

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 238**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/16** (2006.01)

**C08G 73/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2011 E 11723042 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2576054**

54 Título: **Polialquilenpoliaminas por aminación de alcohol catalizada homogéneamente**

30 Prioridad:

**31.05.2010 EP 10164492**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.07.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHAUB, THOMAS;  
BUSCHHAUS, BORIS;  
MELDER, JOHANN-PETER;  
PACIELLO, ROCCO;  
HÜFFER, STEPHAN y  
WITTELER, HELMUT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 477 238 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

Polialquilenpoliaminas por aminación de alcohol catalizada homogéneamente

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polialquilenpoliaminas por aminación de alcohol catalítica de alcanolaminas o di-o poliaminas con di- o polioles:

5 Las polietileniminas son productos valiosos con varios usos diferentes. Por ejemplo, las polietileniminas se usan: a) como promotor de adherencia para tinta de impresión para películas laminadas; b) como auxiliares (adhesión) para la producción de películas de material compuesto de múltiples capas, que no sólo tienen diferentes capas de polímeros compatibilizadas, sino también láminas metálicas; c) como promotores de adhesión para adhesivos, por ejemplo, junto con alcohol polivinílico, copolímeros de butirato, acetato y estireno, o como un promotor de la cohesión de los adhesivos de etiquetas; d) PEI de bajo peso molecular también se puede usar como un agente de entrelazamiento/endurecedor en las resinas epoxi y adhesivos de poliuretano; e) como cebador en aplicaciones de recubrimiento para mejorar los sustratos de adhesión tal como vidrio, madera, plástico y metal; f) para mejorar la adhesión en húmedo en pinturas en emulsión estándar y también mejorar la resistencia a lluvia instantánea de las pinturas, por ejemplo, marcas en el pavimento; g) como un agente formador de complejos con alta capacidad de unión de metales pesados tales como Hg, Pb, Cu, Ni y floculantes en el tratamiento de agua/procesamiento de agua; h) como auxiliar de penetración de activos de las formulaciones de sales metálicas en la conservación de madera; i) como inhibidores de corrosión para hierro y metales no ferrosos; j) para la inmovilización de proteínas y enzimas. Para estas aplicaciones también se pueden usar otras polialquilenpoliaminas que no son derivadas de etilenimina.

20 Las polietileniminas se obtienen actualmente mediante la homopolimerización de etilenimina. La etilenimina es un intermediario altamente reactivo, corrosivo y tóxico, que puede ser representado de diferentes maneras (aziridinas, Ulrich Steuerle, Robert Feuerhake, en la Enciclopedia Ullmann de Química Industrial, 2006, Wiley-VCH, Weinheim).

25 En el procedimiento de  $\beta$ -cloroetilamina, se obtiene etilenimina mediante la reacción de  $\beta$ -cloro-etilamina con NaOH. Este procedimiento puede conducir a la polimerización no deseada de  $\beta$ -cloroetilamina por la eliminación de HCl, que debe evitarse cuidadosamente. Además, es una desventaja el uso de dos equivalentes de NaOH y la formación del co-producto de NaCl.

30 En el procedimiento de Dow, la etilenimina puede obtenerse por reacción de 1,2-dicloroetano con tres equivalentes de amoníaco. Una desventaja es el uso de grandes cantidades de amoníaco, la formación del co-producto de cloruro de amonio, la corrosividad de la mezcla de reacción, así como la contaminación del producto.

En el procedimiento de Wencker en la primera etapa, el 2-aminoetanol se hace reaccionar con ácido sulfúrico a hidrógeno-sulfato de 2-aminoetilo. La etilenamina se obtiene a partir de este en el segundo paso agregando dos equivalentes de NaOH. También, el uso de ácido sulfúrico y NaOH así como la formación del coproducto de sulfato de sodio son perjudiciales.

35 Durante la deshidrogenación catalítica de 2-aminoetanol, la etilenimina se obtiene mediante la deshidrogenación catalítica de 2-aminoetanol en la fase gaseosa a 250 hasta 450 °C. Las desventajas de este método son la recuperación laboriosa del producto por destilación, el alto consumo de energía y vida corta del catalizador.

40 Además de los inconvenientes mencionados en los métodos para la preparación de etilenimina, la síntesis de polietileniminas, la base de este compuesto de partida es problemática dado que debe manejarse etilenimina, que es altamente reactiva, tóxica y corrosiva. También debe garantizarse que no permanece la etilenimina en los productos resultantes o flujos de residuos.

Para la preparación de polialquilenpoliaminas  $-(\text{CH}_2)_x\text{N}-$  con grupos alquilenos  $> \text{C}_2$  ( $x > 2$ ) no derivados de aziridina, no hay procedimientos análogos a la ruta de aziridina, como resultado de lo cual no ha sido un procedimiento efectivo en costos para su preparación.

45 La aminación catalizada homogéneamente de alcoholes se selecciona de la bibliografía para la síntesis de aminas primarias, secundarias y terciarias, a partir de alcoholes y aminas conocidas, en todas las realizaciones descritas se obtienen productos monoméricos. En US 3 708 539, la síntesis de aminas primarias, secundarias y terciarias se ha descrito mediante el uso de un complejo de rutenio-fosfina. En Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi Tetrahedron Lett. 1981, 28, 2667-2670 se describen informes de la preparación de arilaminas mediante la aminación de alcoholes con anilina usando  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$  como catalizador. El documento EP 0 034 480 A2 se describe la preparación de N-alquil- o N,N-dialquilaminas por la reacción de aminas primarias o secundarias con un alcohol primario o secundario mediante el uso de un catalizador de iridio, rodio, rutenio, osmio, platino, paladio y renio. En el documento EP 0 239 934 A1 se describe la síntesis de productos mono- y diaminados a partir de dioles, tales

como 1,3-propanodiol y etilenglicol descrito con aminas secundarias usando complejos de fosfina de rutenio e iridio. En K.I. Fujita, R. Yamaguchi Synlett, 2005, 4, 560-571, la síntesis de aminas secundarias por la reacción de alcoholes con aminas primarias, así como la síntesis de aminas cíclicas descritas por la reacción de aminas primarias con dioles por cierre de anillo usando catalizadores de iridio. En Tillack A., D. Hollmann, Mevius K., D. Michalik, Bahn S., M. Beller, J. Org. Chem., 2008, 4745-4750, en A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik M. Beller, Tetrahedron Lett. 2006, 47, 8881 -8885, en D. Hollmann, Bahn S., Tillack A., M. Beller, Angew. Angew. Ed. 2007, 46, 8291 -8294, y en M. Haniti, S.A. Hamid, C.I. Allen, G.W. Cordero, A. C. Maxwell, H.C. Maytum, A.J.A. Watson, J.M.J. Williams, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 1766-1774 se describen la síntesis de aminas secundarias y terciarias sobre la base de aminas primarias y secundarias y alcoholes usando catalizadores homogéneos de rutenio. La síntesis de aminas primarias por la reacción de alcoholes con amoníaco, usando un catalizador de rutenio homogéneo se describió en "C. Gunanathan D. Milstein Angew. Angew. Ed. 2008, 47, 8661 -8664".

En el documento DE-A 26 24 135 se describe la producción de polialquilenpoliaminas por reacción de alquilendiaminas con dioles en presencia de ácido fosfórico, sus anhídridos, sales metálicas y ésteres, a temperaturas de 250 a 350 °C en fase líquida.

