

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 471 997

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 31432

(54) Nouveaux polymères polycationiques, leur préparation et leur utilisation.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 G 73/02; B 01 F 17/18.

(22) Date de dépôt 21 décembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 26-6-1981.

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

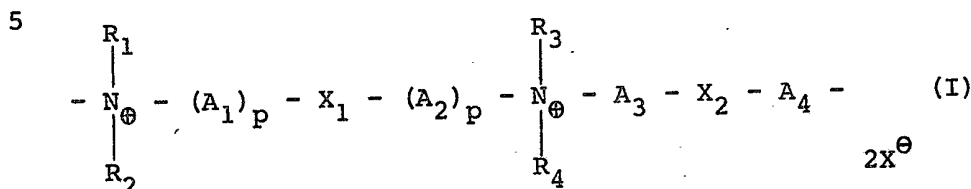
(72) Invention de : Barnard Jacquet, Gérard Lang, Alain Malaval, Serge Forestier et Do Le Trung.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Nony, conseil en brevets d'invention,
29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet de nouveaux polymères du type cationique, 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 :

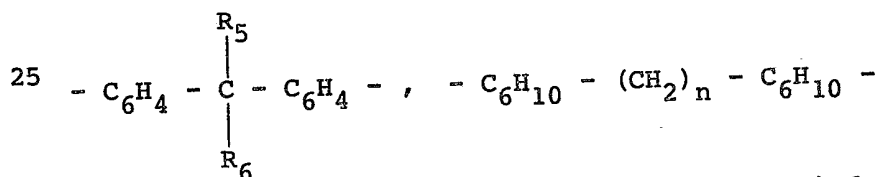


- 10 dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , égaux ou différents, représentent chacun un groupement hydrocarboné éventuellement substitué contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, ou bien les couples R_1 , R_2 et/ou R_3 , R_4 représentent ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés, un hétérocycle
- 15 pouvant contenir en outre un ou plusieurs autres hétéroatomes d'oxygène ou de soufre ;

A_1 , A_2 , A_3 et A_4 , identiques ou différents, représentent chacun un groupement alcoylène ou arylène, substitué ou non, pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone ;

- 20 p est un nombre égal à 0 ou 1 ;

lorsque $p = 0$, X_1 représente un groupement $-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 -$, $-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CHOH} - \text{C}_6\text{H}_4 -$,

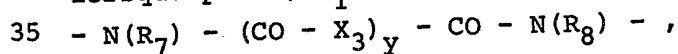


n étant un nombre entier pouvant varier de 1 à 6,

- R_5 et R_6 représentant chacun un atome d'hydrogène ou un groupe-
- 30 ment alcoyle, substitué ou non, ayant jusqu'à 20 atomes de carbone,

ou R_5 et R_6 pouvant former ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont reliés, un cycle à 5 ou 6 chaînons ;

lorsque $p = 1$, X_1 représente un groupement de formule :



$-\text{CO} - \text{O} -$, $-\text{CO} - \text{NH} -$, $-\text{O} - \text{CO} - \text{NH} -$, $-\text{CO} - \text{X}_4 - \text{CO} -$,

$-\text{O} - \text{CO} - \text{X}_5 - \text{CO} - \text{O} -$, $-\text{O} -$, $-\text{S} -$, $-\text{SO} -$, $-\text{SO}_2 -$,

- 40 $-\text{S} - \text{S} -$, $-\text{N}(\text{R}_9) -$,

X_3 représentant un alcoylène, éventuellement interrompu par un groupement -S-S-, un alcènylène, un arylène, un diaminoalcoylène, un diaminoarylène, un dioxyalcoylène, un polyoxyalcoylène ou un dioxyarylène,

5 ou bien X_3 représentant une liaison covalente directe,
 X_4 représentant un groupement diaminoalcoylène, dioxyalcoylène, diaminoarylène, dioxyarylène, polyoxyalcoylène ou dithioalcoylène,

X_5 représentant un groupement alcoylène ou arylène, substitué ou
 10 non, ou bien un groupement diaminoalcoylène, diaminocycloalcoylène ou diaminoarylène éventuellement substitué,
 y étant un nombre égal à 0 ou 1,

R_7 , R_8 et R_9 représentant chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle pouvant contenir jusqu'à 12 atomes
 15 de carbone ;

