

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 81 00975**

---

⑤④ Nouveaux polymères du type ionènes, leur préparation et leur application.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 G 65/00; B 01 F 17/18;  
C 08 G 73/02; D 06 M 15/52.

②② Date de dépôt..... 20 janvier 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 23-7-1982.

---

⑦① Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

⑦② Invention de : Bernard Jacquet, Gérard Lang, Alain Malaval, Serge Forestier et Do Le Trung.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Michel Nony,  
29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

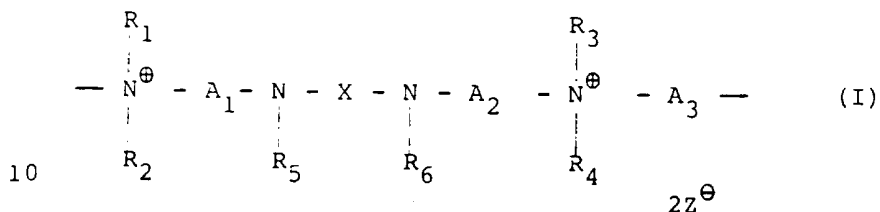
---

2° demande divisionnaire bénéficiant de la date de dépôt du 21 décembre 1979 de la  
demande de brevet initiale n° 79 31430 (article 14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

La présente invention a pour objet de nouveaux polymères du type ionènes, leur préparation et leur application.

L'invention a plus précisément pour objet les polymères caractérisés par le fait qu'ils contiennent des motifs de formule

5 (I) :



dans laquelle :

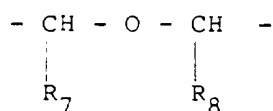
15  $R_1, R_2, R_3, R_4$ , identiques ou différents, représentent un groupement hydrocarboné éventuellement substitué, pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone,

ou bien les couples  $R_1, R_2$ , et/ou  $R_3, R_4$  représentent, avec l'atome d'azote auxquels ils sont reliés, un hétérocycle pouvant contenir en outre un ou plusieurs autres hétéroatomes d'oxygène ou de soufre ;

20  $A_1$  et  $A_2$ , identiques ou différents, représentent des groupements alcoylène, linéaires ou ramifiés, ou arylène, substitués ou non, pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone ;

$X$  représente un groupement  $-SO_2-$  ou  $-CO-$  ;

25  $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur lorsque  $X$  représente  $-SO_2-$ , et  $R_5$  et  $R_6$  représentent ensemble un groupement



30 lorsque  $X$  représente  $-CO-$ ,

$R_7$  et  $R_8$  représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur ;

35  $A_3$  représente un groupement alcoylène ou cycloalcoylène substitué ou non, saturé ou non, contenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant être interrompu par un hétéroatome ou groupement d'hétéroatomes tel que  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-S-S-$  ou  $-N-$



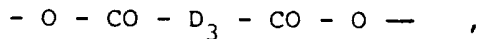
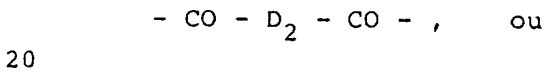
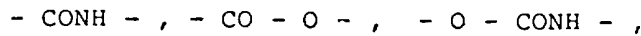
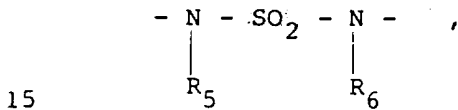
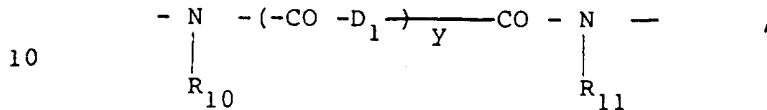
40 ou par un ou plusieurs groupements arylène ou cycloalcoylène,  $R_9$

étant un atome d'hydrogène, un alcoyle 1-12C, un cycloalcoyle ou un aryle éventuellement substitués,

ou bien A<sub>3</sub> représente un groupement polyoxyalcoylène, ou un groupement -B<sub>1</sub>-D-B<sub>2</sub>- dans lequel :

5 B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> représentent un groupement alcoylène ayant 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupement arylène, éventuellement substitué,

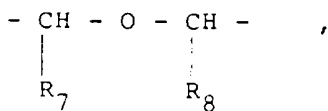
et D représente un groupement de formule :



D<sub>1</sub> représentant un alcoylène éventuellement interrompu par un groupement -S-S-, un alcénylène, un arylène, un diaminoalcoylène, un diaminoarylène, un dioxyalcoylène, un polyoxyalcoylène ou un dioxarylène,

ou bien D<sub>1</sub> représentant une liaison covalente directe, y étant un nombre égal à 0 ou 1,