15 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de polialquilenpoliaminas en los que no se usa aziridina y no se forman subproductos indeseables.

El objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de polialquilenpoliaminas por aminación de alcohol catalizada, en donde (i) los aminoalcoholes alifáticos se hacen reaccionar entre sí o (ii) diaminas alifáticas o poliaminas se hacen reaccionar con dioles alifáticos o polioles con eliminación de agua en presencia de un catalizador, en donde el catalizador es un catalizador de complejo de metal de transición que está presente en forma disuelta de manera homogénea en el medio de reacción.

De acuerdo con la invención se obtienen polialquilenpoliaminas por reacción de (i) amino alcoholes alifáticos junto con la eliminación de agua o (ii) se obtiene a partir de diaminas alifáticas o poliaminas con dioles alifáticos o polioles con eliminación de agua de procesamiento, cada uno en presencia de un catalizador. Los aminoalcoholes alifáticos adecuados contienen por lo menos un grupo amino primario o secundario y por lo menos un grupo OH. Ejemplos incluyen alcanolaminas lineales o ramificadas tales como monoetanolamina, dietanolamina, 3-aminopropano-1-ol, 2-aminopropano-1-ol, 4-aminobutano-1-ol, 2-aminobutano-1-ol, 3-aminobutano-1-ol, 5-aminopentano-1-ol, 1-aminopentano-2-ol, 6-aminoheptano-1-ol, 2-aminoheptano-1-ol, 7-aminoheptano-1-ol, 2-aminoheptano-2-ol, 8-aminooctano-1-ol, 2-aminooctano-1-ol, 1-(2-hidroxiethyl)piperacina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, butiletanolamina, propiletanolamina, etiletanolamina y metiletanolamina.

Las diaminas alifáticas adecuadas que, contienen por lo menos dos grupos amino primarios o por lo menos uno primario y uno secundario o por lo menos dos grupos amino secundarios, de preferencia contienen dos grupos amino primarios. Ejemplos son el etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,2-butilendiamina, 1,5-diaminopentano, 1,2-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,2-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,2-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,2-Diaminooctano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, isoforondiamina, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, polieteraminas, piperacina, 3-(ciclohexil-amino)propilamina, 3-(metilamino)propilamina, y N,N-bis(3-aminopropil)metilamina.

Ejemplos de dioles alifáticos incluyen etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, butano-2,3-diol, neopentilglicol, 1,2-butilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,2-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 2,4-dimetil-2,5-hexanodiol, Poli-THF, 1,4-bis-(2-hidroxiethyl) piperacina, butildietanolamina y metildietanolamina.

Las polialquilenpoliaminas preferidas de la invención disponibles contienen alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Estas pueden ser lineales o ramificadas, preferiblemente son lineales. Ejemplos son etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,2-pentileno, neopentileno y 1,6-hexileno. Unidades de cicloalquileo también son posibles, por ejemplo, 1,3- y 1,4-ciclohexileno.

También puede ser posible usar mezclas de alcoholes alifáticos o mezclas de aminoácidos de alcanodioles o mezclas de diaminoalcanos en las reacciones respectivas. Las polialquilenpoliaminas resultantes pueden contener unidades de alquileo de longitud variable.

50 Los aminoalcoholes polifuncionales que tienen más de un grupo OH, o más de un grupo amino primario o secundario se pueden hacer reaccionar juntos. Se obtienen estos productos altamente ramificados. Ejemplos de aminoalcoholes polifuncionales son dietanolamina, etanolamina, N-(2-aminoethyl) y diisopropanolamina. Los polioles, o mezclas de dioles y polioles se pueden hacer reaccionar con diaminas. También se puede hacer reaccionar las poliaminas o mezclas de diaminas y poliaminas con dioles. También es posible hacer reaccionar polioles o mezclas de dioles y polioles con poliaminas o mezclas de diaminas y poliaminas. Esto da productos

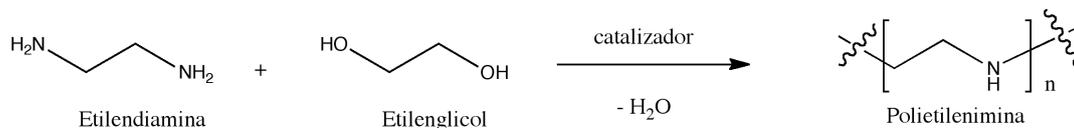
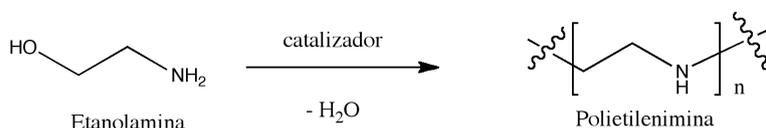
altamente ramificados. Ejemplos de polioles incluyen, el glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, sorbitol, y triisopropanolamina. Los ejemplos de poliaminas son dietilentriamina, tris(aminoetil)amina, 1,3,5-triazaciclohexano, 3<sup>o</sup>(2-aminoetilamino)-propilamina, dipropilentiamina y N, N<sup>o</sup>bis(3-aminopropil)-etilendiamina.

5 Se da preferencia al uso de dioles y diaminas en cantidades aproximadamente equimolares, por ejemplo en una relación molar de 0,7 a 1,3: 1.

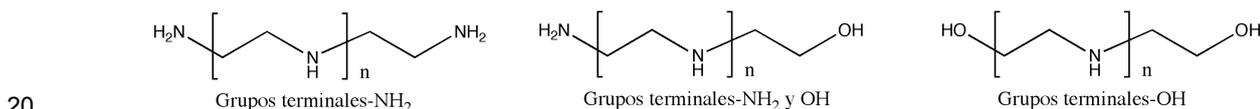
10 El catalizador contiene preferiblemente por lo menos un elemento de los grupos 8, 9 ó 10 de la tabla periódica. El catalizador es un catalizador homogéneo, que se disuelve en el medio de reacción. La aminación de alcohol se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un disolvente adicional. La aminación de alcohol puede llevarse a cabo en una sola fase, o en un sistema bifásico líquido a una temperatura generalmente de 20 a 250 °C. En el caso de sistemas de reacción de dos fases, la fase superior de un disolvente no polar, que contiene la mayoría del catalizador disuelto homogéneamente y la fase inferior de los reactivos polares, las poliaminas formadas y agua.

En una realización preferida de la invención (i) monoetanolamina y (ii) etilenglicol se hacen reaccionar con etilendiamina en presencia de un catalizador de polietilenimina.

15 Las polietileniminas se forman de acuerdo con la ecuación 1 o de la ecuación 2. El número n es el número de unidades de etilenimina generalmente de 3 a 50 000.



Las polietileniminas resultantes pueden llevar como grupos terminales de la cadena ambos grupos NH<sub>2</sub>- y OH.



