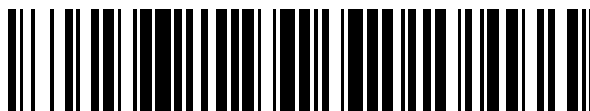


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 549**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2008 E 08851741 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **01.09.2010 EP 2222750**

54 Título: **Proceso para la alcoxilación de polímeros que contienen el grupo amino**

30 Prioridad:

23.11.2007 EP 07121398

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

01.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BOECKH, DIETER;
FRENZEL, STEFAN;
BITTNER, CHRISTIAN;
MISSKE, ANDREA;
ANNEN, ULRICH;
SAGER, WILFRIED;
EBERT, SOPHIA y
EICHHORN, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 394 549 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

Proceso para la alcoxilación de polímeros que contienen el grupo amino

La presente invención se relaciona con un proceso para la alcoxilación de un polímero que comprende por lo menos una unidad de monómero que tiene grupos NH y opcionalmente grupos NH₂, y describe composiciones de polímero que se pueden obtener mediante este proceso.

Los compuestos que contienen la amina alcoxilada son bien conocidos y se utilizan por ejemplo como ingredientes de composiciones de limpieza.

La preparación de los compuestos que contienen la amina alcoxilada se describe por ejemplo por H.L. Sanders et. al., Journal of the American Oil Chemists Society 46 (1969), 167-170. Aquí, se describe la etoxilación de las aminas grasas.

El mecanismo de las aminas etoxilantes resulta en compuestos de nitrógeno cuaternarios que actúa como catalizadores pero que también se someten a eliminación Hofmann que resulta en subproductos que provocan productos con mal olor y color.

Otro problema asociado con la alcoxilación de las aminas resulta del hecho que en la primera etapa de adición el grupo hidroxialquilo se hace reaccionar con el grupo amino y en etapas de adición posteriores (el grado de alcoxilación es > 1) solo se involucran grupos hidroxil provocando valores mayores de viscosidad con un aumento en el grado de alcoxilación. Por lo tanto, la alcoxilación de las aminas se lleva a cabo frecuentemente como una reacción en etapas multietapa.

En el caso de polímeros funcionalizados amino etoxilados se describe en el documento WO-A 99/16811 que el uso de agentes de blanqueamiento como NaBH₄ puede mejorar las propiedades de color.

Como se mencionó anteriormente, otro problema asociado con la alcoxilación de polímeros que contienen aminas es el hecho que los productos resultantes pueden tener viscosidad aumentada que resulta en dificultades durante la fabricación.

En el documento WO-A 97/23546 este problema se resuelve al utilizar solventes convencionales. Esto resulta en el inconveniente después de tener el producto alcoxilado deseado de un solvente que se ha retirado. Posteriormente, el rendimiento de tiempo-espacio para dichos procesos es bajo.

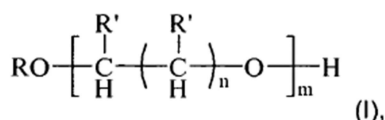
Sin embargo, subsiste una necesidad de proporcionar procesos para eliminar estos inconvenientes por lo menos en parte.

De acuerdo con lo anterior, un objeto de la presente invención es la condición de dichos procesos.

Este problema se resuelve por un proceso para la alcoxilación de un primer polímero que comprende por lo menos una unidad de monómero que tiene grupos NH y opcionalmente grupos NH₂, en donde el primer polímero tiene un peso molecular M_w de por lo menos 500 g/mol, que comprende las etapas de

(a) hacer reaccionar el primer polímero con óxido de alquileo en una mezcla de reacción que comprende un solvente hasta el grado promedio de alcoxilación de cada grupo NH y cada grupo NH₂ opcional, calculado como dos grupos NH, es de 0.75 a 1.25;

(b) agregar un segundo polímero de la fórmula (I)



en donde R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, cada R' es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o hidrógeno, cada n es independientemente de 1 a 5 y m es de 5 a 40, a la mezcla de reacción de la etapa (a);

(c) por lo menos retirar parcialmente el solvente de la mezcla de reacción de la etapa (b); y

(d) hacer reaccionar adicionalmente la mezcla de reacción de la etapa (c) con óxido de alquileo a una temperatura dada hasta el grado promedio de alcoxilación de cada grupo NH y cada grupo NH₂ opcional, calculado como dos grupos NH, del primer polímero es de 2 a 40.