30 R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> étant un atome d'hydrogène ou un alcoyle inférieur, ou bien, lorsque y = 0, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> pouvant en outre représenter ensemble un groupement



35 D<sub>2</sub> représentant un groupement diaminoalcoylène, dioxyalcoylène, polyoxyalcoylène ou dithioalcoylène,

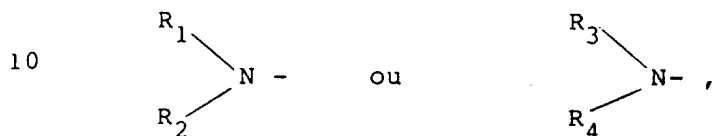
D<sub>3</sub> étant un alcoylène ou un arylène substitué ou non, un diaminoalcoylène, daminocycloalcoylène ou un diaminoarylène,

40 ou A<sub>3</sub> représente avec les deux atomes d'azote auquel il est attaché et avec les couples R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> et/ou R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, un groupement cyclique ou polycyclique ayant 4 à 6 atomes de carbone ;

et  $Z^\ominus$  représente un anion.

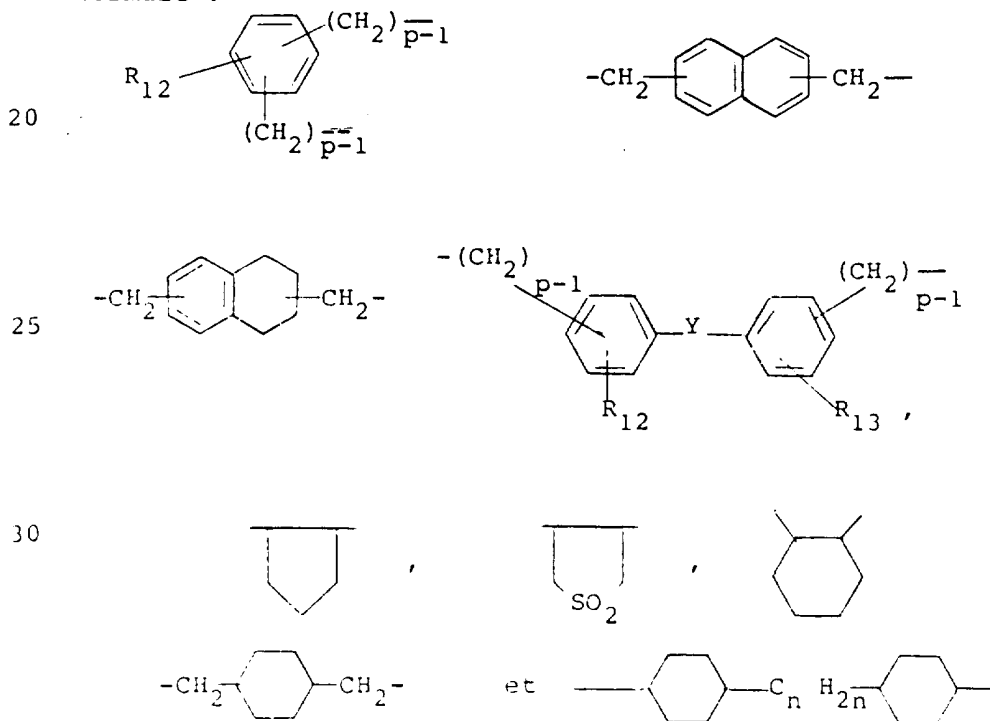
Dans ce qui suit, on désignera par l'expression "polymères de formule I" les polymères à base de motifs récurrents de formule I.

5 Les groupes terminaux des polymères de formule I varient notamment avec les proportions des réactifs utilisés dans leur préparation. Ils peuvent être par exemple, selon le cas, soit du type



soit du type :  $Z-A_3-$ ,  $Z-A_1-$  ou  $Z-A_2-$ .

Dans la formule I lorsque  $A_3$  représente un groupement alcoylène ou cycloalcoylène substitué ou non, et éventuellement  
15 interrompu par un ou plusieurs groupements hétéroatomiques ou groupements arylène, il s'agit notamment des groupements de formule :



dans lesquelles :

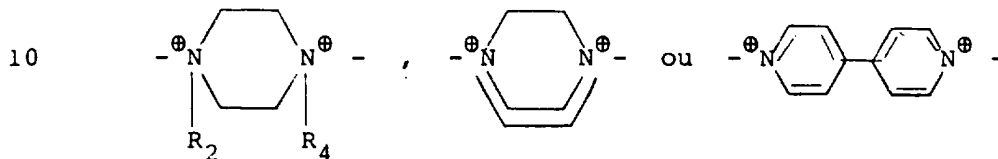
$R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur ou hydroxyalcoyle inférieur, un atome d'halogène,