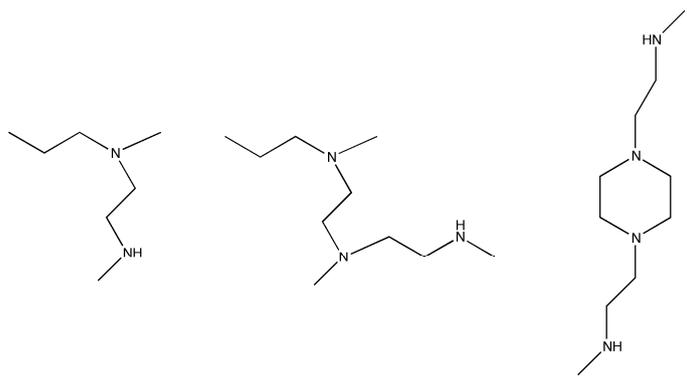
25 El número promedio de peso molecular Mn de las polietileniminas resultantes es en general de 400 a 200000, preferiblemente de 800 a 750000 y, preferiblemente, especialmente de 800 a 100000. La distribución de peso molecular Mw/Mn es generalmente en el intervalo de 1,2 a 20, preferiblemente 1,5-7,5 La densidad de carga catiónica (a pH 4-5) está generalmente en el intervalo de 4 a 22 meq/g de sustancia seca, preferiblemente en el intervalo de 6 a 18 meq/g. Preferiblemente las polietileniminas se obtienen con un alto grado de ramificación (grado de ramificación, DB). Esto está determinado por <sup>13</sup>C-RMN, y se define como sigue:

$$\text{DB} = \text{D} + \text{T}/\text{D} + \text{T} + \text{L}$$

30 donde D (dendríticas) corresponde a la fracción de grupos amino terciarios, L (lineal) corresponde a la proporción de grupos amino secundarios y T (terminal) corresponde a la proporción de grupos amino primarios.

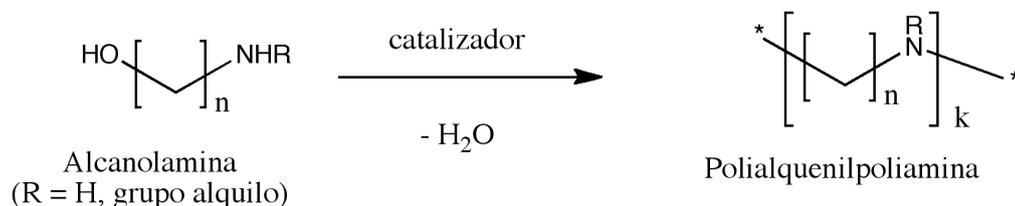
DB está generalmente en el intervalo de 0,1 a 1, y es preferiblemente > 0,3.

Las polietileniminas obtenidas por el procedimiento de acuerdo con la invención pueden estar presentes ya sea en forma lineal o en forma ramificada o poli-ramificada también tienen unidades estructurales en forma de anillo.



En la presente invención, la distribución de las unidades estructurales (lineal, ramificada o cíclica) es aleatoria. Las polietileniminas obtenidas de este modo son diferentes de las polietileniminas preparadas a partir de etilenimina por la presencia de grupos terminales OH.

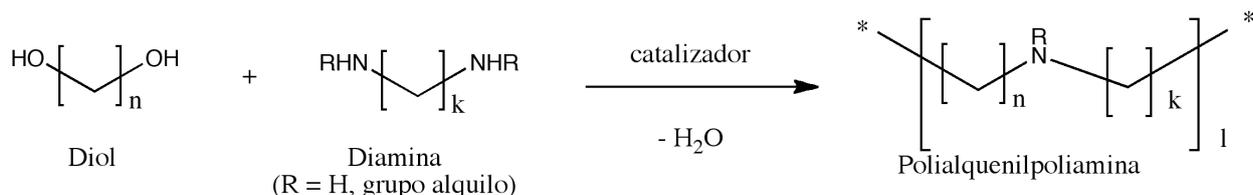
- 5 En una realización adicional de la invención, un alcohol omega-amino, alfa lineal, con más de 2 átomos de carbono en la cadena de alquileo se hace reaccionar en presencia de un catalizador.



- 10 Los preferidos son las alcanolaminas tales como 3-aminopropano-1-ol, 2-aminopropano-1-ol, 4-aminobutano-1-propanol, 2-aminobutan-1-ol, 3-aminobutan-1-ol, 5-aminopentan-1-ol, 2-aminopentan-1-ol, 6-aminohexan-1-ol, 2-aminohexan-1-ol, 7-aminoheptan-1-ol, 2 aminoheptan-1-ol, 8-aminooctan-1-ol, 2-aminooctan-1-ol, 1-(2-hidroxiethyl)piperacina y 2-(2-aminoetoxi)etanol.

Particularmente se prefieren 3-aminopropano-1-ol y 2-aminopropano-1-ol.

- 15 En una realización adicional de la invención, las alquilendiaminas lineales que tienen más de 2 átomos de carbono en la cadena de alquileo se hacen reaccionar con alcanodiolos lineales que tienen más de 2 átomos de carbono en la cadena de alquileo, en presencia de un catalizador.



- 20 Los alcanodiolos preferidos son 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, butano-2,3-diol, neopentilglicol, 1,2-butilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,2-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 2,4-dimetil-2,5-hexanodiol, poli-THF, 1,4-bis-(2-hidroxiethyl)piperacina, butildietanolamina y metildietanolamina.

Particularmente preferidos son 2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,6-glicol hexanodiol y neopentilglicol.

- 25 Las alquilendiaminas preferidas son 1,3-propilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,2-butilendiamina, 1,5-diaminopentano, 1,2-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,2-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,2-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,2-diaminooctano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, isoformondiamina, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, polieteraminas, piperacina, 3-(ciclohexilamino)propilamina, 3-(metilamino)propilamina y N,N-bis(3-aminopropil)metilamina.

- 30 Particularmente preferidos son 1,3-propilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,6-diaminohexano y 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina.

El catalizador es un catalizador complejo de metal de transición que contiene uno o más metales diferentes de los subgrupos de la tabla periódica, preferiblemente por lo menos un elemento de los grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica, más preferiblemente rutenio o iridio. Dichos subgrupos de los metales se encuentran en forma de compuestos complejos. En general, es un catalizador homogéneo, que se disuelve en el medio de reacción. Hay numerosos diferentes ligandos en cuestión. Los ligandos adecuados, en los compuestos complejos de metales de transición anteriormente citados son, por ejemplo, fosfinas alquilo o arilo sustituidas polidentadas, que son puenteadas por grupos arileno o alquileno, carbenos heterocíclicos de nitrógeno, ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo, ligandos de arilo, olefina, hidruro, haluro, carboxilato, carbonilo, alcoxilato, hidróxido, trialquilamina, dialquilamina, monoalquilamina, compuestos aromáticos nitrogenados tales como piridina o pirrolidina y aminas polidentadas. El complejo organometálico puede incluir uno o más ligandos diferentes especificados.

Los ligandos preferidos son fosfinas (monodentadas) o polifosfinas (polidentadas) como difosfinas, con por lo menos un residuo acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático, no ramificado o ramificado, de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de radicales cicloalifáticos y aralifáticos ramificados son -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> y CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Como radicales adecuados se pueden mencionar por ejemplo: metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 1-(2-metil)propilo, 2-(2-metil)propilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, metilciclopentilo, metilciclohexilo, 1-(2-metil)pentilo, 1-(2-etil)-hexilo, 1-(2-propil)heptilo y norbornilo, fenilo, toliilo y xililo. El grupo fosfina puede contener uno, dos o tres de los radicales alifáticos, aromáticos o aralifáticos lineal o ramificado, acíclico o cíclico. Estos pueden ser el mismo o diferente.

En dichos radicales ramificados o no ramificados, acíclicos o cíclicos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos, también pueden ser sustituidos los átomos de carbono individuales por fosfina adicional. Por lo tanto también se incluyen los polidentados, tales como ligandos de fosfina bidentados o tridentados que están puenteados por grupos alquileno o arileno. Preferiblemente, los grupos fosfina preferiblemente están puenteados por 1,2-fenileno, metileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 1,5-pentileno.