5 Se encuentra que el uso de un segundo polímero de acuerdo con la fórmula (I) se puede utilizar para disminuir la viscosidad del primer polímero alcoxilado al formar una composición de polímero de tal manera que en la segunda etapa de alcoxilación el solvente utilizado en la primera etapa no se requiere y por lo menos se puede retirar parcialmente en la etapa (c).

10 Esto resulta en mayor rendimiento tiempo-espacio debido a que la alcoxilación en la etapa (d) se lleva a cabo sin un solvente convencional (independiente de las trazas restantes) y el segundo polímero agregado que también se puede alcoxilar puede permanecer en la composición que es útil en composiciones de limpieza.

Debido a que el segundo polímero de la fórmula (I) tiene solo un grupo hidroxilo que se puede alcoxilar y el primer polímero comprende por lo menos una unidad de monómero que tiene grupos NH y opcionalmente la cantidad de grupos NH₂ (en % en peso) del segundo polímero alcoxilado se reduce con el grado aumentado de alcoxilación.

15 El proceso para la alcoxilación de un primer polímero de acuerdo con la presente invención comprende la etapa (a) de hacer reaccionar el primer polímero con óxido de alquileo en una mezcla de reacción que comprende un solvente hasta el grado promedio de alcoxilación de cada grupo NH y cada grupo NH₂ opcional, calculado como dos grupos NH, es de 0.75 a 1.25, preferiblemente de 0.8 a 1.0, especialmente de 0.85 a 0.95.

El primer polímero comprende por lo menos una unidad de monómero que tiene grupos NH y opcionalmente grupos NH₂ y tiene un peso molecular M_w de por lo menos 500 g/mol.

20 El peso molecular M_w más preferido está en el rango de 500 g/mol a 1 000 000 g/mol, aún más preferido en el rango de 500 g/mol a 10 000 g/mol.

Debido a que la presencia de por lo menos una unidad de monómero que tiene grupos NH y opcionalmente NH₂ el primer polímero comprende una multitud de grupos NH dependientes de la frecuencia del motivo de repetición de la primera unidad de monómero.

25 Los polímeros típicos son polialquileo iminas, polivinil aminas, poliéter aminas y el grupo amino que contiene poli amidas.

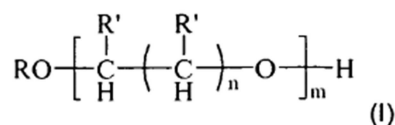
Preferiblemente el primer polímero es un polietileno imina o grupo amino que contiene poliamidas.

30 En la etapa (a) más o menos grupos NH se alcoxilan con un primer grupo hidroxialquilo. Debido a que un grupo amina primario puede reaccionar con dos óxidos de alquileo este grupo se considera como dos grupos NH. Sin embargo, debido a que la alcoxilación es un proceso estadístico que resultará de la primera etapa de alcoxilación (a) en un grado promedio de alcoxilación de 0.75 a 1.25 o un grado preferido como se mencionó anteriormente.

Para esta etapa no es crítica la presencia de un solvente. Sin embargo, la mezcla de reacción comprende un solvente. Para esta etapa de reacción (a) se puede utilizar un solvente convencional. Se prefiere que el solvente comprenda agua. Adicionalmente el solvente puede ser agua.

35 La alcoxilación en el proceso de la presente invención se conduce utilizando un óxido de alquileo. El óxido de alquileo es preferiblemente un óxido de alquileo en donde el grupo alquileo tiene 2 a 5 átomos de carbono. Ejemplos son óxido de etileno y óxido de propileno. Preferiblemente el óxido de alquileo es óxido de etileno.

