

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 115**

51 Int. Cl.:

C08G 83/00 (2006.01)

C08G 73/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10792912 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2513201**

54 Título: **Polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados**

30 Prioridad:

16.12.2009 EP 09179490

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

06.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PERETOLCHIN, MAXIM;
REINOSO GARCIA, MARTA;
TÜRK, HOLGER;
SCHÖNFELDER, DANIEL y
EBERT, SOPHIA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 503 115 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

Polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados anfífilos mediante la condensación de melamina y, dado el caso, un derivado de melamina con al menos una amina distinta de los mismos con al menos dos grupos amino primarios y, dado el caso, además también con urea y/o al menos un derivado de urea y/o con al menos un di- o poliisocianato al menos difuncional y/o al menos un ácido carboxílico con al menos dos grupos carboxilo o al menos un derivado de los mismos, la cuaternización opcional de una parte de los grupos amino de la porción de polímero obtenida a este respecto, reacción de la porción de polímero obtenida con al menos un compuesto que puede entrar en una reacción de condensación o adición con grupos amino y la cuaternización opcional de al menos una parte de los grupos amino de la porción de polímero obtenida en la primera etapa. Además, la invención se refiere a polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados anfífilos obtenidos mediante el procedimiento según la invención y a su uso como agentes tensioactivos.

15 Los polímeros anfífilos y su uso como agentes tensioactivos, por ejemplo como tensioactivos, emulsionantes, agentes dispersantes o solubilizantes, son básicamente conocidos. Una clase importante son polietileniminas modificadas con oligo-/poli(óxido de etileno) u oligo-/poli(óxido de propileno). Una desventaja de estos sistemas es que la polietilenimina (PEI) en la que se basan los polímeros solo puede modificarse de forma muy limitada (por ejemplo, mediante la modificación de la longitud de cadena o del grado de ramificación), de modo que, igualmente, las propiedades de las polietileniminas modificadas con OE u OP, en particular su actividad superficial, solo pueden variarse de forma limitada. Naturalmente, esto representa para el "ajuste fino" de las propiedades del producto de uso una desventaja no despreciable.

20 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era poder modificar ligeramente polímeros funcionalizados, sus propiedades, en particular sus propiedades superficiales, así como proporcionar, para ello, un procedimiento de preparación.

25 El objetivo se logra mediante el procedimiento que se describe a continuación, así como mediante los polímeros que pueden obtenerse con el mismo.

Un objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados anfífilos que comprende las etapas siguientes:

Procedimiento A:

30 (A-I) condensación de

(A-i.1) melamina y dado el caso al menos un derivado de melamina con

(A-i.2) al menos una amina diferente de los mismos con al menos dos grupos amino primarios; y dado el caso además también con

(A-i.3) urea y/o al menos un derivado de urea; y/o

35 (A-i.4) al menos un di- o poliisocianato al menos difuncional; y/o

(A-i.5) al menos un ácido carboxílico con al menos dos grupos carboxilo o al menos un derivado del mismo;

(A-ii) dado el caso cuaternización de una parte de los grupos amino de la porción de polímero obtenida en la etapa (A-i);

40 (A-iii) reacción de la porción de polímero obtenida en la etapa (A-i) o (A-ii) con al menos un compuesto que puede entrar en una reacción de condensación o de adición con grupos amino y que conduce a la formación de una porción de polímero hidrófoba, seleccionándose el compuesto entre

- ácidos monocarboxílicos C₄-C₂₂ alifáticos o derivados de los mismos;

- ácidos α,β-dicarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono o derivados de los mismos;

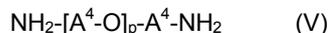
- isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con al menos 6 átomos de carbono dado el caso rematados;

45 - monoaminas alifáticas con al menos 6 átomos de carbono;

- poliaminas alifáticas, en las que todos los grupos amino están dispuestos linealmente entre sí, con una relación de número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes de al menos 2,5:1;

- óxidos de alquileo con al menos 3 átomos de carbono que están seleccionados de entre óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de estireno;

- polieteraminas de la fórmula V



5 en la que

cada A⁴ representa independientemente alquileo C₃-C₄ lineal o ramificado y

p representa un número de 1 a 5000;

- cetonas o aldehídos con al menos 6 átomos de carbono; y

10 - aldehídos en combinación con al menos un compuesto con CH ácidos con al menos 4 átomos de carbono o con al menos un compuesto hidroxiaromático, que tiene al menos un resto alifático con al menos 4 átomos de carbono como sustituyente;

en el que en el caso de que el al menos un compuesto usado en la etapa (A-iii) se seleccione entre óxidos de alquileo con al menos 3 átomos de carbono, a la reacción con este al menos un óxido de alquileo le puede preceder una reacción con óxido de etileno; y

15 (A-iv) dado el caso cuaternización de al menos una parte de los grupos amino de la porción de polímero obtenida en la etapa (A-i);

obteniéndose en la etapa (A-i), (A-ii) o (A-iv) una porción de polímero hidrófila.

o

Procedimiento B:

20 (B-i) condensación de

(B-i.1) melamina y dado el caso al menos un derivado de melamina con

(B-i.2) al menos una amina diferente de las mismas con al menos dos grupos amino primarios; y dado el caso además también con

(B-i.3) urea y/o al menos un derivado de urea; y/o

25 (B-i.4) al menos un di- o poliisocianato al menos difuncional; y/o

(B-i.5) al menos un ácido carboxílico con al menos dos grupos carboxilo o al menos un derivado del mismo;

en el que en la etapa (B-i) se obtiene una porción de polímero hidrófoba; y

30 (B-iii) reacción de la porción de polímero hidrófoba obtenida en la etapa (B-i) con al menos un compuesto que puede entrar en una reacción de condensación o de adición con grupos amino y que conduce a la formación de una porción de polímero hidrófila, seleccionándose el compuesto entre

- poliaminas con dos grupos amino primarios y al menos otro grupo amino y/o al menos un átomo de oxígeno de éter, en las que la relación del número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior a 2,5:1; y

- óxido de etileno;

35 en el que en el caso de que el al menos un compuestos usado en la etapa (B-iii) sea óxido de etileno, a la reacción con óxido de etileno le puede preceder una reacción con al menos un óxido de alquileo con al menos 3 átomos de carbono que se selecciona entre óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de estireno.

También son un objeto de la invención polímeros que se pueden obtener con el procedimiento según la invención.

40 En el contexto de la presente invención el término "polímero" se entiende en un sentido amplio y comprende polimerizados, poliaductos y policondensados, es decir, no especifica de que modo discurre la propagación de la cadena. Del modo más frecuente designa en la presente invención policondensados y poliaductos.

45 Por polímeros muy ramificados se entiende en el contexto de la presente invención polímeros con una estructura ramificada y una funcionalidad alta, es decir, una densidad alta de grupos funcionales. Con referencia a una definición general de polímeros muy ramificados, remítase a P.J. Flori, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2718, y H. Frey y col., Chem. Eur. J., 2000, 6, N° 14, 2499. Esto incluye polímeros en estrella, dendrímeros, polímeros muy

ramificados molecularmente no uniformes y polímeros ramificados de alto peso molecular distintos, tales como polímeros tipo peine. Los polímeros en estrella son los polímeros en los que tres o más cadenas parten desde un centro. El centro puede ser un único átomo o un grupo de átomos. Los dendrímeros (polímeros en cascada) son polímeros molecularmente uniformes con una estructura muy simétrica. Se derivan estructuralmente de polímeros en estrella, ramificando de nuevo su cadena en forma de estrella. Los dendrímeros se fabrican a partir de moléculas pequeñas mediante secuencias de reacción repetidas. El número de grupos terminales monoméricos crece con cada etapa de reacción exponencialmente y da como resultado una estructura esférica con forma de árbol. Debido a su estructura uniforme, los dendrímeros poseen un peso molecular uniforme.

En el marco de la presente invención, se proporcionan preferentemente polímeros muy ramificados que son diferentes de dendrímeros, es decir, que son tanto estructural como también molecularmente no uniformes (y por ello no presentan un peso molecular uniforme, sino una distribución de pesos moleculares). Según la realización de la reacción, pueden construirse, por una parte, partiendo de una molécula central de forma análoga a dendrímeros, pero con una longitud de cadena no uniforme de las ramificaciones. Por otra parte también pueden construirse partiendo de moléculas lineales y con grupos laterales funcionales ramificados.

"Muy ramificado" significa en el contexto de la invención, además, que el grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB) es del 10 al 99,9 %, preferentemente del 20 al 99 % y particularmente del 20 al 95 %. Por el grado de ramificación se entiende el número promedio de uniones dendríticas más el número promedio de grupos terminales por molécula dividido por la suma del número promedio de uniones dendríticas, el número promedio de uniones lineales y el número promedio de grupos terminales, multiplicado por 100. Por "dendrítico" se entiende en este contexto que el grado de ramificación en este sitio de la molécula es del 99,9 al 100 %. Para la definición del grado de ramificación remítase también a H. Frey y col., Acta. Polym. 1997, 48, 30.

Los polímeros muy ramificados según la invención están esencialmente sin reticular. "Esencialmente sin reticular" o "no reticulados" significa, en el contexto de la presente invención, que hay presencia de un grado de reticulación inferior al 15 % en peso, preferentemente inferior al 10 % en peso, determinándose el grado de reticulación mediante la porción insoluble del polímero. La porción insoluble del polímero se determina, por ejemplo, mediante una extracción de 4 horas con el mismo disolvente que se usa para la cromatografía de permeación en gel (GPC), es decir, preferentemente dimetilacetamida o hexafluoroisopropanol, en función de en qué disolvente es más soluble el polímero, en un aparato Soxhlet y, después de secar el residuo hasta peso constante, mediante un pesado del residuo remanente.

Preferentemente, los polímeros muy ramificados según la invención presentan un peso molecular promedio en número M_n inferior a 500, por ejemplo de 500 a 200.000 o preferentemente de 500 a 100.000 o de modo particularmente preferente de 500 a 50.000 o muy preferentemente de 500 a 30.000 o aún más preferentemente de 500 a 20.000 o particularmente de 500 a 10.000; de modo particularmente preferente de al menos 750, por ejemplo de 750 a 200.000 o preferentemente de 750 a 100.000 o de modo particularmente preferente de 750 a 50.000 o muy preferentemente de 750 a 30.000 o aún más preferentemente de 750 a 20.000 o particularmente de 750 a 10.000; y especialmente de al menos 1000, por ejemplo de 1000 a 200.000 o preferentemente de 1000 a 100.000 o de modo particularmente preferente de 1000 a 50.000 o muy preferentemente de 1000 a 30.000 o aún más preferentemente de 1000 a 20.000 o especialmente de 1000 a 10.000.

Preferentemente, los polímeros muy ramificados según la invención presentan un peso molecular promedio en peso M_w de al menos 1000, por ejemplo de 1000 a 1.000.000 o preferentemente de 1000 a 500.000 o de modo particularmente preferente de 1000 a 300.000 o muy preferentemente de 1000 a 200.000 o especialmente de 1000 a 30.000; de modo particularmente preferente de al menos 1500, por ejemplo de 1500 a 1.000.000 o preferentemente de 1500 a 500.000 o de modo particularmente preferente de 1500 a 300.000 o muy preferentemente de 1500 a 200.000 o particularmente de 1500 a 30.000; y especialmente de al menos 2000, por ejemplo de 2000 a 1.000.000 y preferentemente de 2000 a 500.000 o de modo particularmente preferente de 2000 a 300.000 o muy preferentemente de 2000 a 200.000 o particularmente de 2000 a 30.000.

La polidispersidad ($PD = M_w/M_n$) se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,1 a 250, de modo particularmente preferente de 1,3 a 100, muy preferentemente de 1,4 a 50 y particularmente de 1,4 a 50.

Los datos indicados en el contexto de la presente invención de pesos moleculares (M_n , M_w) y de la polidispersidad se refieren a valores que se obtienen con cromatografía de permeación en gel (GPC) en un disolvente adecuado tal como hexafluoroisopropanol, tetrahidrofurano, N,N-dimetilacetamida o agua, con calibración con PMMA.

El procedimiento según la invención sirve para la fabricación de polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados anfífilos. Como anfífilos se denominan compuestos (monoméricos y poliméricos) que poseen propiedades tanto hidrófilas como lipófilas. Por polímeros anfífilos se entiende en el contexto de la presente invención polímeros que presentan porciones de polímero de polaridad diferente, es decir, al menos una (preferentemente una) porción de polímero con propiedades hidrófilas y al menos una porción de polímero (preferentemente una) con propiedades lipófilas. Los términos "lipófilo" e "hidrófilo" se usan en el contexto de la presente invención, mientras no se indique lo contrario, como términos relativos, es decir, una porción hidrófila en el polímero según la invención es una porción que es más polar que una porción lipófila. La diferencia de polaridad no

debe ser, a este respecto, naturalmente, marginal, sino que debe ser tan grande que genere un polímero anfífilo. La anfifilia debe ser tan grande, a este respecto, que el polímero sea tensioactivo y, por ejemplo, pueda usarse como tensioactivo o emulsionante.

- 5 La expresión "porción de polímero" designa una parte de la molécula del polímero que se distinga por unas propiedades determinadas, a este respecto por determinados monómeros polimerizados o, en general, por una polaridad determinada de la otra o las otras porciones de polímero del polímero. En copolímeros lineales dichas porciones se denominan también bloques poliméricos; en polímeros de núcleo/envoltura el núcleo y la envoltura forman porciones de polímero diferentes.
- 10 El producto del procedimiento de la etapa (A-i) o (B-i) y (A-ii) se denomina parcialmente porción de polímero, aunque se trata realmente de un polímero cerrado. Debido a que este se hace reaccionar posteriormente en la etapa (A-iii) o (B-iii) y en la etapa opcional (A-iv) y representa aún solo una parte del mismo, se denomina ya en las etapas (A-i) o (B-i) y (A-ii) "porción".
- Si no se indican otros datos, tienen validez en el contexto de la presente invención las definiciones generales siguientes:
- 15 Alquilo C₁-C₄ representa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono. Estos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, isobutilo y terc-butilo.
- Alquilo C₁-C₄ lineal representa un resto alquilo lineal con 1 a 4 átomos de carbono. Estos son metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.
- 20 Alquilo C₂-C₆ representa un resto alquilo lineal o ramificado con 2 a 6 átomos de carbono. Son ejemplos etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y sus isómeros constitucionales.
- Alquilo C₁-C₁₂ representa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos del mismo son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, 2-propilheptilo, 4-metil-2-propilhexilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros constitucionales.
- 25 Alquilo C₁-C₂₀ representa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos del mismo son, además de los restos mencionados anteriormente para alquilo C₁-C₁₂, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo y sus isómeros constitucionales.
- Alquilo C₂-C₄ representa un resto alquilo lineal o ramificado con 2 a 4 átomos de carbono en el que un átomo de carbono está reemplazado por un grupo hidroxilo. Ejemplos del mismo son 2-hidroxietilo, 2- y 3-hidroxipropilo, 1-hidroxil-2-propilo, 2-, 3- y 4-hidroxibutilo y similares.
- 30 Alqueno C₂-C₁₀ representa un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono y un enlace doble C-C. Ejemplos del mismo son etenilo (vinilo), 1-propenilo, alilo (2-propenilo), 1-, 2- o 3-butenilo, 1-, 2-, 3- o 4-pentenilo, 1-, 2-, 3-, 4- o 5-hexenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-heptenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 6- o 7-octenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-nonenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- o 9-decenilo y sus isómeros constitucionales.
- 35 Cicloalquilo C₃-C₆ representa un resto saturado cicloalifático con 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos del mismo son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.
- Arilo representa un resto carbocíclico aromático con 6 a 14 átomos de carbono, tal como fenilo, naftilo, antraceno o fenantreno. Preferentemente, arilo significa fenilo o naftilo y especialmente representa fenilo.
- Aril-alquilo C₁-C₄ representa alquilo C₁-C₄, tal como se ha definido anteriormente, en el que un átomo de hidrógeno se ha reemplazado por un grupo arilo. Ejemplos son bencilo, fenetilo y similares.
- 40 Alcoxi C₁-C₄ representa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono unido a través de un átomo de oxígeno. Ejemplos del mismo son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, sec-butoxi, isobutoxi y terc-butoxi.
- Alquileno C₁-C₄ es un resto alquilo divalente lineal o ramificado con 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono. Ejemplos son -CH-, -CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂- y -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-.
- 45 Alquileno C₁-C₄ lineal es un resto alquilo divalente lineal con 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono. Ejemplos son -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂- y -CH₂CH₂CH₂CH₂-.
- Alquileno C₂-C₃ es un resto alquilo divalente lineal o ramificado con 2 o 3 átomos de carbono. Ejemplos son -CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂-, CH₂CH(CH₃)- y -C(CH₃)₂-.
- 50 Alquileno C₂-C₄ lineal o ramificado es un resto alquilo divalente lineal o ramificado con 2, 3 o 4 átomos de carbono. Ejemplos son -CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂- y -CH₂C(CH₃)₂-.