Los ligandos monodentados de fosfinas particularmente adecuados son trifenilfosfina, tritolilfosfina, tri-n-butilfosfina, tri-n-octilfosfina, trimetilfosfina y trietilfosfina.

Los ligandos polidentados de fosfina que son particularmente adecuados son bis(difenilfosfina)metano, 1,2-bis(difenilfosfina)etano, 1,2-dimetil-1,2-bis(difenilfosfina)etano, 1,2-bis(diciclohexilfosfina)etano, 1,2-bis(dietilfosfina)etano, 1,3-bis(difenilfosfina)propano, 1,4-bis(difenilfosfina)butano, 1,5-bis(difenilfosfina)propano y 1,1,1-tris (difenilfosfinometil)etano.

Ligandos particularmente adecuados que también pueden mencionarse son ciclopentadienilo y sus derivados mono- a pentasustituidos con alquilo, arilo y/o hidroxilo, tales como, por ejemplo metilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, pentafenilciclopentadienilo, y tetrafenilhidroxociclopentadienilo. Además ligandos particularmente adecuados son indenilo y derivados sustituidos de los mismos. También ligandos especialmente adecuados son cloruro, hidruro y carbonilo. El catalizador de complejo de metal de transición puede contener también uno o más ligandos específicos diferentes.

Los catalizadores homogéneos se pueden usar tanto de forma directa en su forma activa como producir partiendo de complejos normales comunes, tales como, por ejemplo, [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(benceno)Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(COD)(alilo)], [RuCl<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O], [Ru(acetilacetato)<sub>3</sub>], [Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(H)Cl], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)Cl<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(H)<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>], [Ru(ciclopentadienil)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl], [Ru(ciclopentadienilo)(CO)<sub>2</sub>Cl], [Ru(ciclopentadienil)(CO)<sub>2</sub>H], [Ru(ciclopentadienil)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(pentametilciclopentadienil)(CO)<sub>2</sub>Cl], [Ru(pentametilciclopentadienil)(CO)<sub>2</sub>H], [Ru(pentametilciclopentadienil)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(indenil)(CO)<sub>2</sub>Cl], [Ru(indenil)(CO)<sub>2</sub>H], [Ru(indenil)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, rutenoceno, [Ru(binap)Cl<sub>2</sub>], [Ru(bipiridina)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O], [Ru(COD)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(pentametilciclopentadienil)(COD)Cl], [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], [Ru(tetrafenilhidroxociclopentadienil)(CO)<sub>2</sub>H], [Ru(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], [Ru(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], [Ru(*Pn*Pr<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], [Ru(*Pn*Bu<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], [Ru(*Pn*Octilo<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], [IrCl<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O], KIrCl<sub>4</sub>, [Ir(COD)Cl<sub>2</sub>], [Ir(cicloocteno)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Ir(eteno)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Ir(ciclopentadienil)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ir(pentametilciclopentadienil)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ir(ciclopentadienil)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ir(pentametilciclopentadienil)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)(H)], [Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)(Cl)], [Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Cl)], con la adición del ligando correspondiente, preferentemente el antes mencionado ligando fosfina mono- o polidentado, que sólo se producen bajo las condiciones de reacción.

La cantidad del componente de metal del catalizador, preferiblemente rutenio o iridio es generalmente de 0,1 a 5000 ppm en peso, cada uno basado en la mezcla de reacción líquida total.

El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo tanto en un disolvente o sin disolvente.

Si la reacción se lleva a cabo sin disolvente, el catalizador homogéneo se disuelve en el producto después de la reacción. Puede permanecer en el producto, o se pueden separar mediante un método adecuado para ello. Las

opciones para la separación del catalizador son, por ejemplo, el lavado con un disolvente no miscible con el producto, en donde el catalizador se disuelve mediante una elección adecuada del ligando mejor que en el producto. Opcionalmente, el catalizador se gasta por la extracción de múltiples etapas a partir del producto (aminación de alcohol). Como medio de extracción se usa preferiblemente uno adecuado para la reacción de destino disolvente tal como tolueno, benceno, xilenos, alcanos, tales como hexanos, heptanos y octanos, y éteres acíclicos o cíclicos, tales como éter dietílico y tetrahidrofurano, que después de la evaporación se extrae junto con el catalizador se puede volver a usar para la reacción. También es posible la eliminación del catalizador con un material absorbente adecuado. La separación se puede efectuar también mediante la adición de agua a la fase del producto, si la reacción se lleva a cabo en un disolvente inmiscible en agua. Si el catalizador preferiblemente se disuelve en el disolvente, se puede separar justo con el disolvente de la fase acuosa de producto y opcionalmente volver a usarse. Esto se puede lograr mediante la selección de ligandos adecuados. Las polialquilenpoliaminas acuosas resultantes se pueden usar directamente como soluciones de polialquilenpoliamina de grado técnico.

Si la reacción se lleva a cabo en un disolvente, se puede mezclar éste con el producto y eliminarse después de la reacción por destilación. También se puede usar un disolvente que tenga una brecha de miscibilidad con los productos o con los materiales de partida. Como disolventes adecuados para este propósito, se pueden mencionar por ejemplo, tolueno, benceno, xilenos, alcanos, tales como hexanos, heptanos y octanos y éteres acíclicos o cíclicos, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano. Mediante la elección adecuada del ligando de fosfina, el catalizador preferiblemente se disuelve en la fase del disolvente.

El disolvente puede ser miscible con los materiales de partida y el producto bajo las condiciones de reacción y sólo después de enfriamiento formará una segunda fase líquida que contiene la mayoría del catalizador. Como disolvente, que muestran esta propiedad son por ejemplo tolueno, benceno, xilenos, alcanos, tales como hexanos, heptanos y octanos. El catalizador puede ser eliminado junto con el disolvente y ser usado de nuevo. La fase del producto también se puede mezclar con agua. La parte del catalizador contenida en el producto puede separarse por medio de materiales absorbentes adecuados tales como ácido poliacrílico y sus sales, poliestirenos sulfonados y sus sales, carbones activos, montmorilonitas, bentonitas y zeolitas, o se puede dejar que permanezca en el producto.

En la realización del procedimiento de reacción de dos fases, se pueden usar como disolventes no polares, especialmente tolueno, benceno, xilenos, alcanos, tales como hexanos, heptanos y octanos, en combinación con ligandos fosfina lipofílica sobre el catalizador de metal de transición tal como trifenilfosfina, tritolilfosfina, tri-*n*-butilfosfina, tri-*n*-octilfosfina, trimetilfosfina, trietilfosfina, bis(difenilfosfino)metano, 1,2-bis (difenilfosfino)etano, 1,2-dimetil-1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano, 1,2-bis(dietilfosfino)etano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 1,4-bis(difenilfosfino)butano, 1,5-bis(difenilfosfino)propano, y 1,1,1-tris(difenilfosfinometil) etano, que se acumula el catalizador de metal de transición en la fase no polar. En esta realización, en la que el producto y el agua de reacción y materiales de partida sin reaccionar pueden formar una segunda fase enriquecida con estos compuestos, la mayoría del catalizador se puede separar por separación de fases simple de la fase del producto y se vuelve a usar.

Si no son deseables los subproductos volátiles o materiales de partida sin reaccionar, o también el agua formada en la reacción o añadida después de la reacción para mejorar la extracción de agua, se pueden separar fácilmente del producto por destilación.