Después de la terminación de la primera etapa de alcoxilación (a) se agrega el segundo polímero de la fórmula (1)



40 En la etapa (b). En la fórmula (I) las variables tienen el siguiente significado.

R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, cada R' es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o hidrógeno, cada n es independientemente de 1 a 5 y m de 5 a 40.

- 5 Dentro del significado de la presente invención el término polímero también abarca una mezcla de polímero que incluye un polímero como se define en más detalle, en donde este polímero es preferiblemente el componente principal de la mezcla, preferiblemente en una cantidad de por lo menos 50 % en peso, más preferido de por lo menos 75 % en peso con base en el peso total de la mezcla.

Preferiblemente, R es en la fórmula (I) un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono. Más preferido R es un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono. Aún más preferido R es metilo.

- 10 Preferiblemente cada R' es independientemente metilo o hidrógeno.

Preferiblemente cada n es igual y más preferido n es 1.

- 15 La definición de R' y n resulta en una unidad de monómero que tiene un motivo de repetición en donde cada unidad es idéntica que es preferida o en donde existen dos o más unidades de monómero diferentes. En el caso que existan más unidades de monómero se prefiere, que solo estén presentes dos unidades de monómero diferentes, en donde las diferentes unidades de monómero se pueden distribuir estadísticamente o en forma de bloque.

Preferiblemente m en la fórmula (I) es de 5 a 30.

Preferiblemente, el peso molecular del segundo polímero de la fórmula (I) M_w es de 300 a 3000 g/mol.

Después de haber agregado el segundo de la fórmula (I) el solvente, se retira por lo menos parcialmente en la etapa (c).

- 20 El retiro se puede conducir por los métodos conocidos en la técnica que incluyen destilación bajo vacío y/o calor.

También se pueden utilizar gases de depuración para retirar el solvente. En algunos casos, se pueden utilizar materiales de adsorción como tamices moleculares o zeolitas.

Se prefiere que el solvente se retire completamente. Sin embargo puede ser aceptable retirar el solvente en parte, preferiblemente en el contenido restante del solvente está en el rango de ppm (menor de 1000 ppm).

- 25 En la etapa (d) del proceso de la presente invención la mezcla de reacción resultante de la etapa (c) se hace reaccionar adicionalmente con óxido de alquileo a una temperatura dada hasta el grado promedio de alcoxilación de cada grupo NH y cada grupo NH_2 opcional, calculado como dos grupos NH, del primer polímero es de 2 a 40.

El grado promedio de alcoxilación más preferido es de 2 a 20.

La temperatura de reacción dada en la etapa (d) está preferiblemente en el rango de 55 °C a 160 °C.

- 30 Preferiblemente la temperatura está en el rango de 80 a 120 °C.

La alcoxilación en la etapa (d) se conduce preferiblemente en la presencia de un catalizador base, que se conoce de manera general en la técnica y puede ser hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

- 35 El catalizador base se agrega antes de reaccionar adicionalmente en la etapa (d). El catalizador se puede agregar después de la etapa (c) o entre la etapa (b) y (c) o entre la etapa (a) y etapa (b). También es posible empezar con por lo menos el retiro parcial en la etapa (c), agregar el catalizador y para completar por lo menos el retiro parcial del solvente de tal manera que la adición del catalizador se conduce durante la etapa (c).

Se describe aquí una composición de polímero que se puede obtener del proceso de la presente invención que comprende los productos de alcoxilación del primer y el segundo polímero.

- 40 Esta composición de polímero se puede utilizar en la limpieza de composiciones sin separar los productos de alcoxilación.

Se prefiere que el producto de alcoxilación del segundo polímero sea de 1 a 10 % en peso con base en la cantidad del producto de alcoxilación del primer polímero.