X_2 représente un groupement de formule :

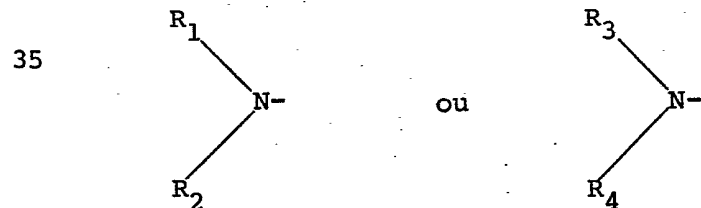
- $N(R_{10})$ - $(CO - X_3)_z$ - $CO - N(R_{11})$ - ,
 - $CO - O -$, - $CO - NH -$, - $O - CO - NH -$,
 20 - $CO - X_4 - CO -$ ou - $O - CO - X_5 - CO - O -$,

dans laquelle X_3 , X_4 et X_5 sont définis comme précédemment,
 z est un nombre égal à 0 ou 1, et R_{10} et R_{11} représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle pouvant
 contenir jusqu'à 12 atomes de carbone ;

25 avec la condition que, lorsque $p = 1$ et que X_1 représente un hétéroatome, z soit différent de 0.

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

30 Les groupes terminaux de 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



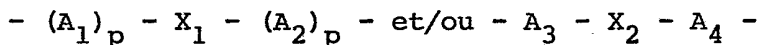
40 soit du type : XA_1^- , XA_2^- , XA_3^- ou XA_4^- .

Dans la formule (I) les substituants R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent notamment des groupements alcoyles, cycloalcoyles, alcényles, aryles ou aralcoyles, substitués ou non ; par exemple R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement alkyle ou hydroxy-alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement cycloalkylalkyle 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 phénylalkyle dont le groupement alkyle comporte de préférence de 1 à 3 atomes de carbone ; en particulier R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont des alcoyles ayant 1 - 10 C ; lorsque deux restes R_1 et R_2 ou R_3 et R_4 , attachés à un même atome d'azote, constituent avec celui-ci un cycle, ils peuvent former ensemble un cycle ayant 5 ou 6 chaînons, et le cycle peut comporter en outre un ou plusieurs autres hétéroatomes, notamment d'oxygène ou de soufre ; A_1 , A_2 , A_3 et A_4 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 ; X_1 représente notamment un groupement :

- NHCONH - , - S-S - ,
 - O - CO - NH - alcoylène - NH - CO - O - ,
 - CO - NH - alcoylène - NH - CO - ,
 - NHCOCNH - , - NH - CO - C_6H_4 - CO - NH - ,
 - O - CO - alcoylène - CO - O - ,
 - CO - NH - , - CO - O - , ou - CO - O - alcoylène - O - CO - ;
- X_2 représente notamment un groupement :
- CO - NH - alcoylène - NH - CO - ,
 - NH - CO - alcoylène - CO - NH - ,
 - NH - CO - C_6H_4 - C_6H_4 - CO - NH - ,
 - O - CO - C_6H_4 - CO - O - ,
 - O - CO - alcoylène - CO - O - ,
 - CO - O - , - CO - NH - ou - CO - O - (polyalcoxy) - CO - ,
- l'alcoylène étant défini comme pour A_1 , A_2 , A_3 et A_4 ci-dessus ;

$X^\ominus$ représente un anion dérivé d'un acide minéral ou dérivé d'un acide organique à faible masse moléculaire, et en particulier, un anion halogénure, sulfate, acétate ou paratoluènesulfonate.

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



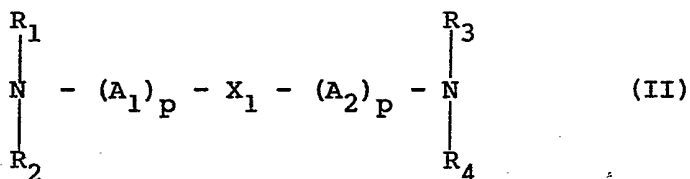
ont plusieurs valeurs différentes dans une même chaîne polymère.