La reacción tiene lugar en la fase líquida a una temperatura de generalmente 20 a 250 °C. Preferiblemente, la temperatura es de por lo menos 100 °C y preferiblemente a lo sumo 200 °C. La reacción puede ser a una presión total de 0,1 a 20 MPa absolutos, que puede ser tanto de la presión interna del disolvente a la temperatura de reacción y la presión de un gas tal como nitrógeno, argón o hidrógeno, se puede realizar. El tiempo medio de reacción es generalmente 15 minutos a 100 horas.

También puede ser ventajoso para el agua formada durante la reacción retirarla continuamente de la mezcla de reacción. El agua de reacción puede ser directamente eliminada por destilación de la mezcla de reacción, o como un azeótropo con la adición de un disolvente adecuado (aireante) y usando un separador de agua, o por la adición de los auxiliares de deshidratación.

La adición de bases puede tener un efecto positivo en la formación de producto. Las bases adecuadas que se pueden mencionar son hidróxidos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, alcoholatos de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos de los cuales 0,01 a 100 equivalentes que se pueden usar con base en el catalizador usado.

La invención también se refiere al uso de la polialquilenpoliaminas como: a) promotor de adherencia para la tinta, b) promotor de adhesión en películas de material compuesto (composite), c) promotor de cohesión de los adhesivos, d) agente de reticulación/endurecedor para resinas, e) imprimador para lacas, f) promotor de adhesión en húmedo de pinturas de emulsión, g) un agente formador de complejos y agente floculante, h) auxiliar de

penetración para conservar madera, i) inhibidor de la corrosión, j) inmovilizador de proteínas y enzimas.

La invención se explica en más detalle mediante las siguientes realizaciones.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

5 En un autoclave de acero agitado con un inserto de vidrio de 40 mL bajo condiciones inertes se pesaron 0,19 g (0,2 mmoles) de  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{H})_2(\text{CO})]$ , 0,07 g (0,64 mmoles) de  $\text{KOtBu}$ , 0,45 g (2,2 mmoles) de  $\text{P}(n\text{Bu})_3$ , 2,0 g (32,7 mmoles) de etanolamina y 18 mL de tolueno. El reactor se calienta a  $140^\circ\text{C}$  bajo presión de argón a 25 bar y se agita a esta temperatura y presión de argón de 30 bar durante 20 h a 700 rpm. Después que se completa la reacción y se enfría, se forman dos fases, siendo la inferior de las dos fases la fase del producto. En la fase inferior se pueden encontrar pequeñas cantidades de dímeros (dietanolamina), trímeros (trietanolamina, 1-piperacina-etanol, trietilentetramina) y tetrámeros (tetraetilenpentamina), que son determinados por cromatografía de gases. El resto de la fase de producto consiste de oligómeros y polímeros de etanolamina no detectables por GC. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó por cromatografía de permeación de gel usando el método de cromatografía de exclusión de tamaño. Como eluyente se usa hexafluoroisopropanol con un 0,05 % de la sal de potasio del ácido trifluoroacético. La medición se realizó a  $30^\circ\text{C}$  con una velocidad de flujo de 1 mL/min y la solución de muestra de 10  $\mu\text{L}$  en una columna de copolímero de poliéster (8 mm x 30 cm) con un calorímetro de exploración diferencial y fotómetro de UV como detectores. El peso promedio del polímero obtenido es 1580 g/mol con una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2,5. Esto representa un promedio de longitud de cadena n (número de unidades de etilenimina) del polímero  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-$  de 37.

#### 20 Ejemplo 2

Bajo condiciones inertes en un autoclave de acero agitado con un inserto de vidrio de 40 mL se pesaron 0,19 g (0,2 mmoles) de  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{H})_2(\text{CO})]$ , 0,07 g (0,64 mmoles) de  $\text{KOtBu}$ , 0,09 g (0,452 mmoles) de  $\text{P}(n\text{Bu})_3$ , 2,0 g (32,7 mmoles) de etanolamina y 18 mL de tolueno. El reactor se calentó entonces a  $140^\circ\text{C}$  bajo presión de 25 bar de argón, y se agita a esta temperatura y presión de argón de 30 bar durante 20 h a 700 rpm. Después que se completa la reacción y se enfría, se forman dos fases, siendo la inferior de las dos fases la fase del producto. En la fase inferior se pueden encontrar pequeñas cantidades de dímeros (dietanolamina), trímeros (trietanolamina, 1-piperacina-etanol, trietilentetramina) y tetrámeros (tetraetilenpentamina), que son determinados por cromatografía de gases. El resto de la fase de producto se compone de oligómeros y polímeros superiores de etanolamina no detectables por GC. El peso molecular promedio de los polímeros, determinado por cromatografía de permeación de gel de acuerdo con el método de cromatografía de exclusión de tamaño, como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso del polímero obtenido es 1070 g/mol con una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2,0. Esto representa una longitud media n de cadena del polímero de  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-$  de 25.

#### Ejemplo 3

35 En un autoclave de acero agitado con un inserto de vidrio de 40 mL bajo condiciones inertes se pesaron 0,19 g (0,2 mmoles) de  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{H})_2(\text{CO})]$ , 0,07 g (0,64 mmoles) de  $\text{KOtBu}$ , 2,0 g (32,7 mmoles) de etanolamina y 18 mL de tolueno. El reactor se calienta entonces a  $140^\circ\text{C}$  bajo presión de hidrógeno de 25 bar y se agita a esta temperatura y una presión de hidrógeno de 30 bar durante 20 horas a 700 rpm agitando. Después que se completa la reacción y se enfría, se forman dos fases, siendo la inferior de las dos fases la fase de producto (1,66 g de rendimiento). Se extrajeron 0,2 g de la fase de producto para analizar (GC y GPC) con 0,25 g de agua y 0,8 g de dimetilacetamida. En la fase inferior se puede encontrar una pequeña cantidad de dímeros (dietanolamina), trímeros (trietanolamina, 1-piperacina-etanol, trietilentetramina) y tetrámeros (tetraetilenpentamina) que se determinan por cromatografía de gases. El resto de la fase de producto consiste de oligómeros y polímeros de etanolamina no detectables por GC. El peso molecular promedio de los polímeros se determina como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso del polímero obtenido es 1660 g/mol con una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2,6. Esto representa una longitud media de cadena del polímero de  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-$  de 39.

#### Ejemplo 4

50 En un autoclave de acero agitado con un inserto de vidrio de 40 mL bajo condiciones inertes se pesan 0,19 g (0,2 mmoles) de  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{H})_2(\text{CO})]$ , 0,07 g (0,64 mmoles) de  $\text{KOtBu}$ , 0,09 g (0,452 mmoles) de  $\text{P}(n\text{Bu})_3$ , 2,0 g (32,7 mmoles) de etanolamina y 18 mL de tolueno. El reactor se calienta entonces a  $140^\circ\text{C}$  bajo presión de hidrógeno de 25 bar y se agita a esta temperatura y una presión de hidrógeno de 30 bar durante 20 horas con agitación de 700 rpm. Después que se completa la reacción y se enfría, se forman dos fases, siendo la inferior la fase de producto (1,72 g de rendimiento). Se extraen 0,2 g de la fase del producto para analizar (GC y GPC) con 0,25 g de agua y 0,8 g de dimetilacetamida. En la fase inferior se pueden encontrar pequeñas cantidades de dímeros (dietanolamina), trímeros (trietanolamina, 1-piperacina-etanol, trietilentetramina) y tetrámeros (tetraetilenpentamina),

que son determinados por cromatografía de gases. El resto de la fase de producto consiste en oligómeros y polímeros de etanolamina no detectables por GC. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso del polímero resultante es de 1120 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 1,7. Esto representa una longitud media de la cadena del polímero de  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-$  de 26.