40 un groupement carboxy, alcoxycarbonyle ou phényle,

Y représente une liaison covalente directe, un groupement -O-, -CO-, -CHOH- ou -SO<sub>2</sub>- , ou un radical alcoylène,

n est un nombre pouvant varier de 1 à 6,

p est un nombre pouvant varier de 1 à 3; lorsque A<sub>3</sub> représente, avec les deux atomes d'azote auquel il est lié et avec les couples R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> et/ou R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, un groupement cyclique ou polycyclique, il s'agit en particulier d'un groupement :

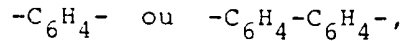


15 R<sub>2</sub> et R<sub>4</sub> étant définis comme précédemment ;

lorsque Z<sup>⊖</sup> représente un anion dérivé d'un acide minéral ou dérivé d'un acide organique à faible masse moléculaire, Z<sup>⊖</sup> représente en particulier un anion halogénure, nitrate, sulfate, acétate ou paratoluènesulfonate; les substituants R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent notamment un groupement aryle, un groupement aliphatique (en particulier alcoyle ou alcényle) substitué ou non, alicyclique (en particulier cycloalcoyle) ou arylaliphatique, contenant au maximum 20 atomes de carbone ; par exemple R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un groupement alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement cycloalkyl-alkyle ayant moins de 20 atomes de carbone et n'ayant de préférence pas plus de 16 atomes de carbone, un groupement cycloalkyle à 5 ou 6 chaînons, un groupement aralkyle tel qu'un groupement phényl-alkyle dont le groupement alkyle comporte de préférence de 1 à 3 atomes de carbone ; lorsque deux restes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, ou R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, attachés à un même atome d'azote, constituent avec celui-ci un cycle, ils peuvent représenter ensemble notamment un radical polyméthylène ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et le cycle peut comporter en outre un hétéroatome d'oxygène ou de soufre ; A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> représentent notamment un groupement alcoylène linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12 atomes de carbone dans la chaîne, et comportant éventuellement un ou plusieurs (en particulier un à quatre) substituants alkyle en ramification, lesdits substituants en ramification ayant en particulier 1 à 10, et notamment 1 à 4, atomes de carbone ; D<sub>1</sub> peut représenter notamment un groupement

alcoylène (défini comme ci-dessus pour A<sub>1</sub> ou A<sub>2</sub>) ledit groupement alcoylène pouvant être interrompu par le groupement -S-S-, ou pouvant comporter en outre à chaque extrémité un groupement -NH-, ou un groupement -O- ;

5 ou D<sub>1</sub> représente un groupement arylène ayant 6 à 20 atomes de carbone tel qu'un groupement



10 ledit groupement arylène pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements alkyle (ayant notamment 1 à 3 atomes de carbone), et notamment par un groupement méthyle ou éthyle, et ledit groupement arylène pouvant comporter à chaque extrémité un groupement -NH- ou -O- ;

D<sub>2</sub> représente un groupement -NH-alcoylène-NH- ou -O—alcoylène—O—, ou -S-alcoylène-S-,

15 l'alcoylène étant défini comme précédemment pour A<sub>1</sub> par exemple ;

D<sub>3</sub> est un groupement alcoylène (défini comme pour A<sub>1</sub>) ou un groupement arylène ayant 6 à 20 atomes de carbone (défini et pouvant être substitué comme pour D<sub>1</sub>), ou un groupement cycloalcoylène ayant 5 à 20 atomes de carbone, lesdits groupements 20 pouvant comporter en outre à chaque extrémité un groupement -NH-.

Il convient de remarquer que l'invention s'étend aux polymères de formule I dans lesquels les groupements

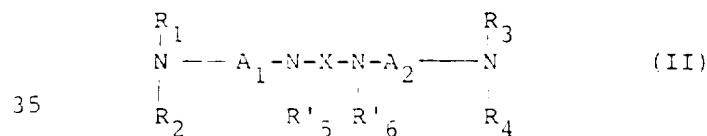
-A<sub>1</sub>-N(R<sub>5</sub>)-X-N(R<sub>6</sub>)-A<sub>2</sub>- et/ou A<sub>3</sub> ont plusieurs valeurs différentes dans une même chaîne polymère.

25 L'invention n'est pas limitée à des polymères de formule I ayant une gamme de poids moléculaire déterminée.

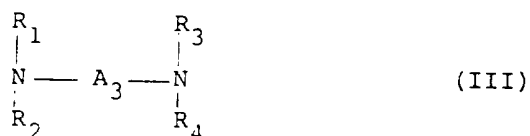
Généralement, ces polymères ont un poids moléculaire moyen compris entre 1000 et 50.000 environ.