- Alquileo C₂-C₄ lineal es un resto alquilo divalente lineal con 2, 3 o 4 átomos de carbono. Ejemplos son -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂- y -CH₂CH₂CH₂CH₂-.
- Alquileo C₂-C₅ es un resto alquilo divalente lineal o ramificado con 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono. Ejemplos son -CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂-, -CH₂C(CH₃)₂- y -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-.
- Alquileo C₂-C₆ lineal o ramificado es un resto alquilo divalente lineal o ramificado con 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono. Ejemplos son -CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂-, -CH₂C(CH₃)₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- y -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-.
- Alquileo C₂-C₆ lineal es un resto alquilo divalente lineal con 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono. Ejemplos son -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- y -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-.
- Alquileo C₄-C₈ lineal o ramificado es un resto alquilo divalente lineal o ramificado con 4 a 8 átomos de carbono. Ejemplos son -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂-, -CH₂C(CH₃)₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈- e isómeros de posición de los mismos.
- Alquileo C₄-C₁₀ lineal o ramificado es un resto alquilo divalente lineal o ramificado con 4 a 10 átomos de carbono. Ejemplos, además de los restos mencionados anteriormente para alquileo C₄-C₈, son los homólogos superiores con 9 o 10 átomos de carbono, tales como nonileno y decileno.
- Alquileo C₂-C₁₀ lineal o ramificado es un resto alquilo divalente lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono. Ejemplos, además de los restos mencionados anteriormente para alquileo C₂-C₆, son los homólogos superiores con 7 a 10 átomos de carbono, tales como heptileno, octileno, nonileno y decileno.
- Alquileo C₁-C₁₀ lineal o ramificado es un resto alquilo divalente lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono. Otro ejemplo, además de los restos mencionados anteriormente para alquileo C₂-C₁₀, es -CH₂-.
- Alquileo C₂-C₂₀ lineal o ramificado es un resto alquilo divalente lineal o ramificado con 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos, además de los restos mencionados anteriormente para alquileo C₂-C₅, son los homólogos superiores con 6 a 20 átomos de carbono, tales como hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, dodecileno, tridecileno, tetradecileno, pentadecileno, hexadecileno, heptadecileno, octadecileno, nonadecileno y eicosileno.
- Alquilenilo es un resto divalente lineal o ramificado alifático una o varias veces, por ejemplo una o dos veces, olefínicamente insaturado con, por ejemplo, 2 a 20 o 2 a 10 o 4 a 8 átomos de carbono. Cuando el resto contiene más de un doble enlace carbono-carbono, estos preferentemente no están adyacentes, es decir, no son alélicos.
- Alquinileno es un resto divalente alifático lineal o ramificado con, por ejemplo, 2 a 20 o 2 a 10 o 4 a 8 átomos de carbono, que contiene uno o más, por ejemplo, 1 o 2 enlaces triples carbono-carbono.
- Cicloalquileo C₅-C₈ representa un grupo hidrocarburo saturado monocíclico divalente con 5 a 8 miembros de anillo de carbono. Ejemplos son ciclopentan-1,2-diilo, ciclopentan-1,3-diilo, ciclohexan-1,2-diilo, ciclohexan-1,3-diilo, ciclohexan-1,4-diilo, cicloheptan-1,2-diilo, cicloheptan-1,3-diilo, cicloheptan-1,4-diilo, ciclooctan-1,2-diilo, ciclooctan-1,3-diilo, ciclooctan-1,4-diilo y ciclooctan-1,5-diilo.
- Heterociclos de 5 o 6 miembros saturados, parcialmente insaturados o aromáticos que contienen 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre O, S y N como miembros de anillo representan, por ejemplo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotienilo, pirrolidinilo, pirazolidinilo, imidazolidinilo, oxazolidinilo, isoxazolidinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo, triazolidinilo, oxadiazolidinilo, tiadiazolidinilo, piperidinilo, tetrahidropiranilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo; dihidrofuranilo, dihidrotienilo, pirrolinilo, pirazolinilo, imidazolinilo, oxazolinilo, isoxazolinilo, tiazolinilo, isotiazolinilo, triazolinilo, oxadiazolinilo, tiadiazolinilo, tetrahidropiridilo, dihidropiridilo, dihidropiranilo, piranilo; furanilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, oxazoiloilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, triazolilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazonilo, pirimidilo, pirazinilo y triazinilo.
- Heterociclo no aromático insaturado de 5 o 6 miembros unido a través de N, que adicionalmente puede contener uno o dos átomos de nitrógeno adicionales o un átomo de azufre o átomo de oxígeno adicional como miembro de anillo, representa, por ejemplo, pirrolin-1-ilo, pirazolin-1-ilo, imidazolin-1-ilo, 2,3-dihidrooxazol-3-ilo, 2,3- y 2,5-dihidroisoxazol-2-ilo, 2,3-dihidrotiazol-3-ilo, 2,3- y 2,5-dihidroisotiazol-2-ilo, [1,2,3]-1H-triazolin-1-ilo, [1,2,4]-1H-triazolin-1-ilo, [1,3,4]-1H-triazolin-1-ilo, [1,2,3]-2H-triazolin-2-ilo, 1,2-dihidropiridin-1-ilo, 1,4-dihidropiridin-1-ilo, 1,2,3,4-tetrahidropiridin-1-ilo, 1,2-dihidropiridazin-1-ilo, 1,4-dihidropiridazin-1-ilo, 1,6-dihidropiridazin-1-ilo, 1,2,3,4-tetrahidropiridazin-1-ilo, 1,4,5,6-tetrahidropiridazin-1-ilo, 1,2-dihidropirimidin-1-ilo, 1,4-dihidropirimidin-1-ilo, 1,6-dihidropirimidin-1-ilo, 1,2,3,4-tetrahidropirimidin-1-ilo, 1,4,5,6-tetrahidropirimidin-1-ilo, 1,2-dihidropirazin-1-ilo, 1,4-dihidropirazin-1-ilo, 1,2,3,4-tetrahidropirazin-1-ilo, 1,4-oxazin-4-ilo, 2,3-dihidro-1,4-oxazin-

4-ilo, 2,3,5,6-tetrahidro-1-4-oxazin-4-ilo, 1,4-tiazin-4-ilo, 2,3-dihidro-1-4-tiazin-4-ilo, 2,3,5,6-tetrahidro- 1-4-tiazin-4-ilo, 1,2-dihidro-1,3,5-triazin-1-ilo, 1,2,3,4-tetrahidro-1,3,5-triazin-1-ilo y similares.

5 Heterociclo aromático insaturado de 5 o 6 miembros unido a través de N, que adicionalmente puede contener un átomo de nitrógeno adicional como miembro de anillo, representa por ejemplo pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo y triazol-1-ilo.

Por un grupo amino primario se entiende un resto -NH₂.

10 Las realizaciones que se describen a continuación para disposiciones preferentes del procedimiento según la invención, en particular para monómeros que se usan según la invención y otros componentes de reacción, para las condiciones de reacción y para los polímeros que pueden obtenerse con el procedimiento, así como para su uso sirven tanto solas para la combinación mencionada como también en particular en cada combinación posible.

Los derivados de melamina adecuados que opcionalmente se usan en la etapa (A-I) o (B-I) se seleccionan preferentemente entre benzoguanamina, melaminas sustituidas y condensados de melamina, así como mezclas de los mismos.

15 Los condensados de melamina se seleccionan preferentemente entre melam, melem, melon y condensados superiores. Melam (fórmula aditiva C₆H₉N₁₁) es un producto de condensación dímero de 2,4-diamino-6-cloro-s-triazina con melamina. Melem (fórmula aditiva C₆H₆M₁₀) es la tri-s-triazina sustituida con tres grupos amino (1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenaleno). Melon (fórmula aditiva C₆H₃N₉) es también una heptazina.

Preferentemente, no se usa ningún derivado de melamina.

20 Las aminas distintas de melamina y del al menos un derivado de melamina usados opcionalmente en la etapa (A-i) o (B-i) como componente (A-i.2) o (B-i.2) con al menos 2 grupos amino primarios y los compuestos usados en la etapa (A-iii) o (B-iii) se seleccionan uno en función de otro y en función de si las etapas (A-ii) y/o (A-iv) se llevan a cabo, de modo que se produzca un polímero anfífilo. Por lo tanto, en el caso de que en la etapa (A-i) se use una amina polar (hidrófila) y/o se lleve a cabo la etapa de cuaternización (A-ii) y/o (A-iv), que aumenta intensamente la polaridad de la porción de polímero obtenida en la etapa (A-i), en la etapa (A-iii) se usa un compuesto no polar (lipófilo) o un compuesto que conduzca a la producción de una porción de polímero no polar, y en el procedimiento B viceversa.

25 Las aminas distintas de melamina y del al menos un derivado de melamina usados opcionalmente en la etapa (A-i) o (B-i) como componente (A-i.2) o (B-i.2) con al menos 2 grupos amino primarios se seleccionan preferentemente entre

- aminas de la fórmula I

30
$$\text{NH}_2\text{-A-NH}_2 \quad (\text{I})$$

en la que

A representa un resto divalente alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, aromático o aralifático, pudiendo estar también los restos mencionados interrumpidos con un grupo carbonilo o con un grupo sulfona y/o pudiendo estar sustituidos con 1, 2, 3 o 4 restos que están seleccionados entre alquilo C₁-C₄; o representa un resto divalente de la fórmula

35
$$\text{-[B-X]}_a\text{-B-}$$

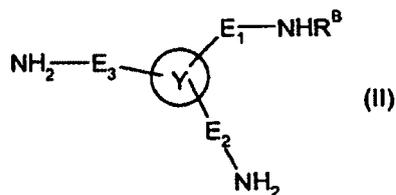
en la que

cada X representa independientemente O o NR^A, en la que R^A representa H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y preferentemente representa H, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄;

cada B representa independientemente alquileno C₂-C₆; y

40 a representa un número de 1 a 100, preferentemente de 1 a 80 y, particularmente, de 1 a 20;

- aminas de la fórmula II



en la que

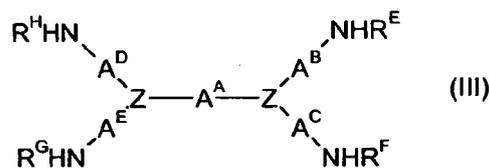
5 Y representa CR^C, N, alquilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, fenilo o un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 5 o 6 miembros con 1, 2 o 3 heteroátomos como miembros de anillo, que se seleccionan entre N, O y S;

E₁, E₂ y E₃, independientemente entre sí, representan un enlace sencillo, alquileno C₁-C₁₀, -NR^D-alquileno C₂-C₁₀ u -O-alquileno C₁-C₁₀, con la condición de que E₁, E₂ y E₃ no representan un enlace sencillo y no representan -NR^D-alquileno C₂-C₁₀ cuando Y representa N;

10 R^C representa H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y preferentemente representa H, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄; y

R^B y R^D representan, independientemente uno de otro, H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y preferentemente representan H, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄;

- aminas de la fórmula II



15 en la que

A^A tiene uno de los significados indicados para A;

A^B, A^C, A^D y A^E, independientemente entre sí, representan alquileno C₁-C₁₀;

Z representa N o CR^I; y

20 R^E, R^F, R^G, R^H y R^I, independientemente entre sí, representan H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y preferentemente representan H, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, representando H al menos dos de los restos R^E, R^F, R^G y R^H; y

- mezclas de los mismos.

Restos alifáticos divalentes son los que no contienen ningún componente cicloalifático, aromático o heterocíclico. Ejemplos son restos alquileno, alquenileno y alquinileno.

25 Los restos divalentes alicíclicos pueden contener uno o varios, por ejemplo uno o dos, restos alicíclicos; sin embargo, no contienen ningún componente aromático o heterocíclico. Los restos alicíclicos pueden estar sustituidos con restos alifáticos, encontrándose, sin embargo, sitios de unión para los grupos NH₂ en el resto alicíclico.

30 Los restos divalentes alifático-alicíclicos contienen tanto al menos un resto alifático divalente como también al menos uno alicíclico divalente, pudiendo encontrarse los dos sitios de unión para los grupos NH₂ bien ambos en el resto o los restos alicíclicos o ambos en el resto o los restos alifáticos o uno en el resto alifático y el otro en uno alicíclico.

Los restos divalentes aromáticos pueden contener uno o varios, por ejemplo uno o dos, restos aromáticos; sin embargo, no contienen ningún componente alicíclico o heterocíclico. Los restos aromáticos pueden estar sustituidos con restos alifáticos, encontrándose, sin embargo, ambos sitios de unión para los grupos NH₂ en el resto o los restos aromáticos.

Los restos divalentes aralifáticos contienen tanto al menos un resto alifático divalente como también al menos uno aromático divalente, pudiendo encontrarse los dos sitios de unión para los grupos NH₂ bien ambos en el resto o los restos aromáticos o ambos en el resto o los restos alifáticos o uno en el resto alifático y el otro en uno aromático.

5 En una forma de realización preferente el resto A alifático divalente es alquileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado, de modo particularmente preferente alquileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado y particularmente alquileno C₄-C₈ lineal o ramificado. Ejemplos de aminas adecuadas, en las que el resto A tiene este significado (alquileno C₂-C₂₀), son 1,2-etilendiamina, 1,2- y 1,3-propilendiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, tridecametilendiamina, tetradecametilendiamina, 10 pentadecametilendiamina, hexadecametilendiamina, heptadecametilendiamina, octadecametilendiamina, nonadecametilendiamina, eicosametilendiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-4-metilpentano y similares.

15 En una forma de realización preferente los restos A alicíclicos divalentes se seleccionan entre cicloalquileno C₅-C₈, que puede portar 1, 2, 3 o 4 restos alquilo C₁-C₄. Ejemplos de aminas adecuadas en las que el resto A tiene este significado son ciclopentilendiamina, tal como 1,2-diaminociclopentano o 1,3-diaminociclopentano, ciclohexilendiamina, tal como 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano o 1,4-diaminociclohexano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, 1-metil-2,6-diaminociclohexano, cicloheptilendiamina, tal como 1,2-diaminocicloheptano, 1,3-diaminocicloheptano o 1,4-diaminocicloheptano, y ciclooctilendiamina, tal como 1,2-diaminociclooctano, 1,3-diaminociclooctano, 1,4-diaminociclooctano o 1,5-diaminociclooctano. Los grupos amino (grupos NH₂) pueden estar 20 entre sí en posición cis o trans.

25 En una forma de realización preferente, los restos A divalentes alifático-alicíclicos se seleccionan entre cicloalquileno C₅-C₈-alquileno C₁-C₄, cicloalquileno C₅-C₈-alquileno C₁-C₄-cicloalquileno C₅-C₈ y alquileno C₁-C₄-cicloalquileno C₅-C₈-alquileno C₁-C₄, pudiendo portar los restos cicloalquileno 1, 2, 3 o 4 restos alquilo C₁-C₄. Ejemplos de aminas adecuadas, en las que el resto A tiene este significado, son diaminodiclohexilmetano, isoforondiamina, bis(aminometil)ciclohexano, tal como 1,1-bis(aminometil)-ciclohexano, 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 2-aminopropilciclohexilamina, 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina y similares. Los grupos unidos al resto alicíclico pueden adoptar cualquier posición relativa discrecional (cis/trans) entre sí.

30 En una forma de realización preferente los restos A aromáticos divalentes se seleccionan entre fenileno, bifenileno, naftileno, fenilen-sulfo-fenileno y fenilen-carbonil-fenileno, pudiendo portar los restos fenileno y naftileno 1, 2, 3 o 4 restos alquilo C₁-C₄. Ejemplos de aminas adecuadas en las que el resto A tiene este significado son fenilendiamina, tal como o-, m- y p-fenilendiamina, tolulendiamina, tal como o-, m- y p-tolulendiamina, xililendiamina, naftilendiamina, tal como 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6- y 2,7-naftileno, diaminodifenilsulfona, tal como 2,2', 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilsulfona, y diaminobenzofenona, tal como 2,2', 3,3'- y 4,4'-diaminobenzofenona. En una 35 forma de realización preferente los restos aralifáticos divalentes se seleccionan entre fenilen-alquileno C₁-C₄ y fenilen-alquilen C₁-C₄-fenileno, pudiendo portar los restos fenilo 1, 2, 3 o 4 restos alquilo C₁-C₄. Ejemplos de aminas adecuadas en las que el resto A tiene este significado son diaminodifenilmetano, tal como 2,2', 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilmetano y similares.