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

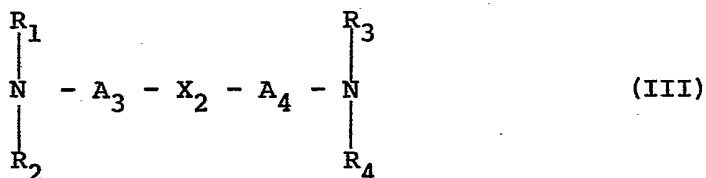
Généralement, ces polymères ont un poids moléculaire moyen compris entre 1000 et 50.000 environ.

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

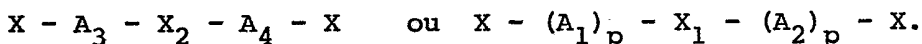
Ce procédé consiste à soumettre à une réaction de polycondensation au moins une amine de formule :



ou



avec un ou plusieurs dihalogénures de formule :



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 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
5 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 mono-
10 halogénure. 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 mono-halogénure.

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

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

20 Ils peuvent être utilisés dans les compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux et de la peau. Ils améliorent notamment les qualités des cheveux, facilitent le démêlage et protègent les cheveux contre les dégradations dues à l'environnement ou à des traitements cosmétiques à effet dégradant.

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

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

EXEMPLE 1 : Polymère de formule (I) pour lequel :

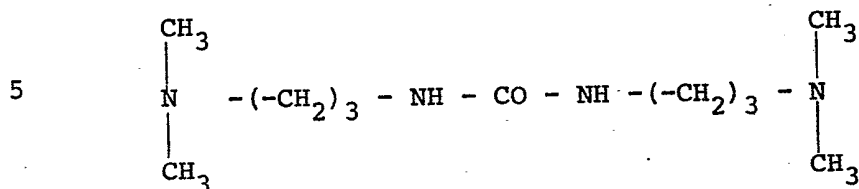
35 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$, $X^\theta = Cl^\theta$,

$A_1 = A_2 = - (CH_2)_3 -$, $A_3 = A_4 = (CH_2)_2$, $p = 1$,

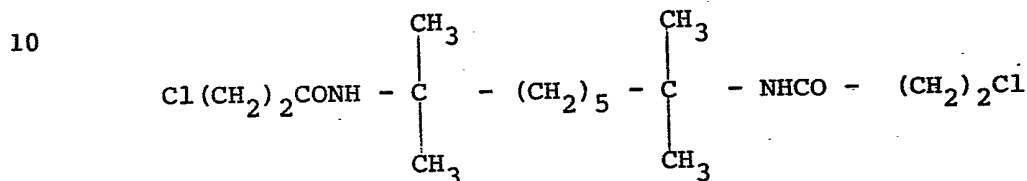
$X_1 = -NHCONH-$,

X_2 représente $-CO-NH-C(CH_3)_2-(CH_2)_5-C(CH_3)_2-NH-CO-$

On chauffe à reflux dans 50 cm³ de méthanol 0,1 mole de diamine :



et 0,1 mole de dichlorure :



Après évaporation du solvant, le résidu est lavé à l'éther éthylique et séché. Le polymère obtenu a une teneur en $\text{Cl}^\ominus$ égale à 94 % de la valeur théorique.

On a préparé de manière analogue les polymères des exemples suivants :

EXEMPLE 2 : Polymère de formule (I) pour lequel : $R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, X_1, A_2, p$ et X sont définis comme à l'exemple 1,

$A_3 = A_4 = \text{CH}_2$, et X_2 représente $-\text{CO} - \text{NH} - \text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 - \text{NH} - \text{CO} -$

Teneur en halogène ionique : 94,5 % de la théorie.

EXEMPLE 3 : Polymère de formule (I) pour lequel : $R_1, R_2, R_3, R_4, X_1, p$ et X sont définis comme à l'exemple 1,

$A_1 = A_2 = (\text{CH}_2)_2$, $A_3 = A_4 = \text{CH}_2$, et X_2 représente $-\text{CO} - \text{NH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{NH} - \text{CO} -$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 93 % de la théorie.

EXEMPLE 4 : Polymère de formule (I) pour lequel :

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, A_2, X_1, p$ et X sont définis comme à l'exemple 1,

$A_3 = A_4 = \text{CH}_2$, et X_2 représente $-\text{CO} - \text{NH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{NH} - \text{CO} -$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 96,5 % de la théorie.