30 L'invention a également pour objet un procédé de préparation des polymères de formule I.

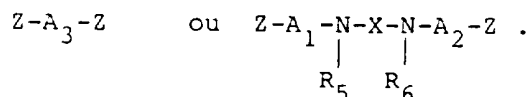
Ce procédé consiste à soumettre à une réaction de polycondensation au moins une amine de formule :



(dans laquelle R'<sub>5</sub> et R'<sub>6</sub> sont définis comme R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> précédemment, R'<sub>5</sub> et R'<sub>6</sub> pouvant en outre représenter un atome d'hydrogène quand X représente - CO -) ou 40

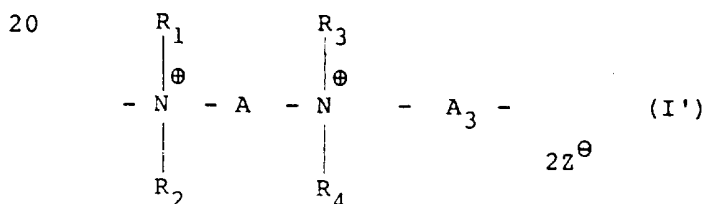


5 avec un ou plusieurs dihalogénures de formule :



10 Ensuite, dans le cas où  $R'_5 = R'_6 = H$  et  $X = -CO-$ , on fait réagir le polymère obtenu avec un aldéhyde de formule  $R_7-CHO$  ou  $R_8-CHO$ ,  $R_7$  et  $R_8$  étant définis comme précédemment, à raison de 2 moles d'aldéhyde par groupement  $-NHCONH-$  présent dans ledit polymère, en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide chlorhydrique, pour obtenir le polymère de formule I correspondant, avec  $X = -CO-$  et  $R_5$  et  $R_6$  représentant ensemble un groupement du type  $-CH(R_7)-O-CH(R_7)-$  ou  $-CH(R_8)-O-CH(R_8)-$ .

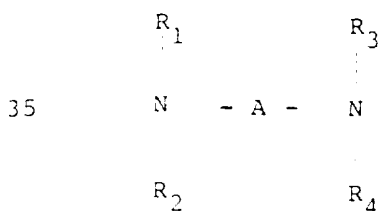
15 Les polymères de la présente demande peuvent également contenir, outre des motifs de formule (I), des motifs de formule (I')



25 dans laquelle :

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_3$  et  $Z$  sont définis comme ci-dessus, et  $A$  est un groupement alcoylène, alcénylène ou hydroxyalcoylène contenant 3 à 20 atomes de carbone, ou un groupement polyoxyalcoylène.

30 De tels polymères peuvent être obtenus notamment en mélangeant aux amines de formule (II) et/ou (III) au moins une amine de formule



Généralement, les polymères de la présente demande comportent moins de 90 % en poids de motifs (I').

On effectue, par exemple la réaction de polycondensation dans un solvant ou dans un mélange de solvants favorisant les réactions de quaternisation, tels que l'eau, la diméthylformamide, l'acétonitrile, les alcools inférieurs, notamment les alcanols inférieurs comme le méthanol, etc.

La réaction de polycondensation peut être éventuellement effectuée sous pression.

La température de réaction peut varier entre 10 et 150°C, et de préférence entre 20 et 100°C.

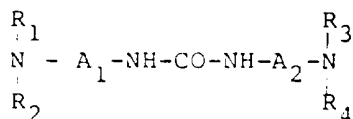
Le temps de réaction dépend de la nature du solvant, des réactifs de départ et du degré de polymérisation désiré.

On fait généralement réagir les réactifs de départ en quantités équimoléculaires, mais il est possible d'utiliser soit la diamine, soit le dihalogénure en léger excès, cet excès étant inférieur à 20 % en moles.

Le polycondensat résultant est éventuellement isolé en fin de réaction soit par filtration, soit par concentration du mélange réactionnel.

Il est possible de régler la longueur moyenne des chaînes en ajoutant au début ou en cours de réaction une faible quantité (1 à 15 % en moles par rapport à l'un des réactifs) d'un réactif mono-fonctionnel tel qu'une amine tertiaire ou un monohalogénure. Dans ce cas, une partie au moins des groupes terminaux du polymère I obtenu est constituée soit par le groupement amine tertiaire utilisé, soit par le groupement hydrocarboné du monohalogénure.