40 En una forma de realización preferente, A representa [B-X]_a-B-, en la que X representa O, a representa preferentemente, a este respecto, un número de 2 a 100, de modo particularmente preferente de 2 a 80 y particularmente de 2 a 20, por ejemplo 2 a 10 o 2 a 6. Ejemplos de aminas adecuadas en las que el resto A tiene este significado son polioxialquilenpolioles terminados en amina, por ejemplo aminas de Jeff, tales como 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina y 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, o también polioxialquilenpolioles terminados en amina (polialquilenpolioles terminados en amina; poli(óxidos de alquileno) terminados en amina), tales como 45 polietilenglicoles terminados en amina, polipropilenglicoles terminados en amina o polibutilenglicoles terminados en amina. Las tres últimas aminas mencionadas (polialquilenpolioles terminados en amina) presentan preferente un peso molecular de 200 a 3000 g/mol.

50 En una realización preferente alternativa A representa [B-X]_a-B- y X representa NRA. R^A representa preferentemente, a este respecto, H o alquilo C₁-C₄, de modo particularmente preferente H o metilo y particularmente representa H. B representa, a este respecto, especialmente alquileno C₂-C₃, tal como 1,2-etileno, 1,2-propileno y 1,3-propileno, y, en particular, representa 1,2-etileno. a representa, a este respecto, preferentemente un número de 1 a 10, de modo particularmente preferente de 1 a 8 y especialmente de 1 a 6. Ejemplos de aminas adecuadas en las que el resto A tiene este significado son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, octaetilennonamina, polietileniminas superiores, bis(3-aminopropil)amina, 55 bis(3-aminopropil)metilamina, polialquileniminas con grupos etileno/propileno mixtos como grupos alquileno y similares.

60 En los compuestos II, E₁, E₂ y E₃, para el caso en el que Y representa N, no representan un enlace sencillo ni representan -NR^D-alquileno C₂-C₁₀. Cuando Y representa N, E₁, E₂ y E₃ no representan preferentemente tampoco metileno (alquileno C₁). En el caso de que Y representa CR^C, preferentemente al menos dos de los grupos E₁, E₂ y E₃ no representan un enlace sencillo.

- 5 Cuando Y representa un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 5 o 6 miembros, los tres brazos $-E_1-NHR^B$, $-E_2-NHR^2$ y $-E_3-NHR^2$ pueden estar unidos tanto a los átomos de anillo de carbono como también a los átomos de anillo de nitrógeno del heterociclo Y. Cuando los brazos $-E_1-NHR^B$, $-E_2-NHR^2$ y $-E_3-NHR^2$ no están unidos a átomos de nitrógeno de anillo, E_1 , E_2 y E_3 no representan un enlace sencillo ni representan $-NR_D$ -alquileo C_2-C_{10} . Preferentemente, los brazos están unidos a átomos de anillo diferentes del heterociclo Y. El anillo heterocíclico Y se selecciona preferentemente entre anillos heteroaromáticos de 5 o 6 miembros con 1, 2 o 3 átomos de nitrógeno como miembros de anillo. Ejemplos de dichos anillos de heterociclo son pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, piridilo, pirimidilo, pirazinilo y piridazonilo.
- 10 Ejemplos de compuestos II son N,N-bis(3-aminopropil)-etilendiamina, N,N-bis(3-aminopropil)-propano-1,3-diamina, N,N-bis(3-aminopropil)-butano-1,4-diamina, tris(2-aminoetil)amina, tris(2-aminopropil)amina, tris(3-aminopropil)amina, tris(2-aminobutil)amina, tris(3-aminobutil)amina, tris(4-aminobutil)amina, tris(5-aminopentil)amina, tris(6-aminohexil)amina, trisaminohexano, trisaminononano, 4-aminometil-1,8-octametilendiamina y similares.
- Los compuestos III son aminas con dos grupos amino primarios y otros dos grupos amino que son primarios o secundarios.
- 15 En los compuestos III, A^A tiene preferentemente uno de los significados indicados como preferentes para A. En particular A_A representa alquileo C_2-C_6 , de modo particularmente preferente representa alquileo C_2-C_6 , tal como 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, pentametileno y hexametileno.
- Z representa preferentemente N.
- 20 A^B , A^C , A^D y A^E representan preferentemente alquileo C_2-C_6 , de modo especialmente preferente alquileo C_2-C_6 lineal, tal como 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, pentametileno y hexametileno, y particularmente alquileo C_2-C_4 , tal como 1,2-etileno, 1,3-propileno y 1,4-butileno.
- R^E , R^F , R^G , R^H y R^I representan preferentemente H.
- Ejemplos de compuestos III son N,N,N',N'-tetra-(3-aminopropil)-etilendiamina, N,N,N',N'-tetra-(3-aminopropil)-1,4-butilendiamina y similares.
- 25 Como componente (A-I.2) o (B-I.2) también pueden usarse mezclas de distintas aminas.
- Los derivados de urea del componente (A-I.3) o (B-I.3) se seleccionan preferentemente entre
- ureas sustituidas de la fórmula $R^1R^2N-C(=O)-NR^3R^4$, en la que
- 30 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre sí entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , arilo y aril-alquilo C_1-C_4 , no representando al menos uno de los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 hidrógeno;
- o R^1 y R^2 y/o R^3 y R^4 , en cada caso conjuntamente representan alquileo C_2-C_5 , pudiendo estar reemplazado un grupo metileno (es decir, un grupo CH_2 en la cadena de alquileo) dado el caso por un grupo carbonilo;
 - o R^1 y R^3 representan conjuntamente alquileo C_2-C_5 , pudiendo estar reemplazado un grupo metileno (es decir, un grupo CH_2 en la cadena de alquileo) dado el caso por un grupo carbonilo;
- 35 o R^1 y R^2 y/o R^3 y R^4 en cada caso conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo aromático o no aromático insaturado de 5 o 6 miembros, que puede contener uno o dos átomos de nitrógeno adicionales o un átomo de azufre o átomo de oxígeno como miembro de anillo (es decir, R^1 y R^2 o R^3 y R^4 representan conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo aromático o no aromático insaturado de 5 o 6 miembros unido a través de N, que puede contener uno o dos átomos de nitrógeno adicionales o un átomo de azufre o átomo de oxígeno como miembro de anillo);
- 40 - biuret;
- tiourea;
 - tioureas sustituidas de la fórmula $R^5R^6N-C(=S)-NR^7R^8$, en la que R^5 , R^6 , R^7 y R^8 , independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , arilo y aril-alquilo C_1-C_4 , no representando uno de los restos R^5 , R^6 , R^7 y R^8 hidrógeno;
- 45 o R^5 y R^6 y/o R^7 y R^8 representan en cada caso conjuntamente alquileo C_2-C_5 , pudiendo estar reemplazado un grupo metileno (es decir, un grupo CH_2 en la cadena de alquileo) dado el caso por un grupo carbonilo;
- o R^5 y R^7 representan conjuntamente alquileo C_2-C_5 , pudiendo estar reemplazado un grupo metileno (es decir, un grupo CH_2 en la cadena de alquileo) dado el caso por un grupo carbonilo;
- 50 o R^5 y R^6 y/o R^7 y R^8 en cada caso conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo aromático o no aromático insaturado de 5 o 6 miembros, que puede contener uno o dos átomos de nitrógeno

adicionales o un átomo de azufre o átomo de oxígeno como miembro de anillo (es decir, R^5 y R^6 o R^7 y R^8 representan conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo aromático o no aromático insaturado de 5 o 6 miembros unido a través de N, que puede contener uno o dos átomos de nitrógeno adicionales o un átomo de azufre o átomo de oxígeno como miembro de anillo);

5 - guanidina;

- guanidinas sustituidas de la fórmula $R^9R^{10}N-C(=NR^{11})-NR^{12}R^{13}$, en la que R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , arilo y aril-alquilo C_1-C_4 , no representando uno de los restos R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} hidrógeno;

10 o R^9 y R^{10} y/o R^{12} y R^{13} representan en cada caso conjuntamente alquileno C_2-C_5 , pudiendo estar reemplazado un grupo metileno (es decir, un grupo CH_2 en la cadena de alquileno) dado el caso por un grupo carbonilo;

o R^9 y R^{12} representan conjuntamente alquileno C_2-C_5 , pudiendo estar reemplazado un grupo metileno (es decir, un grupo CH_2 en la cadena de alquileno) dado el caso por un grupo carbonilo;

15 o R^9 y R^{10} y/o R^{12} y R^{13} en cada caso conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo aromático o no aromático insaturado de 5 o 6 miembros, que puede contener adicionalmente un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre o átomo de oxígeno adicional como miembro de anillo (es decir, R^9 y R^{10} o R^{12} y R^{13} representan conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo aromático o no aromático insaturado de 5 o 6 miembros unido a través de N, que puede contener uno o dos átomos de nitrógeno adicionales o un átomo de azufre o átomo de oxígeno como miembro de anillo); y

20 - ésteres de ácido carbónico de la fórmula $R^{14}-O-CO-O-R^{15}$, en la que R^{14} y R^{15} , independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , arilo y aril-alquilo C_1-C_4 o R^{14} y R^{15} representan conjuntamente alquileno C_2-C_5 .

Naturalmente, también pueden usarse mezclas de distintos derivados de urea.

25 En una forma de realización preferente en las ureas sustituidas R^2 y R^4 representan hidrógeno y R^1 y R^3 son iguales o diferentes y representan alquilo C_1-C_{12} , arilo o arilo-alquilo C_1-C_4 . Ejemplos de las mismas son N,N'-dimetilurea, N,N'-dietilurea, N,N'-dipropilurea, N,N'-diisopropilurea, N,N'-di-n-butilurea, N,N'-diisobutilurea, N,N'-di-sec-butilurea, N,N'-di-terc-butilurea, N,N'-dipentilurea, N,N'-dihexilurea, N,N'-diheptilurea, N,N'-dioctilurea, N,N'-didecilurea, N,N'-didodecilurea, N,N'-difenilurea, N,N'-dinaftilurea, N,N'-ditolilurea, N,N'-dibencilurea, N-metil-N'-fenilurea y N-etil-N'-fenilurea.

30 En una forma de realización preferente alternativa, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales y representan alquilo C_1-C_4 lineal. Ejemplos de las mismas son N,N,N',N'-tetrametilurea y N,N,N',N'-tetraetilurea.

35 En una forma de realización preferente alternativa, R^1 y R^2 , así como R^3 y R^4 , en cada caso conjuntamente, representan alquileno C_2-C_5 , pudiendo estar reemplazado un grupo metileno (CH_2) en la cadena de alquileno por un grupo carbonilo (CO); es decir, R^1 y R^2 forman conjuntamente un grupo alquileno C_2-C_5 en el que puede estar reemplazado un grupo metileno (CH_2) en la cadena de alquileno por un grupo carbonilo (CO), y R^3 y R^4 forman conjuntamente un grupo alquileno C_2-C_5 en el que puede estar reemplazado un grupo metileno (CH_2) en la cadena de alquileno por un grupo carbonilo (CO). Ejemplos de ello son di-(tetrahidro-1H-pirrol-1-il)-metanona, bis(pentametilen)urea y carbonilbiscaprolactama.

40 En una forma de realización preferente alternativa, R^2 y R^4 representan hidrógeno y R^1 y R^3 forman conjuntamente un grupo alquileno C_2-C_5 , pudiendo estar reemplazado un grupo metileno por un grupo carbonilo. Ejemplos de ello son etilurea, así como 1,2- o 1,3-propilurea.

En una realización preferente alternativa, R^1 y R^2 , así como R^3 y R^4 , en cada caso conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un heterociclo aromático o no aromático insaturado tal como se ha definido anteriormente. Ejemplos del mismo son carbonildipirazol y carbonildiimidazol.

45 En una forma de realización preferente en las tioureas sustituidas R^6 y R^8 representan hidrógeno y R^5 y R^7 son iguales o diferentes y representan alquilo C_1-C_{12} , arilo o aril-alquilo C_1-C_4 . Ejemplos de los mismos son N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-dipropiltiourea, N,N'-diisopropiltiourea, N,N'-di-n-butiltiourea, N,N'-diisobutiltiourea, N,N'-di-sec-butiltiourea, N,N'-di-terc-butiltiourea, N,N'-dipentiltiourea, N,N'-dihexiltiourea, N,N'-diheptiltiourea, N,N'-dioctiltiourea, N,N'-dideciltiourea, N,N'-didodeciltiourea, N,N'-difeniltiourea, N,N'-dinaftiltiourea, N,N'-ditoliltiourea, N,N'-dibenciltiourea, N-metil-N'-feniltiourea y N-etil-N'-feniltiourea.

50 En una forma de realización preferente alternativa, R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son iguales y representan alquilo C_1-C_4 lineal. Ejemplos de las mismas son N,N,N',N'-tetrametiltiourea y N,N,N',N'-tetraetiltiourea.

En una forma de realización preferente alternativa, R^5 y R^6 , así como R^7 y R^8 , en cada caso conjuntamente, representan alquileno C_2-C_5 , pudiendo estar reemplazado un grupo metileno (CH_2) en la cadena de alquileno por un grupo carbonilo (CO); es decir, R^5 y R^6 forman conjuntamente un grupo alquileno C_2-C_5 en el que puede estar

reemplazado un grupo metileno (CH₂) en la cadena de alquileno por un grupo carbonilo (CO), y R⁷ y R⁸ forman conjuntamente un grupo alquileno C₂-C₅ en el que puede estar reemplazado un grupo metileno (CH₂) en la cadena de alquileno por un grupo carbonilo (CO). Ejemplos de los mismos son di-(tetrahidro-1H-pirrol-1-il)-metanotioina, bis(pentametilen)tiourea y tiocarbonilbiscaprolactama.

- 5 En una forma de realización preferente alternativa, R⁶ y R⁸ representan hidrógeno y R⁵ y R⁷ forman conjuntamente un grupo alquileno C₂-C₅, pudiendo estar reemplazado un grupo metileno por un grupo tiocarbonilo. Ejemplos de ello son etilentiourea, así como 1,2- o 1,3-propilentiourea.

En una realización preferente alternativa, R⁵ y R⁶, así como R⁷ y R⁸, en cada caso conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un heterociclo aromático o no aromático insaturado tal como se ha definido anteriormente. Ejemplos del mismo son tiocarbonildipirazol y tiocarbonildiimidazol.

10 La guanidina también puede usarse en forma de una sal de guanidina, tal como nitrato de guanidina o, en particular, carbonato de guanidina.

En una forma de realización preferente, en las guanidinas sustituidas R¹⁰, R¹¹ y R¹³ representan hidrógeno y R⁹ y R¹² son iguales o diferentes y representan alquilo C₁-C₁₂, arilo o aril-alquilo C₁-C₄. Ejemplos de ello son N,N'-dimetilguanidina, N,N'-dietilguanidina, N,N'-dipropilguanidina, N,N'-diisopropilguanidina, N,N'-di-n-butilguanidina, N,N'-diisobutilguanidina, N,N'-di-sec-butilguanidina, N,N'-di-terc-butilguanidina, N,N'-dipentilguanidina, N,N'-dihexilguanidina, N,N'-diheptilguanidina, N,N'-dioctilguanidina, N,N'-didecilguanidina, N,N'-didodecilguanidina, N,N'-difenilguanidina, N,N'-dinaftilguanidina, N,N'-ditolilguanidina, N,N'-dibencilguanidina, N-metil-N'-fenilguanidina y N-etil-N'-fenilguanidina.

20 En una forma de realización preferente alternativa, R⁹, R¹⁰, R¹² y R¹³ son iguales o diferentes y representan alquilo C₁-C₄ lineal y R¹¹ representa H o metilo y particularmente representa H. Ejemplos de ello son N,N,N',N'-tetrametilguanidina y N,N,N',N'-tetraetilguanidina.

En una forma de realización preferente alternativa, R⁹ y R¹⁰, así como R¹² y R¹³, en cada caso conjuntamente, representan alquileno C₂-C₅, pudiendo estar reemplazado un grupo metileno (CH₂) en por un grupo carbonilo (CO); es decir, R⁹ y R¹⁰ forman conjuntamente un grupo alquileno C₂-C₅ en el que puede estar reemplazado un grupo metileno (CH₂) por un grupo carbonilo (CO), y R¹² y R¹³ forman conjuntamente un grupo alquileno C₂-C₅ en el que puede estar reemplazado un grupo metileno (CH₂) por un grupo carbonilo (CO), y R¹¹ representa H o metilo, en particular representa H. Ejemplos de ello son di-(tetrahidro-1H-pirrol-1-il)-imina, bis(pentametilen)guanidina e iminobiscaprolactama.

