noche. Se concentra la carga negra-marrón en el evaporador rotativo a máximo 70°C/1mbar (forma espuma, se realiza codestilación con EtOH/tolueno), producto P1 goma marrón oscuro).</p>	<p>P1</p> <p></p>	<p>RMN sonora de H y C: (P1 en H₂O disuelto en 8h a 80°C, solución de aproximadamente 2%)</p>
----------------------	---	---	--	--	--

<p>Ejemplo 2</p>	<p><chem>NCCCCN</chem></p> <p>1 mol</p>	<p><chem>O=C</chem></p> <p>1 mol (al 36.5%)</p> <p><chem>O=C1C=O</chem></p> <p>1 mol (al 40% en H₂O)</p> <p><chem>CC(=O)[O-]</chem></p> <p>1 mol</p>	<p>Se colocan previamente 1 mol de formol, 1 mol de glioxal y 1 mol de ácido acético glacial. Se añade gota a gota a temperatura ambiente 1 mol de 1,4 butanodiamina (fundida con secador de pelo, Pf. 25-28°C) (exotérmico, enfriamiento con baño de hielo). Se agita la carga a temperatura ambiente durante la noche.</p> <p>Se transfiere la carga negra-marrón (gomosa) con H₂O a un matraz de un cuello.</p>	<p>P2</p> 	
<p>Ejemplo 3</p>	<p><chem>NCCCCCCCCN</chem></p> <p>1 mol</p>	<p><chem>O=C</chem></p> <p>1 mol (al 36.5%)</p> <p><chem>O=C1C=O</chem></p> <p>1 mol (al 40% en H₂O)</p> <p><chem>CC(=O)[O-]</chem></p> <p>1 mol</p>	<p>P3 aceite negro marrón tipo goma, tenaz</p>		

<p>Ejemplo 4</p>	<p> 1 mol</p>	<p> 1 mol (al 36.5%)</p> <p> 1 mol (al 40% en H₂O)</p> <p> 1 mol</p>	<p>P4 aceite negro tipo tenaz marrón goma,</p>	<p></p>	
<p>Ejemplo 5</p>	<p> 1 mol</p>	<p> 1 mol (al 36.5%)</p> <p> 1 mol (al 40% en H₂O)</p> <p> 0, 5 mol</p>	<p>P5 aceite marrón oscuro, parcialmente sólido, parcialmente tenaz</p>	<p></p>	
<p>Ejemplo 6</p>	<p> 1 mol</p>	<p> 1 mol (al 36.5%)</p> <p> 1 mol (al 40% en H₂O)</p> <p> 1 mol</p>	<p>P6 aceite marrón oscuro, parcialmente sólido, parcialmente tenaz</p>	<p></p>	

<p>Ejemplo 7</p>	<p><chem>NCCCCCN</chem></p> <p>1 mol</p>	<p><chem>C=O</chem></p> <p>1 mol (al 36.5%)</p> <p><chem>O=C1C=O</chem></p> <p>1 mol (al 40% en H₂O)</p> <p><chem>C=CC(=O)O</chem></p> <p>1 mol</p>	<p>P7 aceite marrón oscuro, tenaz</p>		
<p>Ejemplo 8</p>	<p><chem>NCCCCCN</chem></p> <p>1 mol</p>	<p><chem>C=O</chem></p> <p>1 mol (al 36.5%)</p> <p><chem>O=C1C=O</chem></p> <p>1 mol (al 40% en H₂O)</p> <p><chem>CC(=C)C(=O)O</chem></p> <p>1 mol</p>	<p>P8 "caucho" marrón oscuro</p>		
<p>Ejemplo 9</p>	<p><chem>NCCNCCNCCNCCN</chem></p> <p>4 mol</p>	<p><chem>C=O</chem></p> <p>3 mol (al 36.5%)</p> <p><chem>O=C1C=O</chem></p> <p>3 mol (al 40% en H₂O)</p> <p><chem>CC(=O)O</chem></p> <p>9 mol</p>	<p>P9 aceite marrón oscuro, tenaz</p>		

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de compuestos poliméricos, iónicos, que contienen grupos imidazolio (brevemente, compuestos poliméricos iónicos de imidazolio), caracterizado porque reaccionan mutuamente

- un compuesto de α dicarbonilo,

5 - un aldehído de la fórmula II



en la que R3 representa un átomo de H o representa un radical orgánico con 1 a 20 átomos de C,

- por lo menos un compuesto amino con por lo menos dos grupos amino primarios,

- dado el caso un compuesto amino con sólo un grupo amino primario y un

10 - hidrácido,

en el que los grupos carbonilo del compuesto de α dicarbonilo y del aldehído, dado el caso, pueden estar presentes también como semiacetal, acetal o semicetal o cetal.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de α dicarbonilo es un compuesto de la fórmula I

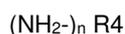
15 $R1-CO-CO-R2,$

en la que R1 y R2 representan independientemente uno de otro un átomo de H o representan un radical orgánico con 1 a 20 átomos de C.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el compuesto de α dicarbonilo es glioxal.

20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el aldehído es formaldehído.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto amino es un compuesto de la fórmula III



25 en la que n es un número entero igual o mayor a 2 y R4 representa un radical orgánico con cualquier valor n de valencia.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto amino es una diamina o triamina alifática o aromática.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto amino es una alquilendiamina C2 a C20.

30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como compuesto amino se usa una mezcla de diferentes compuestos amino.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el hidrácido es un ácido de la fórmula $Y^{m-} (H^+)_m$, en la que m representa un número entero.

35 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque m representa un número entero de 1 a 4.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el hidrácido es un ácido con un valor pKa mayor a 1.

40 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el hidrácido es un ácido carboxílico, sulfónico, fosfórico o fosfónico, en los que los grupos ácidos del ácido sulfónico, ácido fosfórico o ácido fosfónico pueden estar esterificados parcialmente.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el hidrácido es ácido acético.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el procedimiento es ejecutado en agua, en un solvente miscible en agua o una mezcla de ellos.