Pour préparer les amines de formule (II), pour lesquelles X représente -CO- et R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent ensemble un groupement -CH(R<sub>7</sub>)-O-CH(R<sub>8</sub>)-, on fait réagir une amine ou un mélange d'amines de formule :

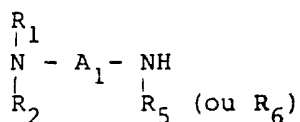


avec un ou plusieurs aldéhydes de formule R<sub>7</sub>CHO ou R<sub>8</sub>CHO, en milieu acide, pour former le sel de l'amine désirée, et l'on transforme ledit sel en amine libre par l'action d'une base.

On utilise deux moles d'aldéhyde pour une mole d'amine de départ.

Pour préparer les amines de départ de formule (II) avec X=-SO<sub>2</sub>-, on fait réagir une amine, ou un mélange d'amines de

formule :

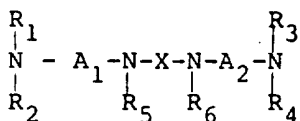


5

avec le chlorure de sulfuryle à raison de deux moles d'amine pour une mole de chlorure de sulfuryle. On obtient le sel de l'amine désirée que l'on transforme en amine libre par l'action d'une base.

10

L'invention a également pour objet les amines de formule (II) :



15

ainsi que leurs sels d'addition.

Les polymères de l'invention sont généralement solubles dans au moins un des trois solvants constitués par l'eau, l'éthanol ou un mélange eau/éthanol.

20

Par évaporation de leur solution, il est possible d'obtenir des films qui présentent notamment une bonne affinité pour les cheveux.

25

Ils peuvent être utilisés dans les compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux et de la peau. L'utilisation de ces compositions améliore sensiblement les qualités des cheveux, favorise les traitements appliqués aux cheveux, facilite le démêlage et contribue efficacement à éliminer les défauts des cheveux sensibilisés par des traitements à effet dégradant.

30

Ils peuvent également être utilisés comme assitants dans le traitement des fibres textiles naturelles ou synthétiques, comme agents antimicrobiens, ou comme agents dispersants, émulsionnants ou flocculants. Ils peuvent être utilisés par exemple comme agents de conservation dans les colles, ou comme additifs dans les produits de traitement du cuir ou des dérivés cellulosiques, en particulier du papier.

35

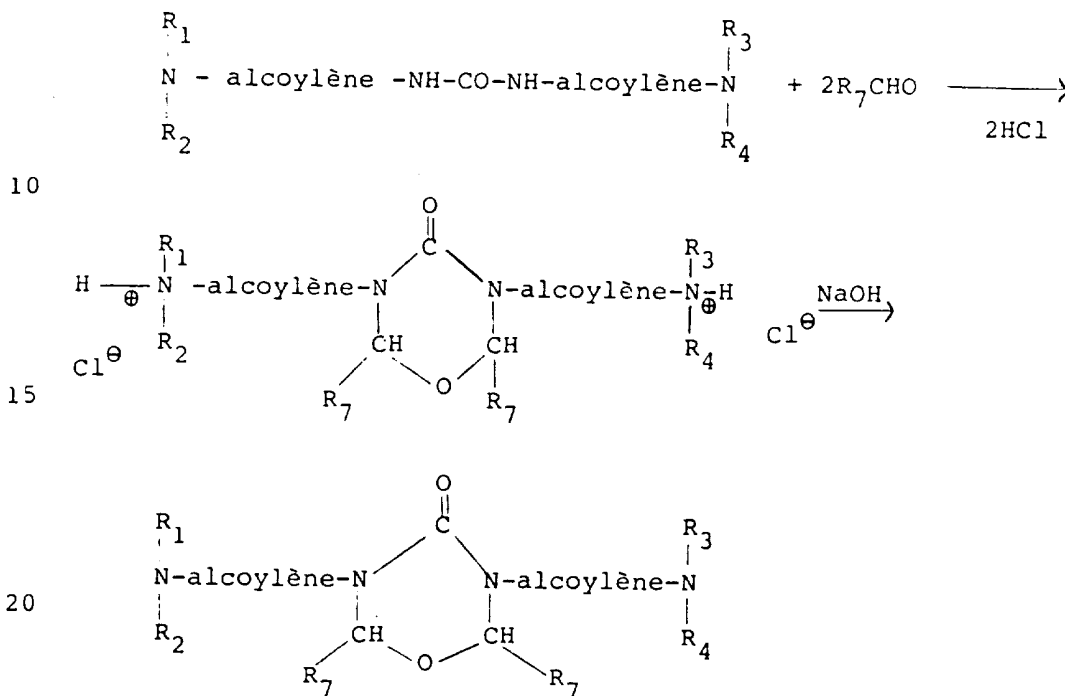
Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter :

40

EXEMPLES DE PREPARATION DES AMINES

DE FORMULE II UTILISEES COMME PRODUIT DE DEPART.