30 En una forma de realización preferente alternativa, R¹⁰, R¹¹ y R¹³ representan hidrógeno y R⁹ y R¹² forman conjuntamente un grupo alquileno C₂-C₅, pudiendo estar reemplazado un grupo metileno dado el caso por un grupo carbonilo. Ejemplos de ello son etilenguanidina, así como 1,2- o 1,3-propilenguanidina.

En una forma de realización preferente alternativa, R⁹ y R¹⁰, así como R¹² y R¹³, en cada caso conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un heterociclo aromático o no aromático insaturado tal como se ha definido anteriormente, y R¹¹ representa H o metilo y, en particular, representa H. Ejemplos de ello son iminodipirazol e iminodiimidazol.

35 En una forma de realización preferente, R¹⁴ y R¹⁵ representan alquilo C₁-C₄. De modo particularmente preferente, ambos restos son iguales. Ejemplos de ello son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de diisopropilo, carbonato de di-n-butilo, carbonato de di-sec-butilo, carbonato de diisobutilo y carbonato de di-terc-butilo. Son preferentes a este respecto carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.

40 En una forma de realización preferente alternativa, R¹⁴ y R¹⁵ representan conjuntamente alquileno C₂-C₅ y preferentemente alquileno C₂-C₃. Ejemplos de dichos carbonatos son carbonato de etileno, así como carbonato de 1,2- y 1,3-propileno.

Los derivados de urea se seleccionan de modo particularmente preferente entre las ureas sustituidas mencionadas anteriormente, biuret, tiourea, tioureas sustituidas mencionadas anteriormente y los ésteres de ácido carbónico mencionados anteriormente.

Entre los derivados de urea mencionados anteriormente son muy preferentes ureas sustituidas, tiourea, las tioureas sustituidas y los ésteres de ácido carbónico. Aún más preferentes son las ureas sustituidas, tiourea y los ésteres de ácido carbónico. Entre los mismos son preferentes tiourea, N,N'-dimetilurea, N,N'-dietilurea, N,N'-di-n-butilurea, N,N'-diisobutilurea, N,N,N',N'-tetrametilurea, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etileno y carbonato de 1,2-propileno.

De modo especialmente preferente se usa como componente (A-i.3) o (B-i.3) urea o una urea sustituida de la fórmula R¹R²N-C(=O)-NR³R⁴, en la que R¹, R², R³ y R⁴, independientemente entre sí, se definen como anteriormente. Preferentemente R¹ y R³ representan H o alquilo C₁-C₄, sobre todo metilo o etilo, y R² y R⁴ representan alquilo C₁-C₄, especialmente metilo o etilo. En particular, se usa como componente (A-i.3) o (B-i.3) la

misma urea, dado el caso en combinación con uno de los derivados de urea mencionados anteriormente, y especialmente solo urea.

Como di- o poliisocianatos al menos difuncionales (A-i.4) o (B-i.4) se consideran los di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos conocidos del estado de la técnica y mencionados como ejemplos a continuación. Se pueden mencionar a este respecto, preferentemente, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, las mezclas de difenilmetanodiisocianatos monoméricos y difenilmetanodiisocianatos oligoméricos (polímero-MDI), tetrametilendiisocianato, trímero de tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, trímero de hexametilendiisocianato, trímero de isoforondiisocianato, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil)diisocianato, xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, dodecildiisocianato, lisinalquilesterdiisocianato, representando el alquilo alquilo C₁-C₁₀, 1,4-diisocianatociclohexano o 4-isocianatometil-1,8-octametilendiisocianato.

Son especialmente preferentes di- o poliisocianatos que presentan grupos NCO de reactividad diferente. Se pueden mencionar a este respecto 2,4-tolulendiisocianato (2,4-TDI), 2,4'-difenilmetanodiisocianato (2,4'-MDI), triisocianatotolueno, isoforondiisocianato (IP-DI), 2-butil-2-etilpentametilendiisocianato, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato, 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexil-isocianato, 1,4-diisocianato-4-metilpentano, 2,4'-metilbis(ciclohexil)diisocianato y 4-metil-ciclohexan-1,3-diisocianato (H-TDI).

Además son adecuados di- o poliisocianatos cuyos grupos NCO, en primer lugar, son igual de reactivos, en los que, sin embargo, mediante la primera adición de un reactivo a un grupo NCO se puede inducir una caída de la reactividad en el segundo grupo NCO. Ejemplos de ello son isocianatos cuyos grupos NCO están acoplados mediante un sistema de n-electrones deslocalizado, por ejemplo 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenildiisocianato, tolidindiisocianato o 2,6-tolulendiisocianato.

Además, pueden usarse oligo- o poliisocianatos que pueden prepararse a partir de los di- o poliisocianatos mencionados anteriormente o sus mezclas por medio de unión mediante estructuras de uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazintriona o iminoxadiazindiona.

En una forma de realización se usan como componente (A-i.4) o (B-i.4) di- o poliisocianatos rematados (bloqueados). En di- o poliisocianatos rematados o bloqueados se transforman los grupos isocianato en otro grupo funcional de forma reversible, que puede volver a transformarse en el grupo isocianato en condiciones adecuadas. Preferentemente, se hace reaccionar el grupo isocianato con un alcohol, preferentemente un monoalcohol, dando un grupo uretano. El alcohol se disocia generalmente en la reacción del di- o poliisocianato bloqueado en la etapa (A-i.) o (B-i.) [generalmente con la amina (A-i.2) o (B-i.2)] fácilmente. Mediante el bloqueo de los grupos isocianato se reduce la reactividad muy alta de los isocianatos y se posibilita una reacción controlada con la amina (iii.2) y, con ello, una construcción controlada de poliureas.

Otros reactivos de bloqueo para grupos NCO destacan porque garantizan un bloqueo térmicamente reversible de los grupos isocianato a temperaturas generalmente inferiores a 160 °C. Agentes de bloqueo de este tipo se usan generalmente para la modificación de isocianatos que pueden usarse en sistemas de poliuretano de un componente endurecibles térmicamente. Estos agentes de bloqueo se describen con detalle, por ejemplo, en Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73-99 y Prog. Org. Coat. 9 (1981), 3-28, D. A. Wicks y Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 36 (1999), 148-172 y Prog. Org. Coat. 41 (2001), 1-83, así como en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XIV/2,61 y siguientes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963. Preferentemente, los agentes de bloqueo de este tipo se seleccionan entre fenoles, caprolactama, 1H-imidazol, 2-metilimidazol, 1,2,4-triazol, 3,5-dimetilpirazol, ésteres dialquílicos del ácido malónico, acetanilida, acetoxima y butanoxima.

El al menos un ácido carboxílico con al menos dos grupos carboxilo (A-i.5) o (B-i.5) pueden ser ácidos di- o tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos son, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecano- α,ω -dioico, ácido dodecano- α,ω -dioico. Además, a los mismos pertenecen también ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico y ácido sórbico.

Los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos son, por ejemplo, ácido trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis y trans-ciclopentano-1,4-dicarboxílico y ácido cis y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

Un ejemplo de un ácido tricarboxílico alifático es ácido acónítico (ácido E-1,2,3-propenotricarboxílico).

Un ejemplo de un ácido tricarboxílico cicloalifático es ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico.

Los ácidos tricarboxílicos aromáticos son, por ejemplo, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico y 1,3,5-bencenotricarboxílico.

Ejemplos de ácidos carboxílicos con más de tres grupos carboxilo son ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (ácido piromelítico), ácido 1,2,3,4,5,6-bencenoheptacarboxílico (ácido melítico) y poli(ácido acrílico) y poli(ácido metacrílico) de bajo peso molecular.

5 Los ácidos carboxílicos también pueden portar uno o varios restos que están seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₆, alqueno C₂-C₁₀ y arilo. Ejemplos de los mismos son ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido alquenoil C₁₈-succínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico y ácido 3,3-dimetilglutámico.

10 Los ácidos carboxílicos pueden usarse como tales o en forma de derivados adecuados. Derivados adecuados son los correspondientes anhídridos y los mono-, di- o poliésteres, preferentemente los mono-, di- o poliésteres de alquilo C₁-C₄, en particular los mono-, di- o poliésteres metílicos o etílicos, además de también los mono-, di- o poliésteres vinílicos y ésteres mixtos.

Como componente (A-i.5) o (B-i.5) también pueden usarse mezclas de distintos ácidos carboxílicos y/o distintos derivados de ácido carboxílico.

15 Preferentemente, como componente (A-i.5) o (B-i.5) se usa al menos un ácido dicarboxílico o al menos un derivado de ácido dicarboxílico o una mezcla de los mismos.

Entre los mismos son preferentes ácido malónico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ésteres mono- y dialquílicos, en particular los ésteres de mono- y dialquilo C₁-C₄ de los ácidos mencionados.

20 Respecto a las condiciones de reacción adecuadas en la etapa (A-iii) o (B-iii) remítase a las explicaciones correspondientes respecto al procedimiento A más adelante.

El procedimiento según la invención sirve para la fabricación de polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados anfífilos. Como anfífilos se denominan compuestos (monoméricos y poliméricos) que poseen propiedades tanto hidrófilas como lipófilas.

25 Los polímeros según la invención poseen preferentemente una estructura de núcleo-envoltura. A este respecto, preferentemente, los polímeros que se preparan en la etapa (A-i) o (B-i) y, en caso de que se lleve a cabo, la etapa (A-ii) forman el núcleo y los compuestos condensados en la etapa (A-iii) o (B-iii) forman la envoltura.

30 En el procedimiento A, los polímeros obtenidos en la etapa (A-i) y, en caso de que se lleve a cabo, la etapa (A-ii) (que preferentemente forman el núcleo del polímero según la invención) poseen propiedades hidrófilas (en el caso de que se lleve a cabo la etapa (A-ii), el polímero obtenido en esa etapa presenta generalmente propiedades hidrófilas), mientras que las porciones presentes en el polímero que se produce mediante la reacción de condensación en la etapa (A-iii) (y que preferentemente forman la envoltura del polímero según la invención), poseen propiedades lipófilas.

35 En el procedimiento B, los polímeros obtenidos en la etapa (B-i) (que preferentemente forman el núcleo del polímero según la invención) poseen propiedades lipófilas, mientras que las porciones presentes en el polímero que se produce mediante la reacción de condensación en la etapa (B-iii) (y que preferentemente forman la envoltura del polímero según la invención), poseen propiedades hidrófilas.

40 Los términos "lipófilo" e "hidrófilo" se usan en el contexto de la presente invención, mientras no se indique lo contrario, como términos relativos, es decir, una porción hidrófila (por ejemplo, el núcleo o, de forma alternativa, la envoltura) presente en el polímero según la invención es una porción que es más polar que una porción lipófila (por ejemplo, la envoltura o, de forma alternativa, el núcleo). La diferencia de polaridad no debe ser, a este respecto, naturalmente, marginal, sino que debe ser tan grande que genere un polímero anfífilo. La anfifilia debe ser tan grande, a este respecto, que el polímero sea tensioactivo y, por ejemplo, pueda usarse como tensioactivo o emulsionante.

Procedimiento A según la invención

45 En este procedimiento se prepara en la etapa (A-i) o en la etapa (A-ii) opcional un polímero hidrófilo.

Con este fin, la al menos una amina (A-i.2) diferente de melamina y del derivado de melamina usada en la etapa (A-i) es hidrófila y se selecciona preferentemente entre

- 1,2-etilendiamina,

- 1,2-propilendiamina,

50 - 1,3-propilendiamina,

5 - poliaminas con dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario y/o al menos un éter-átomos de oxígeno, en las que todos los grupos amino y éter-átomos de oxígeno están ordenados linealmente uno con respecto a otro y en las que la relación de número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes en la poliamina y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior a 2,5:1, preferentemente inferior o igual a 2,3:1 y particularmente inferior o igual a 2:1, y

10 - poliaminas con al menos dos grupos amino primarios, al menos otro grupo amino primario o secundario y dado el caso al menos otro grupo amino primario, secundario o terciario y/o dado el caso al menos un éter-átomo de oxígeno, en las que al menos tres grupos amino no están ordenados linealmente uno con respecto a otro y en el que la relación del número de los átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes en la poliamina y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior o igual a 3:1, preferentemente inferior o igual a 2,5:1 y particularmente inferior o igual a 2,3:1.

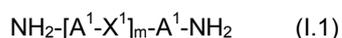
15 Las poliaminas con dos grupos amino primarios en las que la relación del número de los átomos de carbono presentes en la molécula con respecto a la suma de todos los heteroátomos (N y O) presentes en la molécula es inferior a 2,5:1 o las poliaminas con tres grupos amino primarios en las que la relación del número de los átomos de carbono presentes en la molécula con respecto a la suma de todos los heteroátomos (N y O) presentes en la molécula es inferior a 3:1 son suficientemente polares como para producir en la etapa (A.i) polímeros con propiedades hidrófilas. Cuando se lleva a cabo la etapa (A-ii), se aumenta adicionalmente la hidrofiliidad.

20 Las poliaminas con dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario y/o al menos un átomo de oxígeno de éter son aminas en las que todos los grupos amino y todos los grupos éter dado el caso presentes están dispuestos linealmente unos con respecto a otros. Dispuestos linealmente significa en este contexto que todos los grupos amino y todos los éter-átomos de oxígeno están dispuestos en la cadena longitudinal de la molécula. En una forma de realización preferente, dichas poliaminas son las aminas de la fórmula I.1 que se describe más adelante.

25 En las poliaminas con al menos dos grupos amino primarios, otro grupo amino primario o secundario y, dado el caso, al menos otro grupo amino secundario o terciario y/o dado el caso al menos un átomo de oxígeno de éter están dispuestos al menos tres grupos amino no linealmente entre sí, es decir, contienen preferentemente al menos un punto de ramificación, desde el que derivan al menos tres grupos amino directa o indirectamente. Un ejemplo preferente de una disposición no lineal de este tipo son las aminas de la fórmula II.1 que se describe más adelante.

30 En una forma de realización preferente de la invención la amina (A-i.2) usada en la etapa (A-i) posee dos grupos amino primarios.

La amina (A-i.2) usada en la etapa (A-i) se selecciona preferentemente entre aminas de la fórmula I.1



en la que

35 cada A¹ representa independientemente 1,2-etileno, 1,3-propileno o 1,2-propileno, en el que en el caso de que m represente 0, el número de las unidades de 1,2-etileno A¹ contenidas en el compuesto de fórmula I con respecto al número total de las unidades de 1,3- y 1,2-propileno A¹ contenidas en el compuesto de la fórmula I es 1:1;

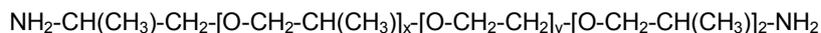
cada X¹ representa independientemente O o NR^a;

R_a representa H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxi C₁-C₄; y

m representa un número de 0 a 100.

40 En una forma de realización preferente X¹ representa O. m representa preferentemente, a este respecto, un número de 2 a 100, preferentemente de 2 a 80 y particularmente de 3 a 60, por ejemplo de 3 a 50 o de 3 a 20.

Ejemplos de aminas adecuadas en las que X¹ representa O son polioxialquilendiolos terminados en amina, por ejemplo aminas de Jeff, tales como 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina y 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, aminas de Jeff de la fórmula



en la que

y representa un número de 1 a 100, preferentemente de 2 a 80, de modo especialmente preferente de 2 a 60 y particularmente de 2 a 50, por ejemplo de 2 a 40;

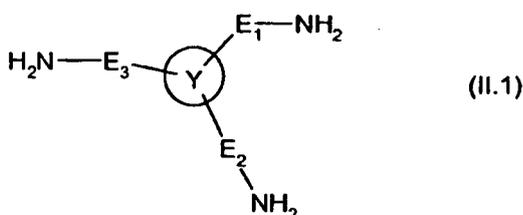
50 x y z, independientemente uno de otro, representan un número de 0 a 55, preferentemente de 1 a 10 y particularmente de 1 a 7, por ejemplo de 1 a 6;

siendo la relación de y con respecto a la suma de x y z al menos 1,7:1, por ejemplo de 1,7:1 a 10:1, preferentemente de 1,7:1 a 8:1 y particularmente de 1,7:1 a 8:1, y la suma de x, y y z es de 1 a 100, preferentemente de 2 a 80, de modo particularmente preferente de 3 a 60 y especialmente de 3 a 50; o también polioialquilenpolioles terminados en amina, tales como polietilenglicoles terminados en amina. Las últimas aminas mencionadas (polialquilenglicoles terminados en amina) presentan preferente un peso molecular de 200 a 3000 g/mol.