Ejemplos**Ejemplo 1 (PEI 5000-10 EO/NH-7 PO/NH)**

Se lavan 1012.7 g de Lupasol G100 ® of BASF AG, Ludwigshafen (Alemania), que es una solución acuosa con 50 % en peso de polietileno imina con un peso molecular promedio de 5000 g/mol (PEI 5000), en un autoclave de 2 litros a 80 °C con nitrógeno hasta 5 bar.

La temperatura se eleva a 120 °C y se agrega 466.3 g de óxido de etileno dentro de 310 minutos. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas. El producto resultante se enfría, se enjuaga con nitrógeno y el desgasificado resulta en un líquido viscoso amarillo (1472 g).

Se combina 168.7 g de este líquido con 14.88 g de una solución KOH (40 % en peso) y 17.85 g de Pluriol A 350 E ® de BASF AG, Ludwigshafen (Alemania), que es el monometil éter de polietilenglicol con un peso molecular promedio de 350 g/mol. La mezcla resultante se lava con nitrógeno y se somete a vacío aumentando la temperatura de 70 °C a 120 °C a 20 mbar durante 3 horas para retirar el agua. Después que se agregan 586 g de óxido de etileno a 145 °C y se hacen reaccionar durante 60 minutos. Posteriormente se agrega 576 g de óxido de propileno a 145 °C y se hace reaccionar durante 60 minutos. La composición de polímero se enfría a 80 °C y se enjuaga con nitrógeno que resulta en 1260 g del producto.

Ejemplo 2

Se miden las viscosidades dinámicas [mPas] utilizando el aparato HAAKE Rheostress RS 150, método de placa cónica.

Polímero	100 °C	120 °C	140 °C
PEI 5000 + 1 EO/NH	28000	8400	ca. 6000
PEI 5000 + 1 EO/NH + 15 % en peso de Pluriol A 350 E	3800	1300	620

Ejemplo 3

Polímero de dietilenotriamina + ácido adípico (36:35) + 30 EO/NH

Se introduce 1379,2 g del polímero que se puede obtener al condensar dietilenotriamina y ácido adípico (relación molar 36:35) en la forma de una solución acuosa (73 %) en un autoclave a 70 °C y se lava con nitrógeno hasta 5 bar. La temperatura se eleva a 90 °C y se agrega 210,6 g de óxido de etileno en porciones durante 3,5 h. Para completar la reacción, la mezcla se agita durante 3 h adicionales. Se obtiene un líquido amarillo viscoso (1565 g, 76,7 % en agua), que consiste de un polímero de dietilenotriamina y ácido adípico con 0.9 óxido de etileno por enlace NH. El número de color de yodo es 1,4 (10 % en agua).

El polímero obtenido (179,2 g) se introduce en un autoclave y 9,29 g de hidróxido de potasio (50 % de solución en agua) y 27,5 g de Pluriol A 1000 E de BASF AG, Ludwigshafen (Alemania), que es el monometiléter de polietilenglicol con un peso molecular promedio de 1000 g/mol. La mezcla resultante se lava con nitrógeno y se somete a vacío aumentando la temperatura a 90 °C a 20 mbar durante 2 horas para retirar el agua. Se agregan 792 g de óxido de etileno a 90 °C. La mezcla se deja post-reaccionar durante 3 horas. La composición de polímero se enfría a 80 °C y se lava con nitrógeno. Se obtiene un sólido marrón (950 g), que consiste de un polímero de dietilenotriamina y ácido adípico con 30 mol de óxido de etileno por mol de enlace NH.

Ejemplo 4

Se miden las viscosidades dinámicas [mPas] utilizando el aparato HAAKE Rheostress RS 150, método de placa cónica.