Comme décrit précédemment, on peut préparer ces diamines selon le schéma suivant, donné à titre d'exemple unique-  
5 ment :



On peut par exemple opérer comme suit :

25 PREPARATION n° 1

On chauffe au reflux un mélange contenant 1080 g de formal-  
déhyde en solution aqueuse à 30% et 674cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique  
concentré puis on ajoute goutte à goutte 621 g de bis-(diméthyl-  
amino-3 propyl)-1,3 urée. On chauffe au reflux sous agitation  
30 pendant 25 minutes puis on laisse refroidir et neutralise le  
mélange réactionnel par addition de 850cm<sup>3</sup> de soude concentrée.

On extrait par quatre fois 400 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane  
puis évapore le solvant sous pression réduite. On obtient 620 g  
de bis-(diméthylamino-3 propyl)-3,5 oxo-4 tétrahydrooxadiazine-  
35 1,3,5 de pureté supérieure à 95%.

Point d'ébullition : 165-167°C sous 0,5mmHg.

Pour préparer les amines de départ de formule (II) on  
peut opérer, à titre d'exemple, de la façon suivante :





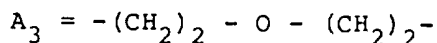
- 31,7 g (0,12 mole) de bis(bromométhyl)-1,4 benzène, et
- 150 g de méthanol.

A la fin de la réaction, on laisse refroidir puis on distille le solvant sous pression réduite. Le produit final est obtenu, après dissolution dans l'eau, sous forme d'une solution aqueuse à 50 % (poids/poids).

Teneur en chlorure : 100 % de la théorie.

EXEMPLE 9 : Polymère de formule (I) pour lequel :

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, A_2$  et  $Z$  sont définis comme à l'exemple 1,  
 10  $X = -SO_2-$  et



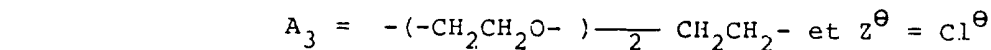
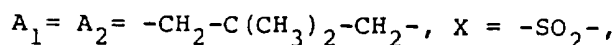
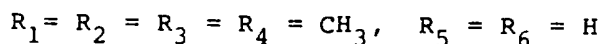
On chauffe au reflux pendant 3 heures sous agitation :

- 26,6 g (0,1 mole) de bis(diméthylamino-3 propyl)-1,3 sulfamide, et
  - 15 - 14,3 g de dichlorodiéthyléther,
- dans 30 g d'eau.

On laisse refroidir et ajuste la concentration finale de la solution à 50 % (poids/poids).

Teneur en halogène ionique : 100 % de la théorie.

20 EXEMPLE 10 : Polymère de formule I avec



On chauffe au reflux pendant 200 heures sous agitation 32,2g (0,1 mole) de bis-(diméthyl-2,2 diméthylamino-3 propyl)-1,3 sulfamide, 18,7g (0,1 mole) de bis(chloro-2 éthoxy)-1,2 éthane et 50 g d'eau. On laisse refroidir et ajuste la concentration finale de la solution à 50% (poids/poids).

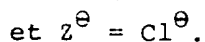
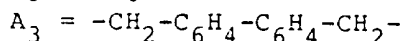
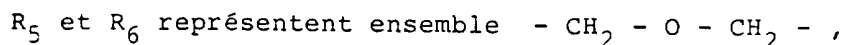
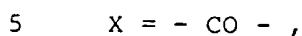
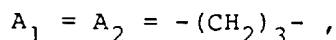
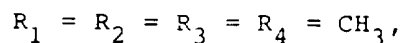
30 teneur en halogène ionique (% de la théorie): 80 %.

EXEMPLES 11-14 :

On fait réagir selon un mode opératoire analogue à celui décrit à l'exemple 10 des mélanges de dihalogénures et de diamines (proportions équimoléculaires de dihalogénures et de diamines). On a utilisé les dihalogénures et les diamines suivantes :



EXEMPLE 15 : Polymère de formule (I) avec :



10 On chauffe au reflux pendant 12 heures sous agitation :

- 13,6 g (0,05 mole) de bis(diméthylamino-3 propyl)-3,5 oxo-4 tétrahydro oxadiazine-1,3,5,

- 12,55 g (0,05 mole) de bis(chlorométhyl)-4,4' biphényl,

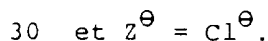
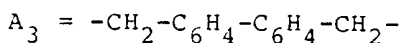
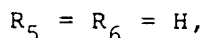
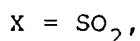
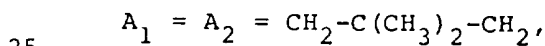
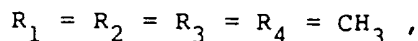
- et 100 cm<sup>3</sup> de méthanol.