En una forma de realización preferente alternativa X^1 representa NR_a . R_a representa preferentemente, a este respecto, H o alquilo C_1-C_4 , de modo particularmente preferente representa H o metilo y particularmente representa H. Cada A^1 representa preferentemente, a este respecto, 1,2-etileno o 1,3-propileno, cumpliéndose la condición de que el número de las unidades de 1,2-etileno A^1 presentes en el compuesto de la fórmula I con respecto a las unidades de 1,3-propileno A^1 presentes en el compuesto de la fórmula I es al menos 1:1. m representa preferentemente, a este respecto, un número de 0 a 20, de modo particularmente preferente de 1 a 10, muy preferentemente de 1 a 8 y especialmente de 2 a 6, por ejemplo 2, 3 o 4.

Ejemplos de aminas adecuadas en las que X^1 representa NR_a son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, octaetilennonamina, polietileniminas superiores, bis(3-aminopropil)amina, bis(3-aminopropil)metilamina, 3-(2-aminoetil)-aminopropilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, polialquileniminas con grupos etileno/propileno mixtos como grupos alquileno y similares.

Alternativamente, la amina (A-i.2) usada en la etapa (A-I) se selecciona preferentemente entre aminas de la fórmula II.1



en la que

Y representa CR^b , N, o un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 5 o 6 miembros 1, 2 o 3 heteroátomos con miembros de anillo, que se seleccionan entre N, O y S;

E_1 , E_2 y E_3 independientemente entre sí, representan un enlace sencillo, un grupo $-[A^2-X^2]_n-A^2-$, $-NR^c-A^2-$ o $-OA^2-$, con la condición de que E_1 , E_2 y E_3 no representan un enlace sencillo y no representan $-NR^c-A^2-$ cuando Y representa N;

cada A^2 independientemente representa 1,2-etileno, 1,3-propileno o 1,2-propileno;

cada X^2 representa independientemente O o NR^d ;

R^b representa H, alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo C_2-C_4 o alcoxi C_1-C_4 ; y

R^c y R^d independientemente entre sí representan H, alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo C_2-C_4 o alcoxi C_1-C_4 ; y

n representa un número de 0 a 10.

En los compuestos de la fórmula II.1, R^b , R^c y R^d , independientemente entre sí, representan H o alquilo C_1-C_4 , de modo particularmente preferente representan H o metilo y particularmente representan H.

En los compuestos de la fórmula II.1, Y representa preferentemente N. E_1 , E_2 y E_3 representan preferentemente, independientemente entre sí, un grupo $[A^2-X^2]_n-A^2-$. A este respecto, n representa preferentemente 0.

Ejemplos de aminas (A-i.2) particularmente adecuadas son 1,2-etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, octaetilennonamina, bis(3-aminopropil)amina, bis(3-aminopropil)metilamina, N,N-bis(3-aminopropil)-etilendiamina, N,N-bis(3-aminopropil)-propano-1,3-diamina, N,N-bis(3-aminopropil)-butano-1,4-diamina, tris(2-aminoetil)amina, tris(2-aminopropil)amina, tris(3-aminopropil)amina, trisaminohexano, compuestos de la fórmula i.1 en la que X^1 representa NR^a , en los que al menos un A^1 representa 1,3-propileno o 1,2-propileno y m representa un número de 1 a 100, y compuestos de la fórmula I.1 en la que X_1 representa O y m representa un número de 2 a 100.

Preferentemente se usan en la etapa (A-i) aminas de la fórmula I.1, preferentemente en las que X^1 representa NR^a , representando R^a preferentemente H o metilo y especialmente H; de modo particularmente preferente en las que X^1 representa NR^a , representando R^a preferentemente H o metilo y particularmente H, y A^1 representa 1,2-etileno, y

especialmente en las que X¹ representa NR^a, representando R^a preferentemente H o metilo y especialmente H, A¹ representa 1,2-etileno y m representa un número de 1 a 100, preferentemente de 1 a 20 y particularmente de 1 a 10, especialmente de 2 a 6. En particular, en la etapa (A-i) se usan aminas que se selecciona entre dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, octaetilennonamina, polietileniminas superiores, bis(3-aminopropil)amina, bis(3-aminopropil)metilamina, 3-(2-aminoetil)-aminopropilamina y N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, y aminas aún más especiales, que se seleccionan entre tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina y octaetilennonamina. Especialmente se usan en la etapa (A-I) aminas que se seleccionan entre dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina y octaetilennonamina y aminas aún más especiales, que se seleccionan entre trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina.

En el marco del procedimiento A según la invención puede prepararse un polímero hidrófilo, pero también de modo que en la etapa (A-i) se use una amina (A-i.2) discrecional y después se lleve a cabo la etapa (A-ii), es decir, una parte de los grupos amino se cuaterniza. Aminas adecuadas del componente (A-i.2) son, por ejemplo, las de las fórmulas I, II y III definidas anteriormente.

Preferentemente, sin embargo, en esta variante del procedimiento A de la invención en la etapa (A-i) se usan aminas que se seleccionan entre

- 1,2-etilendiamina,

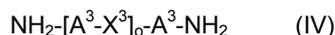
- 1,2-propilendiamina,

- 1,3-propilendiamina,

- poliaminas con dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario y/o al menos un éter-átomos de oxígeno, en las que todos los grupos amino y éteres-átomos de oxígeno están ordenados linealmente uno con respecto a otro y en las que la relación de número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes en la poliamina y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior a 2,5:1, preferentemente inferior o igual a 2,3:1 y particularmente inferior o igual a 2:1,

- poliaminas con al menos dos grupos amino primarios, al menos otro grupo amino primario o secundario y dado el caso al menos otro grupo amino primario, secundario o terciario y/o dado el caso al menos un átomo de oxígeno de éter, en las que al menos tres grupos amino no están dispuestos linealmente entre sí y en las que la relación del número de los átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes en la poliamina y dado el caso átomos de oxígeno presentes es o igual a 3:1, preferentemente inferior o igual a 2,5:1 y particularmente inferior o igual a 2,3, y

- poliaminas de la fórmula IV



en la que

cada A³ representa independientemente alquileo C₃-C₁₀ lineal o ramificado;

X³ representa O o NR^e; preferentemente representa NR^e;

R^e representa H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxi C₁-C₄; y

o representa un número de 0 a 100.

con la condición de que A₃ representa alquileo C₄-C₁₀ lineal o ramificado cuando o representa 0;

Con respecto a poliaminas adecuadas y preferentes con dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario y/o al menos un éter-átomo de oxígeno, en las que la relación del número de los átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes en la poliamina y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior a 2,5:1, así como poliaminas adecuadas y preferentes con al menos dos grupos amino primarios, al menos un grupo amino primario o secundario y dado el caso al menos otro grupo amino primario, secundario o terciario y/o dado el caso al menos un átomo de oxígeno de éter, en las que la relación del número de los átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes en la poliamina y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior o igual a 3:1, se hace referencia a las realizaciones anteriores.

En las poliaminas de la fórmula IV, en el caso de que o no represente 0, cada A³ representa preferentemente de forma independiente alquileo C₃-C₄, en particular 1,2-propileno, 1,3-propileno o 1,4-butileno. Cuando o representa 0, A³ representa alquileo C₄-C₁₀.

R^e representa preferentemente H o alquilo C₁-C₄, de modo especialmente preferente representa H o metilo y particularmente representa H

Ejemplos de aminas adecuadas de la formula IV son 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-4-metilpentano, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilpentamina, pentapropilhexamina, hexapropilheptamina, heptapropilenoctamina y polipropilpoliaminas superiores, dibutilentriamina, tributilentetramina, tetrabutilpentamina, pentabutilhexamina, hexabutilheptamina, heptabutilenoctamina y polibutilenpoliaminas superiores.

De modo particularmente preferente, o representa 0. Ejemplos de aminas IV adecuadas en las que o representa 0 son 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano y 1,4-diamino-4-metilpentano. Entre las mismas son preferentes 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina y decametilendiamina.

En una forma de realización preferente del procedimiento A de la invención, en la etapa (A-i) solo se condensan componentes (A-i.1) y (A-i.2), es decir, los componentes (A-i.3), (A-i.4) y (A-i.5) no se usan.

En la etapa (A-i) se elige la relación en moles de amina (A-i.2) y componente (A-i.1) preferentemente de modo que la relación del número de grupos amino primarios presentes en la amina (A-i.2) con respecto al número de grupos amino primarios presentes en el componente (A-i.1) sea al menos 1:1. De modo particularmente preferente, la relación del número de grupos amino primarios presentes en la amina (A-i.2) con respecto al número de grupos amino primarios presentes en el componente (A-i.1) es de 1:1 a 10:1, muy preferentemente de 1:1 a 5:1, por ejemplo de 1,1:1 a 5:1 o preferentemente de 1,2:1 a 5:1, aún mejor de 1:1 a 3:1, por ejemplo de 1,1:1 a 3:1 o preferentemente de 1,2:1 a 3:1 o de modo particularmente preferente de 1,3:1 a 3:1, particularmente de 1:1 a 2:1, por ejemplo de 1,1:1 a 2:1 o preferentemente de 1,2:1 a 2:1 o de modo particularmente preferente de 1,3:1 a 2:1, y especialmente de 1,5:1 a 2:1.

Cuando se usa el componente (A-i.3), (A-i.4) y/o (A-i.5), la relación en moles de todos los componentes (A-i.3), (A-i.4) y (A-i.5) con respecto al componente (A-i.1) es preferentemente de 50:1 a 1:50, de modo particularmente preferente de 10:1 a 1:10, muy preferentemente de 8:1 a 1:8, aún más preferentemente de 4:1 a 1:8, particularmente de 2:1 a 1:5 y especialmente de 1:1 a 1:5.

Las reacciones según la etapa (A-i) son básicamente conocidas y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2009/080787, WO 2005/044897, WO 2005/075541, WO 03/066702 (para el uso del componente (A-i.4)) y WO 2009/021986 (para el uso del componente (A-i.5)), a los que con el presente documento se hace referencia en su totalidad.

La preparación se realiza generalmente mediante reacción de los componentes (A-i.1) y (A-i.2) y, dado el caso, (A-i.3), (A-i.4) y/o (A-i.5) a temperatura elevada.

Preferentemente, la temperatura de reacción es de 40 a 300 °C, de modo particularmente preferente de 100 a 250 °C y particularmente de 150 a 230 °C.

La reacción se realiza frecuentemente en presencia de un catalizador adecuado. Catalizadores adecuados son ácidos de Brønsted o ácidos de Lewis. Ácidos de Brønsted adecuados son tanto ácidos inorgánicos, tales como, por ejemplo, ácidos minerales, por ejemplo ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido amidosulfónico, pero también sales de amonio, tales como fluoruro de amonio, cloruro de amonio, bromuro de amonio o sulfato de amonio, como también ácidos orgánicos, tales como ácido metanosulfónico, ácido acético, ácido trifluoroacético y ácido p-toluenosulfónico. Ácidos de Brønsted adecuados son también las sales de amonio de aminas orgánicas tales como etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, anilina, bencilamina o melamina, y también las sales de amonio de urea.

Ácidos de Lewis adecuados son todas las halogenuros de metales o metaloides en los que el metal o el metaloide posee un hueco para un par de electrones. Ejemplos de los mismos son BF₃, BCl₃, BBr₃, AlF₃, AlCl₃, AlBr₃, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, TiF₄, TiCl₄, TiBr₄, VCl₅, FeF₃, FeCl₃, FeBr₃, ZnF₂, ZnCl₂, ZnBr₂, Cu(I)F, Cu(I)Cl, Cu(I)Br, Cu(II)F₂, Cu(II)Cl₂, Cu(II)Br₂, Sb(III)F₃, Sb(V)F₅, Sb(III)Cl₃, Sb(V)Cl₅, Nb(V)Cl₅, Sn(II)F₂, Sn(II)Cl₂, Sn(II)Br₂, Sn(IV)F₄, Sn(IV)Cl₄ y Sn(IV)Br₄.

No obstante, se usan preferentemente ácidos de Brønsted. Entre los mismos son preferentes los ácidos inorgánicos y, particularmente, las sales de amonio, tales como cloruro de amonio y bromuro de amonio. Se usa especialmente el cloruro de amonio.

La reacción puede llevarse a cabo tanto a presión normal como también a presión elevada, por ejemplo a una presión de 100 kPa a 2000 kPa o de 100 kPa a 1500 kPa o de 1000 kPa a 1500 kPa. A este respecto, la presión se

crea exclusivamente a menudo mediante el amoniaco que quedan libres en el transcurso de la reacción en la condensación de los componentes (A-I.1) y (A-I.2); es decir, la presión aumenta con el transcurso de la reacción y puede ajustarse después al valor deseado. Cuando la reacción se lleva a cabo a presión elevada, puede crearse la presión, no obstante, también mediante un gas inerte, por ejemplo introduciendo nitrógeno, argón o dióxido de carbono, preferentemente nitrógeno. Esto se realiza particularmente cuando la reacción desde el principio, es decir, antes de poder producir, de ningún modo, una presión importante por parte del amoniaco formado, debe llevarse a cabo a presión elevada. La presión de reacción se establece particularmente mediante el tipo de la amina usada (componente A-I.2). Por lo tanto, la reacción puede llevarse a cabo a presión normal, cuando la al menos un amina usada tiene un punto de ebullición que es superior a la temperatura de reacción. Si el punto de ebullición, por el contrario, es inferior a la temperatura de reacción, es naturalmente ventajoso que la reacción se lleve a cabo a presión elevada. Pero también en el caso de aminas con un punto de ebullición superior a la temperatura de reacción puede ser ventajoso en determinadas circunstancias llevar a cabo la reacción a sobrepresión, para lograr una velocidad de reacción más elevada.

La reacción puede llevarse a cabo en caso de que se desee en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son inertes, es decir, no reaccionan en las condiciones de reacción dadas con los eductos, productos intermedios o productos y no se degradan por sí mismos tampoco en las condiciones de reacción dadas, por ejemplo mediante descomposición térmica. Ejemplos de disolventes adecuados son hidrocarburos alifáticos o aromáticos clorados tales como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano, tricloroetano, clorobenceno, clorotolueno y *o*-diclorobenceno, éteres de cadena abierta y cíclicos, tales como dietiléter, dipropiléter, terc-butilmetiléter, terc-butiletaléter, tetrahidrofurano y 1,4-dioxano, disolventes apróticos polares, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y acetonitrilo, y disolventes próticos polares, por ejemplo polioles o polieterpolioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicol. Preferentemente, la reacción se realiza sin embargo en sustancia, es decir sin disolvente adicional. En este caso, frecuentemente sirve la amina del componente (A-I.2) como disolvente, particularmente, cuando es líquida y se usa en exceso.

La reacción puede llevarse a cabo de modo que se mezclen todos los componentes y se hagan reaccionar mediante calentamiento a la temperatura de reacción deseada. Alternativamente, también puede añadirse en primer lugar una parte de los componentes y añadirse el resto de los componentes gradualmente, teniendo la secuencia de adición poca importancia. Se ha demostrado que es eficaz, sin embargo, no disponer totalmente los componentes solubles más pesados, tales como urea o melamina, sino añadirlos poco a poco en continuo. De modo ventajoso la adición de los reactivos individuales se realiza de un modo tal que se garantice totalmente su disolución, para que reaccionen en la reacción de condensación de la forma más completa posible.

La realización de la reacción se lleva a cabo generalmente en recipientes de reacción habituales para dichas reacciones de condensación, por ejemplo en reactores tubulares, recipientes tubulares a presión o autoclaves tubulares calentables.

La mezcla de reacción se deja reacción generalmente hasta que se logre una viscosidad máxima deseada. La viscosidad puede determinarse mediante toma de muestra y determinación mediante procedimientos habituales, por ejemplo con un viscosímetro; frecuentemente se muestra ya, no obstante, ópticamente en el transcurso de reacción cuando la viscosidad aumenta intensamente, por ejemplo mediante un espumado de la mezcla de reacción.

Preferentemente, la reacción se interrumpe después, cuando la mezcla de reacción tiene una viscosidad de 100.000 mPas, por ejemplo de 250 a 100.000 mPas o de 500 a 100.000 mPas o de preferentemente 750 a 100.000 mPas (a 75 °C), de modo particularmente preferente de como máximo 50.000 mPas, por ejemplo de 250 a 50.000 mPas o de 500 a 50.000 mPas o de preferentemente 750 a 50.000 mPas (a 75 °C), y particularmente de como máximo 25.000 mPas, por ejemplo de 250 a 25.000 mPas o de 500 a 25.000 mPas o de preferentemente 750 a 25.000 mPas (a 75 °C).