EXEMPLE 5 : Polymère de formule (I) pour lequel :

R_1, R_2, R_3, R_4, p et X_1 sont définis comme à l'exemple 1,

$A_1 = A_2 = (\text{CH}_2)_2$, $A_3 = A_4 = \text{CH}_2$, $X^\ominus$ représente $\text{Cl}^\ominus$

et X_2 représente $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{NH}-\text{CO}-$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 92,1 % de la théorie.

EXEMPLE 6 : Polymère de formule (I) pour lequel :

- 5 $R_1, R_2, R_3, R_4, p, A_1, A_2, A_3$ et A_4 sont définis comme à l'exemple 5,

X_1 représente $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$, $X^\ominus = \text{Cl}^\ominus$

et X_2 représente

$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_2-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_2-\text{NH}-\text{CO}-$

- 10 Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 94 % de la théorie.

EXEMPLE 7 : Polymère de formule (I) pour lequel :

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, A_2, p, X_1, A_3, A_4$ et X sont définis comme à l'exemple 1,

et X_2 représente

- 15 $-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 94,3 % de la théorie.

EXEMPLE 8 : Polymère de formule (I) pour lequel :

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, p, X_1, A_2$ et X sont définis comme à l'exemple

- 20 $6, A_3 = A_4 = (\text{CH}_2)_2$

X_2 représente

$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-$ (ortho)

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 94,2 % de la théorie.

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

R_1, R_2, R_3, R_4, p , et X sont définis comme à l'exemple 7,

$X_1 = -\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4-\text{CONH}-$, $X_2 = -\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$

$A_3 = A_4 = (\text{CH}_2)_2$ et $A_1 = A_2 = -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 99 % de la théorie.

- 30 EXEMPLE 10 : Polymère de formule (I) pour lequel :

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $A_1 = A_2 = \text{CH}_2$, $p = 1$,

$A_3 = A_4 = (\text{CH}_2)_2$, $X^\ominus = \text{Cl}^\ominus$,

- 35 X_1 représente $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} - (\text{CH}_2)_6 - \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{NH}-\text{CO}-$,

et X_2 représente

$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-$ (ortho)

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 90 % de la théorie.

EXEMPLE 11 : Polymère de formule (I) pour lequel :

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$, $A_1 = A_2 = (\text{CH}_2)_2$, $p = 1$,

$X_1 = -\text{S} - \text{S} -$,

$A_3 = A_4 = (\text{CH}_2)_4$, $X^\ominus = \text{Cl}^\ominus$

et X_2 représente

$-\text{O} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{O} -$ (para)

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 99 % de la théorie.

EXEMPLE 12 : Polymère de formule (I) pour lequel :

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$, $p = 1$, $X^\ominus = \text{Cl}^\ominus$,

$A_1 = A_2 = A_3 = A_4 = (\text{CH}_2)_3$,

X_1 représente $-\text{NH} - \text{CO} - \text{CO} - \text{NH} -$ et

X_2 représente $-\text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_6 - \text{CO} - \text{O} -$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$ 84 % de la théorie.

EXEMPLE 13 : Polymère de formule (I) pour lequel :

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$, $p = 1$,

$A_1 = A_2 = -(\text{CH}_2)_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 -$, $A_3 = \text{CH}_2$,

$A_4 = (\text{CH}_2)_3$, $X^\ominus = \text{Cl}^\ominus$,

X_1 représente $-\text{NH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{NH} -$ (para), et

X_2 représente $-\text{CO} - \text{O} -$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 80 % de la théorie.

EXEMPLE 14 : Polymère de formule (I) pour lequel :

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$, $p = 1$, $X^\ominus = \text{Cl}^\ominus$,

$A_1 = A_2 = -\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 -$, $A_3 = \text{CH}_2$, $A_4 = (\text{CH}_2)_2$,

X_1 représente $-\text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_6 - \text{CO} - \text{O} -$, et

X_2 représente $-\text{CO} - \text{NH} -$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 82 % de la théorie.

EXEMPLE 15 : Polymère de formule (I) pour lequel :

$R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$, $A_1 = A_3 = A_4 = \text{CH}_2$,

$A_2 = (\text{CH}_2)_3$, $p = 1$, $X^\ominus = \text{Cl}^\ominus$,

X_1 représente $-\text{CO} - \text{NH} -$

et X_2 représente $-\text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{CO} -$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 84 % de la théorie.