15 A la fin de la réaction on laisse refroidir puis on distille le solvant sous pression réduite. Le résidu est lavé au dichlorométhane et séché.

Le polymère obtenu a une teneur en chlore ionique de 82 % de la valeur théorique.

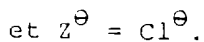
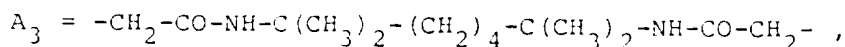
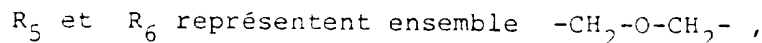
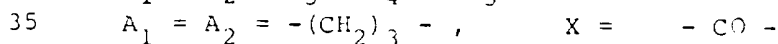
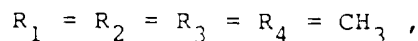
20 On a obtenu de manière analogue le produit décrit à l'exemple suivant :

EXEMPLE 16 : Polymère de formule (I) avec :



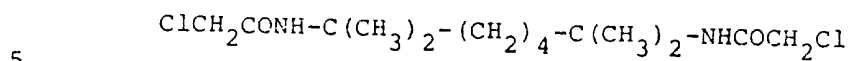
Teneur en halogène ionique : 87 % de la valeur théorique.

EXEMPLE 17 : Polymère de formule (I) avec :



40 On chauffe à reflux dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau un mélange de :

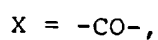
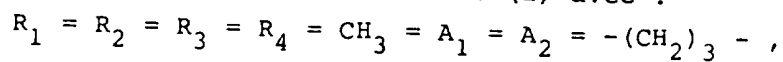
- 0,1 mole d'amine de formule (II) avec :  
 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, A_1, A_2$  et X définis comme ci-dessus,  
- et de 0,1 mole de



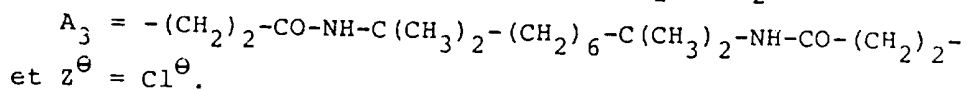
En fin de réaction l'eau est chassée sous pression réduite et le résidu est lavé à l'acétone et séché. Le polymère obtenu a une teneur en  $\text{Cl}^\ominus$  égale à 93,4 % de la valeur théorique.

10 On obtient de façon analogue le polymère de l'exemple suivant :

EXEMPLE 18 : Polymère de formule (I) avec :



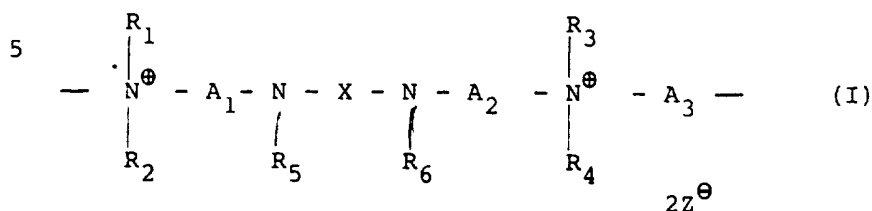
15  $R_5$  et  $R_6$  représentent ensemble  $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$  ,



Teneur en  $\text{Cl}^\ominus = 98,5$  % de la valeur théorique.

REVENDEICATIONS

1. Polymères caractérisés par le fait qu'ils contiennent des motifs de formule (I) :



10 dans laquelle :

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un groupement hydrocarboné éventuellement substitué, pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone,

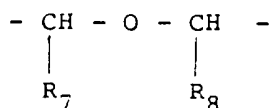
15 ou bien les couples R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, et/ou R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> représentent, avec l'atome d'azote auxquels ils sont reliés, un hétérocycle pouvant contenir en outre un ou plusieurs autres hétéroatomes d'oxygène ou de soufre ;

A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent des groupements alcoylène, linéaires ou ramifiés, ou arylène, substitués  
20 ou non, pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone ;

X représente un groupement -SO<sub>2</sub>- ou -CO- ;

R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur lorsque X représente -SO<sub>2</sub>- ,

25 et R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent ensemble un groupement



lorsque X représente -CO-,

30 R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur ;

A<sub>3</sub> représente un groupement polyoxyalcoylène, et Z<sup>⊖</sup> représente un anion.