Cuando la viscosidad de la mezcla de reacción no debe aumentar más, la reacción se interrumpe. La reacción se interrumpe preferentemente mediante una reducción de la temperatura, preferentemente mediante una reducción de la temperatura < 100 °C, por ejemplo de 20 a < 100 °C, preferentemente a < 50 °C, por ejemplo de 20 a < 50 °C.

En determinadas condiciones puede ser necesario o deseable que la mezcla de reacción obtenida se procese o se purifique. El procesamiento/la purificación puede realizarse mediante procedimientos habituales, por ejemplo mediante la desactivación o la eliminación del catalizador y/o mediante la eliminación del disolvente y los productos de partida sin reaccionar. Generalmente, no obstante, el grado de pureza de los policondensados obtenidos es suficiente, de modo que no debe realizarse ningún procesamiento o ninguna purificación adicional y el producto puede añadirse directamente a la otra etapa o las otras etapas de reacción.

Si se usa el componente (A-i.4) y no se trata a este respecto de un isocianato rematado/bloqueado, debe añadirse a la reacción de condensación para interrumpirla un reactivo de terminación.

Los grupos focales, es decir, finales de la funcionalidad en defecto (grupo NCO) pueden detenerse después de lograr el grado de reacción y, con ello, el peso molecular deseado bien mediante la adición de un compuesto monofuncional reactivo frente a isocianatos, por ejemplo mediante la adición de una monoamina, aminoalcohol o

también alcoholes. A este respecto, son preferentes reactivos de terminación que contienen un grupo amino, ya que estos interrumpen rápidamente la reacción posterior, como, por ejemplo, alcoholes y, con ello, están bien definidos los productos obtenidos.

5 Ejemplos de monoaminas adecuadas son metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, n-butilamina, sec-butilamina, isobutilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, pentanolamina, (2-metoxietil)-amina, (2-etoxietil)-amina, (3-metoxipropil)-amina, (3-etoxipropil)-amina, [3-(2-etilhexil)-propil]-amina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, ciclohexilamina, aminometilciclohexano, anilina, bencilamina y similares.

Además, también es posible la adición de un compuesto de terminación que contiene dos o más de dos grupos reactivos frente a isocianatos. En este caso se añaden después según una ruta de síntesis convergente dos o más brazos poliméricos al compuesto de terminación di- o polifuncional, lo que provoca un aumento del peso molecular promedio del polímero claramente superior al peso molecular promedio del polímero en el punto temporal de la adición del compuesto de terminación.

Las aminas di- o polifuncionales adecuadas son, por ejemplo, aminas primarias con uno o varias funciones amino secundarias y/o terciarias, como las que se han descrito anteriormente ya como (A-I.2) o similares.

15 Preferentemente se usa como reactivo de terminación monoaminas primarias, es decir, aminas con un único grupo amino primario y sin funciones amino adicionales secundarias o terciarias.

Los productos obtenidos en la etapa (A-I) están muy ramificados y esencialmente no reticulados.

La cuaternización en la etapa (A-ii) opcional se realiza mediante reacción del polímero obtenido en la etapa (A-i) con un agente de cuaternización. Los agentes de cuaternización adecuados son ácidos de Brønsted con un fuerza de acidez lo suficientemente alta como para protonar grupos amino secundarios y terciarios, y agentes de alquilación. Ácidos adecuados son, por ejemplo ácidos minerales, por ejemplo ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido amidosulfónico, y ácidos orgánicos, tales como ácido trifluoroacético y ácido p-toluenosulfónico. Agentes de alquilación adecuados son, por ejemplo, halogenuros de alquilo, tales como cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, bromuro de etilo o yoduro de etilo, halogenuros de bencilo, tales como cloruro de bencilo o bromuro de bencilo, sulfatos de dialquilo, tales como sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo, y sales de oxonio, tales como cloruro de trimetiloxonio, bromuro de trimetiloxonio, tetrafluoroborato de trimetiloxonio, cloruro de trietiloxonio, bromuro de trietiloxonio y tetrafluoroborato de trietiloxonio. Preferentemente se usa para la cuaternización un agente de alquilación. Los agentes de alquilación preferentes son los halogenuros de alquilo y sulfatos de dialquilo mencionados anteriormente.

30 La cuaternización se realiza según procedimientos habituales mediante reacción del polímero obtenido en la etapa (A-i) con el agente de cuaternización. La reacción se realiza generalmente a temperaturas en el intervalo de -40 a 100 °C, preferentemente de -20 a 50 °C y particularmente aproximadamente a temperatura ambiente.

La cuaternización se lleva a cabo generalmente en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son inertes, es decir, no reaccionan en las condiciones de reacción dadas con los eductos o productos. Particularmente, no se alquilan o protonan por sí mismos. Ejemplos de disolventes que son adecuados para una cuaternización mediante alquilación son hidrocarburos alifáticos o aromáticos clorados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano, tricloroetano, clorobenceno, clorotolueno y o-diclorobenceno, y disolventes apróticos polares, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida o dimetilsulfóxido. Para una cuaternización mediante protonación son además también éteres de cadena abierta y cíclicos, tales como dietiléter, dipropiléter, terc-butilmetiléter, terc-butiletaléter, tetrahidrofurano y 1,4-dioxano, acetónitrilo, y disolventes próticos polares, por ejemplo polioles o polieterpolioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicol, adecuados como disolventes.

El agente de cuaternización se usa en una cantidad tal que una parte de los grupos amino primario y/o secundarios del polímero obtenido en la etapa (A-i) no se cuaternicen. Preferentemente, en la etapa (A-II) se cuaternizan como máximo el 80 % y al menos el 5 %, por ejemplo del 5 al 80 % o del 10 al 80 % o del 20 al 80%, de modo particularmente preferente como máximo el 60 % y al menos el 5 %, por ejemplo del 5 al 60 % o del 10 al 60 % o del 20 al 60 %, y particularmente como máximo el 50 % y al menos el 5 %, por ejemplo del 5 al 50 % o del 10 al 50 % o del 20 al 50 %, de los grupos amino primarios y secundarios presentes en el polímero.

Las reacciones de protonación y de alquilación en caso de una duración de la reacción suficiente discurren generalmente de forma cuantitativa, se calcula la cantidad adecuada de agente de cuaternización en función de los grupos amino primarios y secundarios presentes teóricamente en el polímero. Alternativamente, puede determinarse el número de funciones amino analíticamente y calcularlo en función de la cantidad de agente de cuaternización.

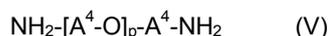
Después de terminar la protonación/alquilación puede ser necesario o deseable que la mezcla de reacción obtenida se procese o se purifique. El procesamiento/la purificación puede realizarse mediante procedimientos adecuados, por ejemplo eliminando el disolvente y los eductos sin reaccionar. Generalmente el grado de pureza de los policondensados obtenidos es suficiente, de modo que no debe realizarse ninguna purificación adicional y el producto puede añadirse directamente a la otra etapa o las otras etapas de reacción.

En el procedimiento A el al menos un compuesto usado en la etapa (A-iii), que con grupos amino del polímero obtenido en la etapa (A-i) o (A-ii) puede entrar en una reacción de condensación o de adición, se selecciona de modo que la reacción de la etapa (A-iii) produzca una porción de polímero lipófila, preferentemente una envoltura lipófila.

- 5 De forma correspondiente, el al menos un compuesto usado en la etapa (A-iii) posee preferentemente predominantemente propiedades lipófilas.

Los compuestos que se usan en la etapa (A-iii) se seleccionan entre

- ácidos monocarboxílicos C₄-C₂₂ alifáticos o derivados de los mismos;
 - ácidos α,β-dicarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono o derivados de los mismos;
- 10 - isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, dado el caso rematados;
- monoaminas alifáticas con al menos 6 átomos de carbono;
 - poliaminas alifáticas en las que todos los grupos amino están dispuestos linealmente entre sí, con una relación de número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes de al menos 2,5:1, preferentemente al menos 2,7:1;
- 15 - óxidos de alquileo con al menos 3 átomos de carbono;
- polieteraminas de la fórmula V



en la que

cada A⁴ representa independientemente alquileo C₃-C₄ lineal o ramificado y

- 20 p representa un número de 1 a 5000, preferentemente de 3 a 5000 y particularmente de 10 a 5000;

- cetonas o aldehídos con al menos 6 átomos de carbono; y
 - aldehídos en combinación con al menos un compuesto con CH ácidos con al menos 4 átomos de carbono o con al menos un compuesto hidroxiaromático que porta al menos un resto alifático con al menos 4 átomos de carbono como sustituyente;
- 25 en los que en el caso de que al menos un compuesto usado en la etapa (A-iii) se seleccione entre óxidos de alquileo con al menos 3 átomos de carbono, a la reacción con este al menos un óxido de alquileo le puede preceder una reacción con óxido de etileno.

En el último caso, la corteza hidrófila también comprende el bloque polimérico de óxido de etileno formado en la etapa anterior.

- 30 Ácidos monocarboxílicos alifáticos con 4 a 22 átomos de carbono son, por ejemplo, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valerianoico, ácido isovalerianoico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido tuberculoesteárico, ácido araquínico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúxico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico,
- 35 ácido araquidónico, ácido clupanodónico y ácido docosahexaenoico. Son preferentes ácidos monocarboxílicos alifáticos C₆-C₂₂ o derivados de los mismos tales como ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido tuberculoesteárico, ácido araquínico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúxico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico, ácido araquidónico, ácido clupanodónico y ácido docosahexaenoico y sus derivados. Son más preferentes ácidos monocarboxílicos alifáticos C₈-C₂₂ o derivados de los mismos tales como ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido tuberculoesteárico, ácido araquínico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúxico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico, ácido araquidónico, ácido clupanodónico y ácido docosahexaenoico y sus derivados. Son aún más preferentes ácidos monocarboxílicos alifáticos C₁₀-C₂₂ o derivados de los mismos tales como ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido tuberculoesteárico, ácido araquínico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúxico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico, ácido araquidónico, ácido clupanodónico y ácido docosahexaenoico y sus derivados. Particularmente, son preferentes ácidos monocarboxílicos alifáticos C₁₀-C₂₀ o derivados de los mismos
- 50

tales como ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido tuberculoesteárico, ácido araquínico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico y ácido araquidónico y sus derivados.

- 5 Derivados de ácidos carboxílicos adecuados son todos los derivados que son adecuados para reaccionar con los grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii) para dar enlace de amida. A los mismos pertenecen halogenuros, en particular cloruros de ácidos, anhídridos y ésteres.

Los anhídridos pueden ser tanto anhídridos simétricos como también anhídridos asimétricos. Los últimos se eligen de modo que el grupo ácido "extraño" pueda desplazarse fácilmente mediante los grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii). Derivados de ácidos adecuados con los que pueden formarse los anhídridos mixtos adecuados de ácidos carboxílicos mencionados anteriormente, son por ejemplo los ésteres de ácido clorofórmico, por ejemplo cloroformiato de isopropilo y cloroformiato de isobutilo o de ácido cloroacético.

10 Ésteres adecuados son, particularmente, los ésteres de alquilo C₁-C₄ tales como éster de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o terc-butilo. Pero también son adecuados ésteres que están derivados de polioles C₂-C₆, tales como glicol, glicerina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol y sorbitol, siendo preferente el éster de glicerina. Cuando se usa un poliéster, pueden usarse ésteres mixtos, es decir, ésteres con distintos restos de ácidos carboxílicos. Son adecuados, además, ésteres activos, que se obtienen formalmente mediante la reacción del ácido con un alcohol formador de ésteres activos, tal como p-nitrofenol, N-hidroxibenzotriazol (HOBt), N-hidroxisuccinimida u OPfp (pentafluorofenol).

- 15 Preferentemente se usan los propios ácidos carboxílicos (es decir, no sus derivados).

Los ácidos monocarboxílicos o derivados adecuados de los mismos se hacen reaccionar en la etapa (A-iii) en unas condiciones de reacción tales que formen con los grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii) un enlace de amida. Las condiciones de reacción adecuadas corresponden a las condiciones de formación de amida habituales y se describen, por ejemplo, por Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley & Sons, 1985, página 370 y siguientes y en la literatura citada en el mismo.

Así, la reacción se realiza generalmente a temperatura elevada, preferentemente de 80 a 250 °C, de modo particularmente preferente de 100 a 220 °C, particularmente de 110 a 200 °C. Es posible dejar discurrir la reacción en su totalidad a esta temperatura, siendo en este caso la temperatura de reacción preferentemente de 100 a 220 °C y particularmente de 110 a 200 °C, o, no obstante, alternativamente, hacer reaccionar los reactantes en primer lugar a temperatura reducida, por ejemplo de 80 a 160 °C, preferentemente de 100 a 150 °C, y solo después aumentar la temperatura adicionalmente al intervalo indicado anteriormente, por ejemplo de 160 a 200 °C.

Preferentemente, durante la reacción a temperatura elevada se elimina el agua de reacción formada (cuando se usa un ácido carboxílico) o el halogenuro de hidrógeno (cuando se usa un halogenuro de ácido), el alcohol formado (cuando se usa un éster) o el ácido formado (cuando se usa un anhídrido), para acelerar la reacción de amidación.

- 35 La reacción puede realizarse en una corriente de gas inerte, por ejemplo en una corriente de nitrógeno.

La reacción puede realizarse en presencia de un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son los que no influyen negativamente en la reacción de los grupos amino del polímero y del (derivado de) ácido carboxílico. A los mismos pertenecen compuestos aromáticos, tales como benceno y tolueno, éteres, tales como dietiléter, dipropiléter, metilbutiléter, tetrahidrofurano y dioxano, y compuestos alifáticos clorados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano y similares. Preferentemente, la reacción se realiza, sin embargo, en ausencia de un disolvente.

El ácido monocarboxílico o su derivado se usa en la etapa (A-iii) en una cantidad tal como la relación en moles del número total de los grupos amino primario o secundarios presentes en la amina del componente (A-i.2) con respecto al ácido carboxílico o su derivado es preferentemente de 1:2 a 300:1, de modo particularmente preferente de 1:1 a 200:1, más preferentemente de 1:1 a 100:1, por ejemplo de 1,5:1 a 100:1 o preferentemente de 2:1 a 100:1 o particularmente de 10:1 a 100:1.

Los ácidos α,β -dicarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono adecuados o derivados de los mismos son, por ejemplo, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido sórbico, ácido succínico sustituido con polialquileo y derivados de los mismos. Ácido succínico sustituido con polialquileo es preferentemente ácido succínico sustituido con poliisobutileno, que puede obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de poliisobuteno con anhídrido de ácido maleico en las condiciones de reacción de una reacción eno. Los restos polialquileo, especialmente los restos poliisobuteno, presentan a este respecto un peso molecular promedio en número M_n de preferentemente 100 a 5000, de modo particularmente preferente de 200 a 1000. Son preferentes entre los mismos ácidos α,β -dicarboxílicos con al menos 10 átomos de carbono o derivados de los mismos, tales como ácido sebáico y ácido succínico sustituido con polialquileo, particularmente con poliisobutileno, y derivados de los mismos. Con respecto a derivados de ácido adecuados, remítase a las explicaciones anteriores, no tratándose preferentemente de dihalogenuros. Preferentemente, se usa un derivado de este tipo, en el ambos grupos de ácido tienen

5 velocidades de reacción diferentes con respecto a una amidación, por ejemplo los monoésteres o los anhídridos internos (es decir, los anhídridos de ambos grupos de ácido carboxílico entre sí). De este modo se tiene que suprimir la formación de diamidas en lo posible y tienen que producirse en lo posible solo monoamidas. De modo particularmente preferente, en el caso de los ácidos dicarboxílicos se usan los anhídridos internos de ácidos (es decir, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido adípico, etc.).

10 Los ácidos dicarboxílicos o derivados adecuados de los mismos se hacen reaccionar en la etapa (A-i) en unas condiciones de reacción tales que formen con los grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii) un enlace de amida o un enlace de imida. Preferentemente, tal como ya se ha dicho, la formación de diamidas debe evitarse en lo posible; esto se lleva a cabo particularmente mediante la elección de eductos adecuados (véase anteriormente). Las condiciones de reacción adecuadas corresponden a las condiciones de formación de amida habituales y se describen, por ejemplo, por Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley & Sons, 1985, página 370 y siguientes y en la literatura citada en el mismo.

15 Así, la reacción se realiza generalmente a temperatura elevada, preferentemente de 80 a 250 °C, de modo particularmente preferente de 100 a 220 °C, particularmente de 110 a 200 °C. Es posible dejar discurrir la reacción en su totalidad a esta temperatura, siendo en este caso la temperatura de reacción preferentemente de 100 a 220 °C y particularmente de 110 a 200 °C, o, no obstante, alternativamente, hacer reaccionar los reactantes en primer lugar a temperatura reducida, por ejemplo de 80 a 160 °C, preferentemente de 100 a 150 °C, y solo después aumentar la temperatura adicionalmente al intervalo indicado anteriormente, por ejemplo de 160 a 200 °C.