Polímero	100°C	130°C
DETA+ADS (36:35)+0,9 EO/NH	105000	15 000
DETA+ADS (36:35)+0,9 EO/NH+ 20 % en peso de Pluriol A 1000E	47 000	ca. 4000

Ejemplo 5:

Polímero de dietilenotriamina + ácido adípico (5:4) + 5,3 EO/NH

Se introduce 1373,5 g del polímero obtenido al condensar dietilenotriamina y ácido adípico (relación molar 5:4) en la forma de una solución acuosa (69 %) en un autoclave a 70°C y se lava con nitrógeno hasta 5 bar. La temperatura se eleva a 90°C y se agrega 303 g de óxido de etileno en porciones durante 3 h. Para completar la reacción, la mezcla se agita durante 1 h adicional. Se obtiene un líquido viscoso amarillo (1660 g, 67 % en agua), que consiste de un polímero de dietilenotriamina y ácido adípico con 0.9 óxido de etileno por enlace NH.

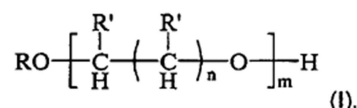
El polímero obtenido (375 g) se introduce en un autoclave y 26,5 g de hidróxido de potasio (40 % de solución en agua) y 76,8 g de Pluriol A 1000 E de BASF AG, Ludwigshafen (Alemania), que es el monometiléter de polietilenglicol con un peso molecular promedio de 1000 g/mol. La mezcla resultante se lava con nitrógeno y se somete a vacío aumentando la temperatura a 90°C a 20 mbar durante 2 horas para retirar el agua. Se agregan 344,8 g de óxido de etileno a 90°C en porciones durante 2 horas. La mezcla se deja post-reaccionar durante 3 h. La composición de polímero se enfría a 80°C y se lava con nitrógeno. Se obtiene un líquido viscoso marrón claro (690 g), que consiste de un polímero de dietilenotriamina y ácido adípico con 5,3 mol de óxido de etileno por mol de enlace NH. El número de color de yodo es 1,0 (10 % en agua).

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la alcoxilación de un primer polímero que comprende por lo menos una unidad de monómero que tiene grupos NH y opcionalmente grupos NH₂, en donde el primer polímero tiene un peso molecular M_w de por lo menos 500 g/mol, que comprende las etapas de

- 5 (a) hacer reaccionar el primer polímero con óxido de alquileo en una mezcla de reacción que comprende un solvente hasta el grado promedio de alcoxilación de cada grupo NH y cada grupo NH₂ opcional, calculado como dos grupos NH, es de 0.75 a 1.25;

(b) agregar un segundo polímero de la fórmula (I)



- 10 en donde R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, cada R' es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o hidrógeno, cada n es independientemente de 1 a 5 y m es de 5 a 40, a la mezcla de reacción de la etapa (a);

(c) por lo menos retirar parcialmente el solvente de la mezcla de reacción de la etapa (b); y

- 15 (d) hacer reaccionar adicionalmente la mezcla de reacción de la etapa (c) con óxido de alquileo a una temperatura dada hasta el grado promedio de alcoxilación de cada grupo NH y cada grupo NH₂ opcional, calculado como dos grupos NH, del primer polímero es de 2 a 40.

2. Proceso de la Reivindicación 1, en donde el primer polímero es polialquileo imina, una polivinil amina, poliéter amina, o un grupo amino que contiene poliamida.

3. Proceso de la Reivindicación 2, en donde el primer polímero es polietileno imina.

- 20 4. Proceso de una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el óxido de alquileo es óxido de etileno.

5. Proceso de una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el solvente comprende agua.

6. Proceso de una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en la fórmula (I) R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono.

- 25 7. Proceso de una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en la fórmula (I) cada R' es independientemente metilo o hidrógeno.

8. Proceso de una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en la fórmula (I) n es 1.

9. Proceso de una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde en la fórmula (I) m es de 5 a 30.

10. Proceso de una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde en la etapa (c) el solvente por lo menos se retira parcialmente mediante destilación.

- 30 11. Proceso de una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el grado promedio de alcoxilación del primer polímero en la etapa (d) es de 2 a 20.

12. Proceso de una de las reivindicaciones 1 a 11, en donde etapa (d) se conduce a una temperatura en el rango de 55°C a 160°C.

- 35 13. Proceso de una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la etapa (d) se conduce en la presencia de un catalizador base.