2. Polymères selon la revendication 1, caractérisés par  
35 le fait que Z<sup>⊖</sup> représente un anion dérivé d'un acide minéral ou dérivé d'un acide organique à faible masse moléculaire, Z<sup>⊖</sup> représentant en particulier un anion halogénure, nitrate, sulfate, acétate ou paratoluènesulfonate.

3. Polymères selon la revendication 1, caractérisés par  
40 le fait que les substituants R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un

groupement aryle, un groupement aliphatique (en particulier alcoyle ou alcényle) substitué ou non, alicyclique (en particulier cycloalcoyle) ou arylaliphatique, contenant au maximum 20 atomes de carbone.

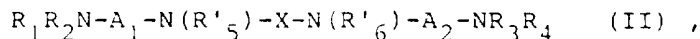
5 4. Polymères selon la revendication 3, caractérisés par le fait que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un groupement alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement cycloalkyl-alkyle ayant moins de 20 atomes de carbone et n'ayant de préférence pas plus de 16 atomes de carbone, un groupement  
10 cycloalkyle à 5 ou 6 chaînons, un groupement aralkyle tel qu'un groupement phénylalkyle dont le groupement alkyle comporte de préférence de 1 à 3 atomes de carbone.

5. Polymères selon la revendication 3, caractérisés par le fait que, lorsque deux restes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, ou R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> attachés à  
15 un même atome d'azote constituent avec celui-ci un cycle, ils peuvent représenter ensemble notamment un radical polyméthylène ayant 2 à 6 atomes de carbone, et le cycle peut comporter en outre un hétéroatome d'oxygène ou de soufre.

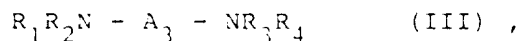
6. Polymères selon l'une quelconque des revendications  
20 précédentes, caractérisés par le fait que A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> représentent un groupement alcoylène linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12 atomes de carbone dans la chaîne, et comportant éventuellement un ou plusieurs (en particulier un à quatre) substituants alkyle en ramification, lesdits substituants en ramification ayant en  
25 particulier 1 à 10, et notamment 1 à 4 atomes de carbone.

7. Polymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils ont un poids moléculaire moyen compris entre 1.000 et 50.000.

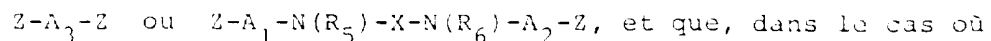
8. Procédé de préparation des polymères tels que  
30 définis dans l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on soumet à une réaction de polycondensation au moins une amine de formule :



(dans laquelle R'<sub>5</sub> et R'<sub>6</sub> sont définis comme R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> précédemment, R'<sub>5</sub> et R'<sub>6</sub> pouvant en outre représenter un atome d'hydrogène quand X représente -CO-) ou  
35



avec un ou plusieurs dihalogénures de formule :

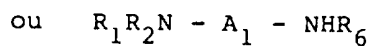
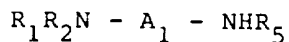


40 R'<sub>5</sub> = R'<sub>6</sub> = H et X = -CO- , on fait réagir le polymère obtenu

avec un aldéhyde de formule  $R_7\text{-CHO}$ , à raison de deux moles d'aldéhyde par groupement  $\text{-NH-CO-NH-}$  présent dans le polymère, en présence d'un catalyseur acide.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que, pour préparer l'amine de formule (II) pour laquelle X représente  $\text{-CO-}$  et  $R_5$  et  $R_6$  représentent ensemble un groupement  $\text{-CH(R}_7\text{)-O-CH(R}_8\text{)-}$ , on fait réagir une amine ou un mélange d'amines de formule  $R_1R_2N\text{-A}_1\text{-NHCONH-A}_2\text{-NR}_3R_4$ , avec un ou plusieurs aldéhydes de formule  $R_7\text{CHO}$  ou  $R_8\text{CHO}$ , en milieu acide, pour former le sel de l'amine désirée, et l'on transforme ledit sel en amine libre par l'action d'une base.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que pour préparer les amines de départ de formule (II) avec  $X = \text{-SO}_2\text{-}$ , on fait réagir une amine ou un mélange d'amines de formule :



avec le chlorure de sulfuryle, à raison de 2 moles d'amine(s) pour une mole de chlorure de sulfuryle, puis l'on transforme le sel de l'amine désirée obtenu en amine libre par l'action d'une base.

11. Application des polymères tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, comme assistants dans le traitement des fibres textiles naturelles ou synthétiques, comme agents anti-microbiens, comme agents dispersants, émulsionnants ou flocculants.