20 Preferentemente, durante la reacción a temperatura elevada se elimina el agua de reacción formada (cuando se usa un ácido carboxílico) o el halogenuro de hidrógeno (cuando se usa un halogenuro de ácido), el alcohol formado (cuando se usa un éster) o el ácido formado (cuando se usa un anhídrido), para acelerar la reacción de amidación.

La reacción puede realizarse bajo una corriente de gas inerte, por ejemplo bajo una corriente de nitrógeno.

25 La reacción puede realizarse en presencia de un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son los que no influyen negativamente en la reacción de los grupos amino del polímero y del (derivado de) ácido carboxílico. A los mismos pertenecen compuestos aromáticos, tales como benceno y tolueno, éteres, tales como dietiléter, dipropiléter, metilbutiléter, tetrahidrofurano y dioxano, y compuestos alifáticos clorados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano y similares. Preferentemente, la reacción se realiza, sin embargo, en ausencia de un disolvente.

30 El ácido dicarboxílico o su derivado se usa en la etapa (A-iii) en una cantidad tal que la relación en moles del número total de los grupos amino primario o secundarios presentes en la amina del componente (A-i.2) con respecto al ácido carboxílico o su derivado sea preferentemente de 1:2 a 300:1, de modo particularmente preferente de 1:1 a 200:1, más preferentemente de 1:1 a 100:1, por ejemplo de 1,5:1 a 100:1 o preferentemente de 2:1 a 100:1 o especialmente de 10:1 a 100:1.

35 Los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos dado el caso tapados adecuados son, por ejemplo, butilisocianato, pentilisocianato, hexilisocianato, ciclohexilisocianato, fenilisocianato y similares.

40 Los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos dado el caso rematados se hacen reaccionar en la etapa (A-iii) en unas condiciones de reacción tales que formen con los grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii) un grupo de urea. Las condiciones de reacción adecuadas corresponden a las condiciones de adición de aminas a isocianatos habituales y se describen, por ejemplo, por Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley & Sons, 1985, página 802 y siguientes y en la literatura citada en el mismo.

Los isocianatos se usan en la etapa (A-iii) en una cantidad tal que la relación en moles del número total de los grupos amino primario o secundarios presentes en la amina del componente (A-i.2) con respecto al isocianato sea preferentemente de 1:2 a 300:1, de modo particularmente preferente de 1:1 a 200:1, más preferentemente de 1:1 a 100:1, por ejemplo de 1,5:1 a 100:1 o preferentemente de 2:1 a 100:1 o especialmente de 10:1 a 100:1.

45 Las monoaminas alifáticas adecuadas con al menos 6 átomos de carbono son preferentemente primarias o secundarias, de modo particularmente preferente primarias. Ejemplos de las mismas son hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, dodecilamina, [3-(2-etilhexil)-propil]-amina y similares.

50 Las poliaminas alifáticas adecuadas con una relación del número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes de al menos 2,5:1 son, por ejemplo, pentametildiamina, hexametildiamina, heptametildiamina, octametildiamina, nonametildiamina, decametildiamina, polibutilenpoliaminas, polipentilenpoliaminas y similares.

Las mono- o poliaminas se hacen reaccionar en la etapa (A-iii) en unas condiciones tales que reaccionen con desplazamiento de amoniaco o de una amina en una reacción S_N con los grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii).

- Las mono-/poliaminas se usan en la etapa (A-iii) en una cantidad tal que la relación en moles del número total de los grupos amino primario o secundarios presentes en la amina del componente (A-i.2) con respecto a la mono-/poliamina sea preferentemente de 1:2 a 300:1, de modo particularmente preferente de 1:1 a 200:1, más preferentemente de 1:1 a 100:1, por ejemplo de 1,5:1 a 100:1 o preferentemente de 2:1 a 100:1 o especialmente de 10:1 a 100:1.
- Los óxidos de alquileo con al menos 3 átomos de carbono adecuados son según la invención óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de estireno. Entre los mismos son preferentes óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de pentileno. Son más preferentes óxido de propileno y óxido de butileno. Particularmente se usa óxido de propileno.
- Los óxidos de alquileo se hacen reaccionar en la etapa (A-iii) en unas condiciones de reacción tales que se añadan a grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii) y formen un grupo polieterol.
- Los óxidos de alquileo se usan en la etapa (A-iii) en una cantidad tal que la relación en moles del número total de los grupos amino primario, secundarios o terciarios presentes en la amina del componente (A-i.2) con respecto al óxido de alquileo sea preferentemente de 1:1 a 1:500, de modo particularmente preferente de 1:1 a 1:300, más preferentemente de 1:2 a 1:200, aún más preferentemente de 1:3 a 1:100 y particularmente de 1:3 a 1:50.
- La reacción con óxidos de alquileo puede realizarse de forma análoga a procedimientos de alcoxilación conocidos. Así, puede hacerse reaccionar, por ejemplo, el producto obtenido en la etapa (A-i) o (A-ii) en una etapa solo con una parte de la totalidad de óxidos de alquileo previstos para la alcoxilación, por ejemplo, con aproximadamente 1 mol de óxido de alquileo por mol de grupos amino primarios, secundarios y terciarios del componente (A-i.2). Esta primera etapa puede llevarse a cabo sin catalizador. La reacción se realiza generalmente en solución acuosa. La temperatura de reacción es, en general, de 70 a 200 °C y preferentemente de 80 a 160 °C. Debido a que la mayor parte de los óxidos de alquileo a esta temperatura de reacción son gaseosos, la reacción se lleva a cabo generalmente a sobrepresión, por ejemplo a > 100 a 1000 kPa, preferentemente a > 100 a 800 kPa. En una segunda etapa se realiza la reacción con el óxido de alquileo restante. Esta reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de un catalizador adecuado. Los catalizadores adecuados son bases, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio o de potasio, hidróxidos de metales alcalinotérreos, tales como hidróxido de calcio o de magnesio, alcóxidos de metales alcalinos, tales como metanolato de sodio, etanolato de sodio o terc-butóxido de potasio, hidruros de metales alcalinos, tales como hidruro de litio o de sodio, hidruros de metales alcalinotérreos, tales como hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de sodio. Entre los mismos son preferentes los hidróxidos y alcóxidos de metales alcalinos mencionados. Especialmente se usa hidróxido de sodio o de potasio. El catalizador básico se usa en una cantidad de preferentemente el 0,05 al 10 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,5 al 2 % en peso, con respecto a la cantidad total de polímero usado y óxido de alquileo. La segunda etapa de alcoxilación puede llevarse a cabo sin disolvente o en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados para esta etapa son, particularmente, disolventes orgánicos apróticos, por ejemplo disolventes apróticos polares, tales como éteres, particularmente éteres cíclicos, tales como tetrahydrofurano y dioxano, amidas, tales como N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida, y lactamas, tales como N-metilpirrolidona, o disolventes no polares, por ejemplo hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano y heptano, hidrocarburos cicloalifáticos, tales como ciclohexano, e hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y los xilenos. También son adecuadas mezclas de los disolventes mencionados. Preferentemente se usa tolueno o xileno. En ambas formas de realización debe eliminarse en primer lugar el agua usada como disolvente en la primera etapa, lo que puede realizarse, por ejemplo, por destilación. Si no, la alcoxilación, generalmente, se lleva a cabo tal como se ha descrito para la primera etapa.
- Cuando a la reacción con el al menos un óxido de alquileo con al menos 3 átomos de carbono le precede aún una reacción con óxido de etileno, de modo que el núcleo hidrófilo se ensanche mediante un bloque de polímero de óxido de etileno, se realiza la reacción con óxido de etileno de forma análoga al modo de procedimiento descrito anteriormente.
- Polieteraminas adecuadas de la fórmula V son, por ejemplo, polipropilenglicoléteres terminados en amina (NH₂-[(CH₂)₃-O]_p-(CH₂)₃-NH₂; NH₂[(CH₂-CH(CH₃)-O]_p-(CH₂-CH(CH₃)-NH₂) y politetrahydrofuranos terminados en amina (NH₂-[(CH₂)₄-O]_p-(CH₂)₄-NH₂) con un peso molecular de 200 a 360000.
- Las polieteraminas de la fórmula V se hacen reaccionar en la etapa (A-iii) en unas condiciones tales que reaccionen con desplazamiento de amoníaco o de una amina en una reacción S_n con los grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii).
- Las polieteraminas se usan en la etapa (A-iii) en una cantidad tal que la relación en moles del número total de los grupos amino primario o secundarios presentes en la amina del componente (A-i.2) con respecto a la polieteramina sea preferentemente de 1:2 a 300:1, de modo particularmente preferente de 1:1 a 200:1, más preferentemente de 1:1 a 100:1, por ejemplo de 1,5:1 a 100:1 o preferentemente de 2:1 a 100:1 o especialmente de 10:1 a 100:1.
- Cetonas o aldehídos adecuados con al menos 6 átomos de carbono son, por ejemplo, hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, benzaldehído, metilbutilcetona, ciclohexanona, benzofenona y similares.

Las cetonas o los aldehídos se hacen reaccionar en la etapa (A-iii) en unas condiciones de reacción tales que reaccionen con los grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii) formando un enlace de azometina o de enamina.

5 Las cetonas/los aldehídos se usan en la etapa (A-iii) en una cantidad tal que la relación en moles del número total de los grupos amino primario o secundarios presentes en la amina del componente (A-i.2) con respecto a la cetona/el aldehído sea preferentemente de 1:2 a 300:1, de modo especialmente preferente de 1:1 a 200:1, más preferentemente de 1:1 a 100:1, por ejemplo de 1,5:1 a 100:1 o preferentemente de 2:1 a 100:1 o especialmente de 10:1 a 100:1.

10 Los aldehídos adecuados, que en combinación con al menos un compuesto con CH ácidos con al menos 4 átomos de carbono o con al menos un compuesto hidroxiaromático que porta al menos un resto alifático con al menos 4 átomos de carbono como sustituyente, son los que pueden entrar con los grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii) en una reacción de Mannich. Como aldehído se usa preferentemente formaldehído. Como compuestos con CH ácidos son adecuados, por ejemplo, butanal, pentanal, hexanal y similares. Como compuestos hidroxiaromáticos son adecuados, por ejemplo, butilfenol, tal como 2- o 4-butilfenol, terc-butilfenol, tal como 4-terc-butilfenol, y fenoles sustituidos con polialqueno, tales como fenoles sustituidos con poliisobutilo (PIB), por ejemplo los que presentan un resto PIB con un peso molecular promedio en número M_n de 100 a 5000, por ejemplo de 200 a 1000.

15 El aldehído en combinación con al menos un compuesto con CH ácidos con al menos 4 átomos de carbono o con al menos un compuesto hidroxiaromático que porta al menos un resto alifático con al menos 4 átomos de carbono como sustituyente, se hacen reaccionar en condiciones tales en la etapa (A-iii) que estos reaccionen con los grupos amino del polímero de la etapa (A-i) o (A-ii) en una reacción de Mannich. Las condiciones de reacción adecuadas corresponden a las condiciones para la reacción de Mannich habituales y se describen, por ejemplo, por Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley & Sons, 1985, página 800 y siguientes y en la literatura citada en el mismo.

20 De modo particularmente preferente, el al menos un compuesto usado en la etapa (A-iii) se selecciona entre ácidos monocarboxílicos C_{10} - C_{22} o derivados de los mismos y ácidos α,β -dicarboxílicos con al menos 10 átomos de carbono.

30 Cuando la etapa (A-ii) no se lleva a cabo, puede añadirse aún a la etapa (A-iii) en el caso de que la hidrofilia de la envoltura interna deba aumentarse adicionalmente una etapa (A-iv). Esta etapa de cuaternización opcional se considera, no obstante, naturalmente, solo cuando la envoltura lipófila introducida en la etapa (A-iii) no contenga ningún grupo cuaternizable, pues si no se perdería la lipofilia de esta envoltura o al menos se reduciría. Particularmente, no debe haberse usado en la etapa (A-iii) ninguna diamina, poliamina o polieteramina; no debe llevarse a cabo ninguna reacción de Mannich y tampoco deben contener el resto de los compuestos usados (ácidos mono-/dicarboxílicos, isocianatos, aldehídos/cetonas, etc.) ningún grupo amino. Con respecto a agentes de cuaternización adecuados y condiciones de cuaternización adecuadas remítase a la realización anterior de la etapa (A-ii).

35 Procedimiento B según la invención

En este procedimiento se prepara en la etapa (B-i) un polímero lipófilo.

Con este fin, la al menos una amina (B-i.2) diferente de melamina y del derivado de melamina usada en la etapa (B-i) se selecciona preferentemente entre

40 - diaminas de la fórmula VI



en la que A^5 representa un resto divalente alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, aromático o aralifático, en el que el resto alifático y el resto alicíclico poseen al menos 4 átomos de carbono; y

45 - poliaminas con dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario y/o al menos un átomo de oxígeno de éter, en las que todos los grupos amino y átomos de oxígeno de éter están dispuestos linealmente entre sí y en las que la relación del número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior a 2,5:1, preferentemente inferior o igual a 2,7:1.

En el procedimiento B el procedimiento según la invención no comprende, naturalmente, la etapa (ii).

50 Como se ha indicado ya, los restos alifáticos divalentes son los que no contienen ningún componente cicloalifático, aromático o heterocíclico. Ejemplos son restos alquileno, alqueniлено y alquinileno.

En una forma de realización preferente el resto A^5 alifático divalente es alquileno C_4 - C_{20} lineal o ramificado, de modo particularmente preferente alquileno C_4 - C_{10} lineal o ramificado, más preferentemente alquileno C_5 - C_{10} lineal o ramificado y particularmente alquileno C_6 - C_8 lineal o ramificado.

Ejemplos de aminas adecuadas, en las que el resto A⁵ tiene este significado (alquileo C₄-C₂₀), son 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, tridecametilendiamina, tetradecametilendiamina, pentadecametilendiamina, hexadecametilendiamina, heptadecametilendiamina, octadecametilendiamina, nonadecametilendiamina, eicosametilendiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-4-metilpentano y similares.

Entre las mismas son especialmente adecuadas aminas en las que A⁵ representa alquileo C₄-C₁₀ lineal o ramificado, tales como 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-4-metilpentano y similares.

Entre las mismas son más adecuadas aminas en las que A⁵ representa alquileo C₅-C₁₀ lineal o ramificado, tales como 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,5-pentilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-4-metilpentano y similares.

Particularmente, entre las mismas son preferentes aminas en las que A⁵ representa alquileo C₆-C₈ lineal o ramificado, tales como hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-4-metilpentano y similares. En una forma de realización especial, se usan aminas en las que A representa alquileo C₆-C₈ lineal. Ejemplos de dichas aminas son hexametilendiamina, heptametilendiamina y octametilendiamina.

Como se ha indicado ya, los restos divalentes alicíclicos pueden contener uno o varios, por ejemplo uno o dos, restos alicíclicos; sin embargo, no contienen ningún componente aromático o heterocíclico. Los restos alicíclicos pueden estar sustituidos con restos alifáticos, encontrándose, sin embargo, sitios de unión para los grupos NH₂ en el resto alicíclico.

En una forma de realización preferente los restos A⁵ alicíclicos divalentes se seleccionan entre cicloalquileo C₅-C₈, que puede portar 1, 2, 3 o 4 restos alquilo C₁-C₄. Ejemplos de aminas adecuadas, en las que el resto A⁵ tiene este significado, son ciclopentilendiamina, tal como 1,2-diaminociclopentano o 1,3-diaminociclopentano, ciclohexilendiamina, tal como 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano o 1,4-diaminociclohexano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, 1-metil-2,6-diaminociclohexano, cicloheptilendiamina, tal como 1,2-diaminocicloheptano, 1,3-diaminocicloheptano o 1,4-diaminocicloheptano, y ciclooctilendiamina, tal como 1,2-diaminociclooctano, 1,3-diaminociclooctano, 1,4-diaminociclooctano o 1,5-diaminociclooctano. Los grupos amino (grupos NH₂) pueden estar entre sí en posición cis o trans.

Como ya se ha indicado, los restos divalentes alifático-alicíclicos contienen tanto al menos un resto alifático divalente como también al menos uno alicíclico divalente, pudiendo encontrarse los dos sitios de unión para los grupos NH₂ bien ambos en el resto o los restos alicíclicos o ambos en el resto o los restos alifáticos o uno en resto alifático y el otro en uno alicíclico.