EXEMPLE 16 : Polymère de formule (I) pour lequel :

5 $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$, $A_1 = A_3 = A_4 = \text{CH}_2$,
 $A_2 = (\text{CH}_2)_3$, $p = 1$, $X^\ominus = \text{Cl}^\ominus$, $X_1 = -\text{CO} - \text{O} -$
 et X_2 représente $-\text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{CO} -$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 81 % de la théorie.

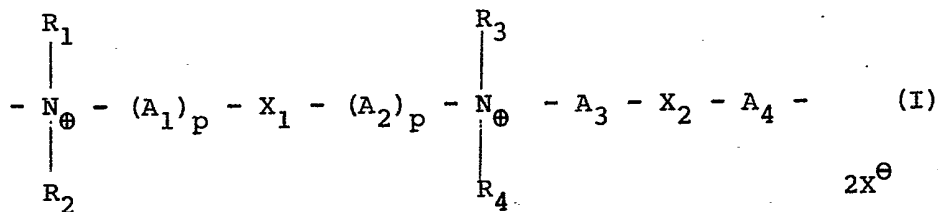
EXEMPLE 17 : Polymère de formule (I) pour lequel :

10 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{C}_4\text{H}_9$, $A_1 = A_2 = \text{CH}_2$, $A_3 = A_4 = (\text{CH}_2)_2$,
 $p = 1$, $X^\ominus = \text{Cl}^\ominus$, X_1 représente $-\text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{CO} -$
 et X_2 représente $-\text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} - \text{NH} -$

Teneur en $\text{Cl}^\ominus$: 86 % de la théorie.

REVENDICATIONS

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



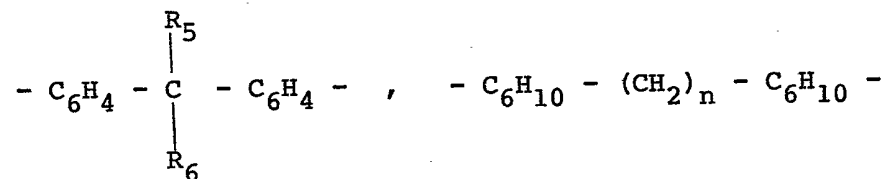
dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , égaux ou différents, représentent chacun un groupement hydrocarboné éventuellement substitué contenant jusqu'à 20 atomes de carbone,

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

A_1 , A_2 , A_3 et A_4 , identiques ou différents, représentent chacun un groupement alcoylène ou arylène substitué ou non pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone ;

p est un nombre égal à 0 ou 1 ;

lorsque $p = 0$, X_1 représente un groupement

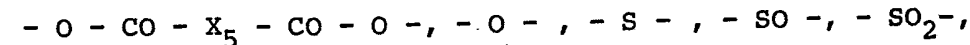
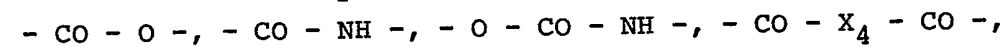
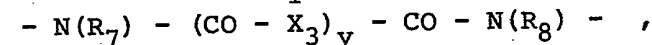


n étant un nombre entier pouvant varier de 1 à 6,

R_5 et R_6 représentant chacun un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle, substitué ou non, ayant jusqu'à 20 atomes de carbone,

ou R_5 et R_6 pouvant former ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont reliés, un cycle à 5 ou 6 chaînons ;

lorsque $p = 1$, X_1 représente un groupement de formule :



X_3 représentant un alcoylène, éventuellement interrompu par un groupement $-S - S -$, un alcénylène, un arylène, un diamino-