#### Ejemplo 5

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL de bajo condiciones inertes con un agitador de paleta se pesaron 0,73 g (1,1 mmoles) de  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , 1,3 g (3,2 mmoles) de bis(difenilfosfino)etano, 20 g (61,1 mmoles) de etanolamina y 61 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 150 °C bajo presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completa la reacción y se enfría, se forman dos fases, siendo la inferior la fase del producto (19 g de rendimiento). 1,0 g de la fase de producto se extrajeron para analizar (GC y GPC) en 1 gramo de agua y 4 g de dimetilacetamida. En la fase inferior se encontraron pequeñas cantidades de trímero (trietilentetramina, 1-piperacinetanol) y tetrámeros (tetraetilenpentamina, piperacin-1,4-dietanol), que se determinaron por cromatografía de gases. El resto de la fase de producto que consiste en oligómeros y polímeros de etanolamina no detectables por GC. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso del polímero obtenido es 1880 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 2,7. Esto representa una longitud media n de cadena del polímero  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-$  de 44.

#### Ejemplo 6

En un autoclave de acero agitado con un inserto de vidrio de 13 mL bajo condiciones inertes se pesaron 22 mg (0,033 mmoles) de  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , 39,8 mg (0,1 mmoles) de bis(difenilfosfino)etano, 9,81 (600 mg, mmoles) de etanolamina y 3 g de THF. El reactor se calentó entonces a 150 °C bajo presión de argón de 45 bar y se agitó a una presión de 50 bar de argón durante 20 h a 700 rpm. Después de la reacción, se forma una fase, que se analizó sin procesamiento adicional. Se pueden encontrar pequeñas cantidades de dímeros (dietanolamina), trímeros (trietanolamina, 1-piperacinetanol, trietilentetramina) y tetrámeros (tetraetilenpentamina), que se determinaron por cromatografía de gases. El resto de la fase de producto consiste de oligómeros y polímeros de etanolamina no detectables por GC. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso del polímero obtenido es de 3210 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 1,7. Esto representa una longitud media n de cadena del polímero de  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-$  de 70.

#### Ejemplo 7

En un autoclave de acero agitado con un inserto de vidrio de 13 mL bajo condiciones inertes se pesaron 31,5 mg (0,033 mmoles) de  $[\text{Ru}(1,2\text{-dimetil-1,2-bis(difenilfosfino)etano})_2(\text{H})_2]$ , 305,4 mg (4,9 mmoles) de etilendiamina, 295,7 mg (4,9 mmoles) de etilenglicol y 3 g de THF. El reactor se calentó entonces a 150 °C bajo presión de argón de 45 bar y se agitó a esta temperatura y a una presión de 50 bar de argón durante 20 h a 700 rpm. Después de que la reacción ha terminado, se forma una fase que se analizó sin purificación adicional. Se encontraron pequeñas cantidades de dímeros (dietanolamina), trímeros (trietanolamina, 1-piperacinetanol, trietilentetramina) y tetrámeros (tetraetilenpentamina), que se determinaron por cromatografía de gases. El resto de la fase de producto consistió de oligómeros y polímeros de etanolamina no detectables por GC. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso del polímero obtenido es 1710 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 2,1. Esto representa una longitud media n de cadena del polímero de  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-$  de 40.

#### Ejemplo 8

En un autoclave de acero agitado con un inserto de vidrio de 13 mL bajo condiciones inertes se pesaron 30,3 mg (0,033 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ , 305,4 mg (4,9 mmol) de etilendiamina, 295,7 mg (4,9 mmoles) de etilenglicol y 3 g de tolueno. El reactor se calentó entonces a 150 °C bajo presión de argón a 45 bar y se agitó a esta temperatura y presión de 50 bar de argón durante 20 h a 700 rpm. Después de que la reacción ha terminado, se formaron dos fases, siendo la inferior la fase del producto, que se separaron y se analizó sin purificación adicional. En la fase inferior se pueden encontrar pequeñas cantidades de dímeros (dietanolamina), trímeros (trietanolamina, 1-piperacinetanol, trietilentetramina) y tetrámeros (tetraetilenpentamina), que son determinados por cromatografía de gases. El resto de la fase de producto consiste de oligómeros y polímeros de etanolamina no determinables por GC. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso del polímero obtenido es 2080 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 2,3. Ésto representa una longitud media n de cadena del polímero de  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-$  de 48.

#### Ejemplo 9

En un reactor a presión de 300 mL de vidrio con un agitador de introducción de gas bajo condiciones inertes se

introdujeron 0,37 g (0,55 mmoles) de  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , 0,6 g (0,96 mmol) de 2-tris(difenilfosfinometil)metano, 0,06 g (0,55 mmoles) de tert-butoxido de potasio, 6,1 g (52,0 mmoles) de 1,6-hexametilendiamina, 4,0 g (52,0 mmoles) de 1,3-propanodiol y 90 mL de xileno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completa la reacción y se enfría, se forman dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniendo de este modo 15,3 g de la fase inferior como una solución del producto en agua. El peso molecular promedio de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 1820 g/mol con una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2,0. Esto representa una longitud media  $n$  del oligómero  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$  de 12. Después de la reacción, el 89 % del iridio se encuentra en la fase de xileno (por determinación del contenido de iridio de las fases superior e inferior por espectroscopia de absorción atómica).

#### Ejemplo 10

En un reactor a presión de 300 mL de vidrio con un agitador de introducción de gas bajo condiciones inertes se introdujeron 0,23 g (0,25 mmoles) de  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ , 0,3 g (0,78 mmol) de 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 0,31 g (0,78 mmoles) de tertbutoxido de potasio, 15,0 g (129 mmoles) de 1,6-hexametilen-diamina, 9,8 g (129 mmoles) de 1,3-propanodiol y 80 mL de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 150 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 24 h. Después de que se completa la reacción y se enfría, se forman dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se añaden 20 mL de agua y se agita durante 5 minutos, obteniéndose 39,3 g de la fase inferior como una solución del producto en agua. El peso molecular promedio de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 1790 g/mol con una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2,0. Esto representa una longitud media  $n$  de cadena del oligómero de  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$  de 12.

#### Ejemplo 11

En un reactor a presión de 300 mL de vidrio bajo condiciones inertes se introdujeron 0,79 g (0,86 mmoles) de butilfosfina, 0,7 g (3,4 mmoles) de tertbutoxido de potasio, 15,0 g de carga (143 mmoles) de dietanolamina y 75 mL de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 150 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 24 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción 20 mL de agua y se agita durante 5 minutos, obteniendo de este modo 15,9 g de la fase inferior como una solución del producto en agua. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del polímero obtenido es 2820 g/mol con una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 4,2. Esto representa una longitud media de cadena  $n$  del polímero de  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$  de 40. Después de la reacción, se encontró el 97 % de rutenio en la fase de tolueno que se determina por la determinación del contenido de rutenio en la fases superior e inferior por espectroscopia de absorción atómica.