- alcoylène, un diaminoarylène, un dioxyalcoylène, un polyoxyalcoylène ou un dioxyarylène,
ou bien X_3 représentant une liaison covalente directe,
 X_4 représentant un groupement diaminoalcoylène, dioxyalcoylène,
5 diaminoarylène, dioxyarylène, polyoxyalcoylène ou dithioalcoylène,
 X_5 représentant un groupement alcoylène ou arylène, substitué ou non, ou bien un groupement diaminoalcoylène, diaminocycloalcoylène ou diaminoarylène éventuellement substitué,
10 y étant un nombre égal à 0 ou 1,
 R_7 , R_8 et R_9 représentant chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle pouvant contenir jusqu'à 12 atomes de carbone ;
 X_2 représente un groupement de formule
15 $-N(R_{10})-(CO-X_3)_z-CO-N(R_{11})-$
 $-CO-O-$, $-CO-NH-$, $-O-CO-NH-$,
 $-CO-X_4-CO-$ ou $-O-CO-X_5-CO-O-$,
dans laquelle X_3 , X_4 et X_5 sont définis comme précédemment,
20 z est un nombre égal à 0 ou 1, et R_{10} et R_{11} représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle pouvant contenir jusqu'à 12 atomes de carbone ;
avec la condition que, lorsque $p = 1$ et que X_1 représente un hétéroatome, z soit différent de 0.
25 2. Polymères suivant la revendication 1 caractérisés par le fait que R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent des groupements alcoyles, cycloalcoyles, alcényles, aryles ou aralcoyles, substitués ou non.
3. Polymères selon la revendication 1, caractérisés par
30 le fait que, lorsque R_1 et R_2 et/ou R_3 et R_4 représentent ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés, un cycle, il s'agit d'un cycle à 5 ou 6 chaînons, substitué ou non, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.
4. Polymères selon la revendication 1, caractérisés par
35 le fait que R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement alcoyle ayant 1 à 10 atomes de carbone.
5. Polymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X_1 représente notamment
40 $-NHCONH-$, $-S-S-$, $-O-CO-NH-$ alcoylène $-NH-CO-O-$,

- CO - NH - alcoylène - NH - CO - , - NHCOCNH - ,
 - NH - CO - C₆H₄ - CO - NH - , - O - CO - alcoylène - CO - O - ,
 - CO - NH - , - CO - O - ou - CO - O - alcoylène - O - CO - .

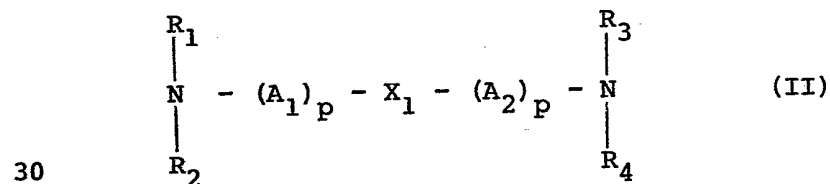
5 6. Polymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X₂ représente un groupement

- CO - NH - alcoylène - NH - CO - ,
 - NH - CO - alcoylène - CO - NH - ,
 10 - NH - CO - C₆H₄ - C₆H₄ - CO - NH - ,
 - O - CO - C₆H₄ - CO - O - , - O - CO - alcoylène - CO - O - ,
 - CO - O - , -CO - NH - ou CO - O - (polyalcoxy) - CO - ,
 l'alcoylène étant défini comme pour A₁, A₂, A₃ et A₄ ci-dessus.

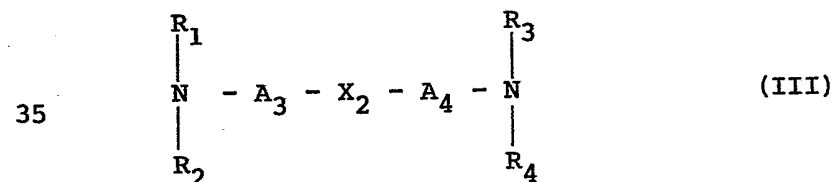
15 7. Polymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X^Θ représente un anion dérivé d'un acide minéral ou dérivé d'un acide organique à faible masse moléculaire et en particulier un anion halogénure, sulfate acétate ou paratoluènesulfonate.

20 8. 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 environ.

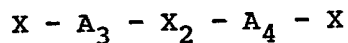
25 9. Procédé de préparation de polymères tels que définis dans l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on soumet à une réaction de polycondensation au moins une amine de formule



ou



avec un ou plusieurs dihalogénures de formule :



40 ou X - (A₁)_p - X₁ - (A₂)_p - X.

- 5 10. Applications des polymères, tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, comme assistants dans le traitement des fibres textiles naturelles ou synthétiques, comme agents antimicrobiens, comme agents dispersants, émulsionnants ou flocculants.