#### Ejemplo 12

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se introdujeron 0,73 g (0,11 mmol) de  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , 1,29 g (0,32 mmol) de bis(difenilfosfino)etano, 10,0 g (164 mmoles) de etanolamina y 70 mL de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 150 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se añadieron 10 mL de agua y 6 mL de N,N-dimetilacetamida y se agitó durante 5 minutos. Obteniéndose 18,8 g de la fase inferior como una solución del producto en agua en agua/N,N-dimetilacetamida. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del polímero obtenido es 1410 g/mol con una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 7,7. Esto representa una longitud media de cadena  $n$  del polímero  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 33.

#### Ejemplo 13

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se introdujeron 0,73 (0,11 mmol) de  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , 1,37 g (0,32 mmoles) 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano, 10,0 g (164 mmoles) de etanolamina y 70 mL de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases es la fase del producto. A la mezcla de reacción se añadieron 13 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose 17,3 g de la fase inferior como una solución del producto en agua. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del polímero obtenido es 5460 g/mol con una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 7,9. Esto representa una longitud media de cadena  $n$  del polímero  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 127. Después de la reacción, hay un 80 % del iridio en la fase de tolueno, determinado mediante el cálculo del contenido de iridio de la fases superior e inferior por espectroscopia de absorción atómica.

## Ejemplo 14

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,25 g (0,27 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,3 g (1,5 mmol) de tri-*n*-butilfosfina, 10,0 g (164 mmoles) de etanolamina y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después de que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos para obtener una solución del producto en agua. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del polímero obtenida es 2000 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 4,7. Esto representa una longitud media de cadena *n* del polímero  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 47.

## Ejemplo 15

En un autoclave Hastelloy C de 250 con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pasaron 0,43 g (0,27 mmoles) de  $[\text{Ru}(\text{P}(\text{noctil})_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,6 g (1,6 mmoles) de tri-*n*-octilfosfina, 10,0 g (164 mmoles) de etanol amina, 0,1 g (0,9 mmoles) de tertbutóxido de potasio y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción, se agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose una solución (18,5 g) del producto en agua. Después de la reacción y la adición de agua, el 89,9 % del rutenio usado se encuentra en la fase de tolueno, determinando el contenido de rutenio de la fase superior y fase inferior por espectroscopía de adsorción atómica. La fase inferior se separó y el agua, así como el material de partida sin reaccionar y los componentes volátiles se separaron en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, dejando 5,0 g (71,8 % de rendimiento) de producto puro. El peso molecular promedio de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 427 g/mol con una polidispersidad [Mw/Mn] de 1,1. Esto representa una longitud media de cadena *n* del oligómero  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 10.

## Ejemplo 16

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,43 g (0,27 mmoles) de  $[\text{Ru}(\text{P}(\text{n-octil})_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,6 g (1,6 mmoles) de tri-*n*-octilfosfina, 10,0 g (164 mmoles) 10,0 g (164 mmoles) de etanolamina y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se forman dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose así una solución (19,0 g) del producto en agua. Después de la reacción y la adición de agua, el 83,0 % del rutenio usado se encontró en la fase de tolueno determinándose el contenido de rutenio de la fases superior e inferior por espectroscopia de absorción atómica. La fase inferior se separó y el agua, el material de partida sin reaccionar y los compuestos volátiles se eliminan en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, proporcionando 6,4 g (90,6 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 442 g/mol con una polidispersidad (MW/MH) de 1,2. Esto representa una longitud media de cadena  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 10.

## Ejemplo 17

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,25 g (0,27 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,3 g (1,5 mmol) de tri-*n*-butilfosfina, 10,0 g (164 mmoles) de etanolamina, 0,1 g (0,9 mmoles) de tertbutóxido de potasio y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 10 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniendo así una solución (18,0 g) del producto en agua. La fase inferior se separó y el agua, así como material de partida sin reaccionar y los constituyentes volátiles se eliminan en un evaporador rotatorio a 20 mbar y 100 °C, mediante el cual se obtuvieron 6,0 g (85,0 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 424 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 1,1. Esto representa una longitud media de cadena *n* del oligómero  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 10.

## Ejemplo 18

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,25 g (0,27 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,3 g (1,5 mmol) de tri-*n*-butilfosfina, 10,0 g (133 mmoles) de 3-amino-1-propanol, 0,1 g (0,9 mmoles) de tertbutóxido de potasio y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se

enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniendo así una solución (15,7 g) del producto en agua. Después de la reacción y la adición de agua, el 94,9 % del rutenio usado se encuentra en la fase de tolueno que se determinó en las fases superior e inferior por espectroscopia de absorción atómica. La fase inferior se separó y se eliminaron el agua, el material de partida sin reaccionar y compuestos volátiles en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C para obtener 4,1 g (54,0 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 411 g/mol y una dispersidad (Mw/Mn) de 111. Esto representa una longitud media de cadena  $n$  del oligómero  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 7.

#### Ejemplo 19

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,25 g (0,27 mmoles) de  $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,3 g (1,5 mmoles) de tri-*n*-butilfosfina, 10,0 g (133 mmoles) de N-metil-etanolamina, 0,1 g (0,9 mmoles) de tertbutóxido de potasio y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose así una solución (17,3 g) del producto en agua. Después de la reacción y la adición de agua, el 98,8 % del rutenio se encuentra en la fase de tolueno, lo que se determina por espectroscopia de absorción atómica de rutenio en las fases superior e inferior. La fase inferior se separa y se eliminan el agua y el material de partida sin reaccionar y compuestos volátiles en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C para obtener 4,7 g (61,9 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 312 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 1,1. Esto representa una longitud media de cadena  $n$  del oligómero  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3)_n$  de 6.

#### Ejemplo 20

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,25 g (0,27 mmoles) de  $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,3 g (1,5 mmoles) de tri-*n*-butilfosfina, 10,0 g (133 mmoles) de isopropanolamina, 0,1 g (0,9 mmoles) de tertbutóxido de potasio y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose así una solución (17,1 g) del producto en agua. Después de la reacción y la adición de agua, el 98,0 % del rutenio usado se encuentra en la fase de tolueno que se determina en las fases superior e inferior por espectroscopia de absorción atómica. La fase inferior se separó y se eliminó el agua sin reaccionar, el material de partida y los compuestos en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, volátiles dejando 3,4 g (44,8 % de rendimiento) del producto puro. El producto es una mezcla compleja de oligómeros, como se determina por espectroscopia de  $^{13}\text{C}$ .

#### Ejemplo 21

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,25 g (0,27 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,3 g (1,5 mmoles) de tri-*n*-butilfosfina, 8,3 g (80 mmoles) de 1,2-pentanodiol, 4,8 g (80 mmoles) de etilendiamina, 0,1 g (0,9 mmoles) de tertbutóxido de potasio y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después de que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose así una solución (18,4 g) del producto en agua. La fase inferior se separó y se eliminaron el agua, el material de partida sin reaccionar y los compuestos volátiles en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, dando 4,9 g (48,5 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los oligómeros se determina como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 334 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 112. Esto representa una longitud media de cadena del oligómero  $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 3.

#### Ejemplo 22

En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,25 g (0,27 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,3 g (1,5 mmoles) de tri-*n*-butilfosfina, 5,0 g (80 mmoles) de etilenglicol, 8,2 g (80 mmoles) de neopentanediamina, 0,1 g (0,9 mmoles) de tertbutóxido de potasio y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose así una solución (17,7 g) del producto en agua. La fase inferior se separó y el agua, el material de partida sin reaccionar y los compuestos volátiles se eliminaron en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, dando 4,7 g (46,6 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los oligómeros se determina como se describe en

el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 335 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 111. Esto representa una longitud media de cadena n del polímero  $(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 3.

#### Ejemplo 23

5 En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,25 g (0,27 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,3 g (1,5 mmoles) de tri-*n*-butilfosfina, 5,0 g (80 mmoles) de etilenglicol, 5,9 g (80 mmoles) de 1,3-diaminopropano, 0,1 g (0,9 mmoles) de tertbutóxido de potasio y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en un autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose así una solución (17,9 g) del producto en agua. La fase inferior se separó y se eliminaron el agua, el material de partida sin reaccionar y los compuestos volátiles en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, dando 5,7 g (72,6 % de rendimiento) del producto puro. El peso en molecular de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 334 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 1,1.

#### Ejemplo 24

15 En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,43 g (0,27 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{P}(\text{noctil})_3)_4(\text{H})_2]$ , 10,0 g (164 mmol) de etanolamina, 0,1 g (0,9 mmoles) de tertbutóxido de potasio y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose así una solución (16,4 g) del producto en agua. La fase inferior se separó y el agua, el material de partida sin reaccionar y los compuestos volátiles se eliminaron en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, dando 5,1 g (72,2 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 425 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 1,1. Esto representa una longitud media de cadena n del oligómero  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 10.

#### Ejemplo 25

30 a) En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,43 g (0,27 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{P}(\text{noctil})_3)_4(\text{H})_2]$ , 10,0 g (164 mmol) de etanolamina y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose así una solución (17,9 g) del producto en agua. Después de la reacción y la adición de agua, el 57,22 % del rutenio usado se encuentra en la fase de tolueno, lo que se determinó por el contenido de rutenio en la fases superior e inferior por espectroscopia de absorción atómica. La fase inferior se separó y el agua, el material de partida sin reaccionar y los compuestos volátiles se separaron en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, dando 5,5 g (77,9 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) de los oligómeros obtenidos es 431 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 1,1. Esto representa una longitud media de cadena n del oligómero  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 10.

40 b) La fase de tolueno (60 g) del ejemplo 25a, que contiene la mayoría del catalizador de rutenio después de la reacción y 10 g (164 mmol) de etanolamina recientemente destilada se pesaron en un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paleta bajo condiciones inertes. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose así una solución (18,1 g) del producto en agua. Después de la reacción y la adición de agua, el 82,0 % del rutenio usado se encuentra en la fase de tolueno cuyo contenido rutenio en la fases superior e inferior se determina por espectroscopia de absorción atómica. La fase inferior se separó y se eliminó el agua, el material de partida sin reaccionar y los compuestos volátiles en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, dando 4,7 g (66,6 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los oligómeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido es 405 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 1,1. Esto representa una longitud media de cadena n del oligómero  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$  de 9.

#### Ejemplo 26

55 a) En un autoclave Hastelloy C de 250 mL con agitador de paletas, bajo condiciones inertes se pesaron 0,5 g (0,54 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{P}(\text{noctil})_3)_4(\text{H})_2]$ , 0,6 g (3,0 mmol) de tri-*n*-butilfosfina, 0,2 g (1,8 mmoles) de tertbutóxido de potasio, 20,0 g (328 mmoles) de etanolamina y 60 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a

160 °C bajo una presión de hidrógeno de 30 bar durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 20 mL de agua y se agitó durante 5 minutos, obteniéndose así una solución (38,2 g) del producto en agua. Después de la adición de reacción y agua, se encontró que el 97,6 % del rutenio usado está en la fase de tolueno, lo que se determinó por espectroscopia de absorción atómica del contenido de rutenio en la fases superior e inferior. La fase inferior se separó y se eliminaron el agua, el material de partida sin reaccionar y los compuestos volátiles en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, dando 10,4 g (73,6 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del polímero resultante es de 1170 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 3,3. Esto representa una longitud media de cadena n del polímero (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub> de 27.

b) La fase de tolueno (60 g) del ejemplo 25a, que contiene la mayoría del catalizador de rutenio después de la reacción y 10 g (164 mmoles) de etanolamina recientemente destilado se pesaron en un autoclave Hastelloy C de 250 mL con un agitador de paletas en condiciones inertes. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 160 °C bajo la presión autógena del disolvente durante 20 h. Después que se completó la reacción y se enfrió, se formaron dos fases, la inferior de las dos fases siendo la fase del producto. A la mezcla de reacción se le agregaron 10 mL de agua y se agitó durante 5 minutos para obtener una solución del producto en agua. La fase inferior se separó y se eliminaron el agua, el material de partida sin reaccionar y los compuestos volátiles en un rotavapor a 20 mbar y 100 °C, dando 6,6 g (93,5 % de rendimiento) del producto puro. El peso molecular promedio de los polímeros se determinó como se describe en el ejemplo 1. El promedio en peso (RI) del polímero obtenido es 2920 g/mol con una polidispersidad (Mw/Mn) de 4,0. Esto representa una longitud media de cadena n del polímero (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub> de 68.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de polialquilenpoliaminas por aminación catalizada de alcoholes, en el que
- (i) aminoalcoholes alifáticos se hacen reaccionar entre sí, o
- 5 (ii) diaminas o poliaminas alifáticas se hacen reaccionar con dioles o polioles alifáticos con eliminación de agua en presencia de un catalizador, **caracterizado por que** el catalizador es un catalizador de complejo de metal de transición, y por que el catalizador está presente en forma homogéneamente disuelta en el medio de reacción.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador contiene por lo menos un elemento de los grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica de los elementos.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que el catalizador contiene rutenio o iridio.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el catalizador contiene un ligando de fosfina monodentado o polidentado.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el catalizador contiene un ligando de fosfina monodentado, seleccionado del grupo que consiste en trifenilfosfina, tritolilfosfina, tri-*n*-butilfosfina, tri-*n*-octilfosfina, trimetilfosfina y trietilfosfina.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el catalizador contiene un ligando de fosfina polidentado, seleccionado del grupo que consiste en bis(difenilfosfino)metano, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,2-dimetil-1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano, 1,2-bis(dietilfosfino)etano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 1,4-bis(difenilfosfino)butano, 1,5-bis(difenilfosfino)propano, y 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el catalizador contiene un ligando seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo e indenilo sustituido.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el catalizador contiene un ligando seleccionado del grupo que consiste en hidróxilo, hidruro, carbonilo y cloruro.
9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en benceno, tolueno, xileno, alcanos, éteres cíclicos y acíclicos.
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que (i) monoetanolamina o (ii) etilenglicol se hacen reaccionar con etilendiamina para dar polietilenimina.
- 35 12. Una polialquilenpoliamina que puede obtenerse por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Una polietilenimina que puede obtenerse por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11.
14. Uso de las polialquilenpoliaminas de acuerdo con las reivindicaciones 12 ó 13 como a) promotor de adherencia para tinta de impresión, b) promotor de adhesión en películas de material compuesto, c) promotor de cohesión para los adhesivos, d) agente de reticulación/endurecedor para resinas, e) imprimador para lacas, f) promotor de adhesión en húmedo para pinturas de emulsión, g) agente formador de complejos y agente floculante, h) auxiliar de penetración para conservar madera, i) inhibidor de la corrosión, j) inmovilizador de proteínas y enzimas.
- 40