En una forma de realización preferente, los restos A⁵ divalentes alifático-alicíclicos se seleccionan entre cicloalquileo C₅-C₈-alquileo C₁-C₄, cicloalquileo C₅-C₈-alquileo C₁-C₄-cicloalquileo C₅-C₈ y alquileo C₁-C₄-cicloalquileo C₅-C₈-alquileo C₁-C₄, pudiendo portar los restos cicloalquileo 1, 2, 3 o 4 restos alquilo C₁-C₄. Ejemplos de aminas adecuadas, en las que el resto A⁵ tiene este significado, son diaminodiclohexilmetano, isoforondiamina, bis(aminometil)ciclohexano, tal como 1,1-bis(aminometil)-ciclohexano, 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 2-aminopropilciclohexilamina, 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina y similares. Los grupos unidos al resto alicíclico pueden adoptar cualquier posición relativa discrecional (cis/trans) entre sí.

Como se ha indicado ya, los restos divalentes aromáticos pueden contener uno o varios, por ejemplo uno o dos, restos aromáticos; sin embargo, no contienen ningún componente alicíclico o heterocíclico. Los restos aromáticos pueden estar sustituidos con restos alifáticos, encontrándose, sin embargo, ambos sitios de unión para los grupos NH₂ en el resto o los restos aromáticos.

En una forma de realización preferente los restos A⁵ aromáticos divalentes se seleccionan entre fenileno, bifenileno, naftileno, fenilen-sulfo-fenileno y fenilen-carbonil-fenileno, pudiendo portar los restos fenileno y naftileno 1, 2, 3 o 4 restos alquilo C₁-C₄. Ejemplos de aminas adecuadas, en las que el resto A⁵ tiene este significado son fenilendiamina, tal como o-, m- y p-fenilendiamina, toluidendiamina, tal como o-, m- y p-toluidendiamina, xililendiamina, naftilendiamina, tal como 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6- y 2,7-naftileno, diaminodifenilsulfona, tal como 2,2', 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilsulfona, y diaminobenzofenona, tal como 2,2', 3,3'- y 4,4'-diaminobenzofenona. Tal como se ha indicado ya, los restos divalentes aralifáticos contienen tanto al menos un resto alifático divalente como también al menos uno aromático divalente, pudiendo encontrarse los dos sitios de unión para los grupos NH₂ bien ambos en el resto o los restos aromáticos o ambos en el resto o los restos alifáticos o uno en el resto alifático y el otro en uno aromático.

En una forma de realización preferente los restos A⁵ aralifáticos divalentes se seleccionan entre fenilen-alquileo C₁-C₄ y fenilen-alquilen C₁-C₄-fenileno, pudiendo portar los restos fenilo 1, 2, 3 o 4 restos alquilo C₁-C₄. Ejemplos de aminas adecuadas en las que el resto A⁵ tiene este significado son diaminodifenilmetano, tal como 2,2', 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilmetano y similares.

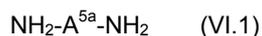
5 Preferentemente, en las aminas de la fórmula VI, A⁵ representa un resto alifático divalente, presentando el resto alifático al menos 4 átomos de carbono, preferentemente al menos 5 y particularmente al menos 6 átomos de carbono. Preferentemente el resto A⁵ alifático es alquileo C₄-C₂₀ lineal o ramificado, de modo particularmente preferente alquileo C₄-C₁₀ lineal o ramificado, más preferentemente alquileo C₅-C₁₀ lineal o ramificado y particularmente alquileo C₆-C₈ lineal o ramificado.

10 En las poliaminas con dos grupos amino primarios y al menos otro grupo amino secundario o terciario y/o al menos un átomo de oxígeno de éter en las que la relación del número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior a 2,5:1, todos los grupos amino y todos los grupos éter dado el caso presentes están dispuestos linealmente entre sí. Dispuestos linealmente significa en este contexto que todos los grupos amino y todos los átomos de oxígeno de éter se encuentran en la cadena más larga de la molécula. Ejemplos de las mismas son polipropileno-poliaminas, polibutileno-poliaminas, polipropilenglicoles terminados en amina y polibutilenglicoles terminados en amina.

En una forma de realización preferente del procedimiento B la amina (B-i.2) usada en la etapa (B-i) posee dos grupos amino primarios.

De modo particularmente preferente, la amina (B-i.2) usada en la etapa (B-i) se selecciona entre

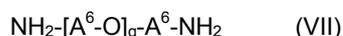
20 - aminas de la fórmula (VI.1)



en la que

A^{5a} representa un grupo alquileo lineal o ramificado con al menos 5, preferentemente al menos 6 átomos de carbono; y

25 - polieteraminas de la fórmula VII



en la que

cada A⁶ representa independientemente alquileo C₃-C₄ lineal o ramificado y

30 q representa un número de 1 a 5000, preferentemente de 3 a 5000, de modo particularmente preferente de 5 a 5000 y particularmente de 10 a 5000.

Preferentemente A^{5a} representa alquileo C₅-C₂₀ lineal o ramificado, de modo especialmente preferente alquileo C₄-C₁₀ lineal o ramificado, más preferentemente alquileo C₅-C₁₀ lineal o ramificado y particularmente alquileo C₆-C₈ lineal o ramificado.

35 Ejemplos de aminas adecuadas en las que el resto A⁵ tiene este significado (alquileo C₅-C₂₀), son 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,5-pentilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, tridecametilendiamina, tetradecametilendiamina, pentadecametilendiamina, hexadecametilendiamina, heptadecametilendiamina, octadecametilendiamina, nonadecametilendiamina, eicosametilendiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-4-metilpentano y similares.

40 Entre las mismas son especialmente preferentes aminas en las que A⁵ representa alquileo C₅-C₁₀ lineal o ramificado, tales como en 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,5-pentilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-4-metilpentano y similares.

45 Entre las mismas son más preferentes aminas en las que A^{5a} representa alquileo C₆-C₁₀ lineal o ramificado, tales como en hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-4-metilpentano y similares.

50 Particularmente, entre las mismas son preferentes aminas en las que A^{5a} representa alquileo C₆-C₈ lineal o ramificado, tales como hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diamino-4-metilpentano y similares. En una forma de realización especial, se usan aminas en las que A representa alquileo C₆-C₈ lineal. Ejemplos de dichas aminas son hexametilendiamina, heptametilendiamina y octametilendiamina.

Las polieteraminas de la formula VII son, por ejemplo, polipropilenglicoles terminados en amina y polibutilenglicoles terminados en amina con un peso molecular de 240 a 360000.

En una forma de realización preferente del procedimiento B de la invención, en la etapa (B-i) solo se condensan componentes (B-i.1) y (B-i.2), es decir, los componentes (B-i.3), (B-i.4) y (B-i.5) no se usan.

- 5 En la etapa (b-i) se elige la relación en moles de amina (B-i.2) y componente (B-i.1) preferentemente de modo que la relación del número de grupos amino primarios presentes en la amina (B-i.2) con respecto al número de grupos amino primarios presentes en el componente (B-i.1) sea al menos 1:1. De modo particularmente preferente, la relación del número de grupos amino primarios presentes en la amina (B-i.2) con respecto al número de grupos amino primarios presentes en el componente (B-i.1) es de 1:1 a 10:1, por ejemplo de 1,1:1 a 10:1, más preferentemente de 1:1 a 5:1, por ejemplo de 1,1:1 a 5:1, preferentemente de 1,2:1 a 5:1; aún más preferentemente de 1:1 a 3:1, por ejemplo de 1,1:1 a 3:1 o preferentemente de 1,2:1 a 3:1 o de modo particularmente preferente de 1,3:1 a 3:1; especialmente de 1:1 a 2:1, por ejemplo de 1,1:1 a 2:1 o preferentemente de 1,2:1 a 2:1 o de modo particularmente preferente de 1,3:1 a 2:1 o particularmente de 1,4:1 a 2:1. Cuando se usa el componente (B-i.3), (B-i.4) y/o (B-i.5), la relación en moles de todos los componentes (B-i.3), (B-i.4) y (B-i.5) con respecto al componente (B-i.1) es preferentemente de 50:1 a 1:50, de modo particularmente preferente de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 8:1 a 1:8, aún más preferentemente de 4:1 a 1:8, particularmente de 2:1 a 1:5 y especialmente de 1:1 a 1:5.

Con respecto a las medidas del procedimiento para la reacción en la etapa (B-i) se hace referencia a lo dicho para el procedimiento A.

- 20 En el procedimiento B el al menos un compuesto usado en la etapa (B-iii) que puede entrar en una reacción de condensación o de adición con grupos amino del polímero obtenido en la etapa (B-i) o (B-ii) se selecciona de modo que la reacción de la etapa (B-iii) produzca una porción de polímero hidrófila, preferentemente una envoltura hidrófila.

De forma correspondiente, el al menos un compuesto usado en la etapa (B-iii) posee preferentemente predominantemente propiedades hidrófilas.

- 25 Los compuestos preferentes que se usan en la etapa (B-iii) se seleccionan entre

- poliaminas con dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario y/o al menos un átomo de oxígeno de éter, en las que todos los grupos amino y átomos de oxígeno de éter están ordenados linealmente entre sí y en las que la relación del número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior a 2,5:1, preferentemente inferior o igual a 2,3:1 y especialmente inferior o igual a 2:1, y

- óxido de etileno;

en los que en el caso de que al menos un compuesto usado en la etapa (B-III) sea óxido de etileno, a la reacción con óxido de etileno le puede preceder una reacción con al menos un óxido de alquileo con al menos 3 átomos de carbono que se selecciona entre óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de estireno.

- 35 En el último caso, la envoltura lipófila también comprende el bloque polimérico de óxido de alquileo formado en la etapa anterior.

- 40 Las poliaminas adecuadas y preferentes con dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario y/o al menos un átomo de oxígeno de éter, en las que todos los grupos amino y átomos de oxígeno de éter están dispuestos linealmente entre sí y en las que la relación del número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior a 2,5:1, corresponden a las que se describen como adecuadas y preferentes en el procedimiento A en el contexto de la etapa (A-I).

Las poliaminas se hacen reaccionar en la etapa (B-iii) en unas condiciones tales que reaccionen con desplazamiento de amoniaco o de una amina en una reacción S_n con los grupos amino del polímero de la etapa (B-i) o (B-ii).

- 45 El óxido de etileno se hace reaccionar en la etapa (B-iii) en unas condiciones tales que se adicione a grupos amino del polímero de la etapa (B-i) o (B-ii) y forme grupos polieterol.

- 50 Cuando a la reacción con óxido de etileno le precede aún una reacción con el al menos un óxido de alquileo con al menos 3 átomos de carbono, de modo que el núcleo lipófilo se ensanche mediante un bloque de polímero de óxido de alquileo, se realiza la reacción con el óxido de etileno de forma análoga al modo de procedimiento descrito anteriormente.

Los óxidos de alquileo con al menos 3 átomos de carbono adecuados son según la invención óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de estireno. Entre los mismos son preferentes óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de pentileno. Son más preferentes óxido de propileno y óxido de butileno. Particularmente se usa óxido de propileno.

De modo especialmente preferente, en la etapa (B-iii) se usa óxido de etileno. Especialmente, a la reacción con óxido de etileno le precede una reacción con al menos uno de los óxidos de alquileno mencionados anteriormente.

5 Las porciones de polímero hidrófilas formadas en la etapa (B-iii) pueden hidrofílizarse aún más si después de la reacción según la etapa (B-iii) al menos una parte de los grupos amino secundarios y/o primarios presentes en el polímero obtenido se cuaterniza y/o se hace reaccionar con óxido de etileno (esto tiene validez solo, naturalmente, cuando no se ha usado ya óxido de etileno en la etapa (B-iii)). Esto solo tiene sentido, sin embargo, cuando se ha usado en la etapa (B-i) como amina (B-i.2) una diamina (es decir, ninguna poliamina ni tampoco ningún poliéter terminado en amina).

10 Con respecto a agentes de cuaternización adecuados y preferentes y medidas de procedimiento adecuadas remítase a las explicaciones realizadas en el procedimiento A para la etapa (A-ii).

15 Para una derivatización adicional, en particular para aumentar adicionalmente la hidrofilia puede transformarse alternativa o adicionalmente después de la reacción según la etapa (B-iii) al menos una parte de los grupos amino secundarios y/o primarios presentes en el polímero obtenido en un grupo carbobetaína, sulfobetaína y/o fosfobetaína. Esta medida también tiene solo sentido cuando se ha usado en la etapa (B-i) como amina (B-i.2) una diamina (es decir, ninguna poliamina ni tampoco ningún poliéter terminado en amina).

Si se ha usado en la etapa (B-iii) óxido de etileno, puede terminarse el polímero obtenido en después de la reacción según la etapa (B-iii) con un grupo sulfato o un grupo fosfato, para una hidrofílicación adicional.

La sulfatación del polímero obtenido en la etapa (B-iii) (dicho con más exactitud, los grupos alcohol terminales de la porción de polietilenglicol) puede realizarse mediante su reacción con un agente de sulfatación.

20 Los agentes de sulfatación adecuados son, por ejemplo, ácido sulfúrico (preferentemente ácido sulfúrico a del 75 al 100 %, de modo particularmente preferente a del 85 al 98 %), ácido sulfúrico fumante, SO₃, ácido clorosulfónico, cloruro de sulfurilo, ácido amidosulfúrico y similares. Si se usa cloruro de sulfurilo, debe eliminarse el segundo átomo de cloro después de la reacción de sulfatación.

25 El agente de sulfatación se usa la mayor parte de las veces en cantidades equimolares o con un ligero exceso (por ejemplo de 1 a 1,5 mol por mol de grupos OH presentes en el polímero), pero según el grado de hidrofílicación deseado también puede usarse en defecto.

La sulfatación puede realizarse en presencia de un disolvente o de un agente de arrastre, tal como tolueno.

30 Para transformar el semiéster de ácido sulfúrico obtenido en primer lugar mediante la sulfatación en grupos sulfato se neutraliza el polímero sulfatado con una base adecuada. Las bases adecuadas son, por ejemplo, bases inorgánicas, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de litio, de sodio o de potasio, hidróxidos de metales alcalinotérreos, tales como hidróxido de calcio o de magnesio, carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de litio, de sodio o de potasio, carbonatos de metales alcalinotérreos, tales como carbonato de calcio o de magnesio, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, tales como hidrogenocarbonato de litio, de sodio o de potasio, o hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos, tales como hidrogenocarbonato de calcio o de magnesio, pero también algunas bases orgánicas, por ejemplo alcoholatos de metales alcalinos, tales como metanolato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de sodio, etanolato de potasio, butilato de sodio y terc-butilato de potasio.

40 La introducción de un grupo sulfato también puede realizarse, no obstante, mediante una transulfatación. Para ello se cuaterniza el polímero obtenido en la etapa (B-iii) (dicho con más exactitud, las funciones amino) con sulfato de dimetilo o de dietilo. A continuación, el contraión (anión del semiéster de ácido sulfúrico, metosulfato) se transesterifica con disociación de metanol o etanol con los grupos alcohol terminales de la porción de polietilenglicol. En caso necesario, la transformación del semiéster de ácido sulfúrico en grupos sulfato puede realizarse tal como se ha descrito anteriormente.

45 La fosfatación del polímero obtenido en la etapa (B-iii) (dicho con más exactitud, los grupos alcohol terminales de la porción de polietilenglicol) puede realizarse mediante su reacción con un agente de fosfatación.

Los agentes de fosfatación adecuados son, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, pentóxido de fósforo, POCl₃ y similares. Si se usa POCl₃, debe eliminarse el segundo átomo de cloro después de la reacción de fosfatación.

50 El agente de fosfatación se usa la mayor parte de las veces en cantidades equimolares o con un ligero exceso (por ejemplo de 1 a 1,5 mol por mol de grupos OH presentes en el polímero), pero según el grado de hidrofílicación deseado también puede usarse en defecto.

Para transformar el semiéster de ácido fosfórico obtenido en primer lugar mediante la fosfatación en grupos fosfato se neutraliza el polímero fosfatado con una base adecuada. Las bases adecuadas son, por ejemplo, bases inorgánicas, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de litio, de sodio o de potasio,

hidróxidos de metales alcalinotérreos, tales como hidróxido de calcio o de magnesio, carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de litio, de sodio o de potasio, carbonatos de metales alcalinotérreos, tales como carbonato de calcio o de magnesio, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, tales como hidrogenocarbonato de litio, de sodio o de potasio, o hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos, tales como hidrogenocarbonato de calcio o de magnesio, pero también algunas bases orgánicas, por ejemplo alcoholatos de metales alcalinos, tales como metanolato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de sodio, etanolato de potasio, butilato de sodio y terc-butilato de potasio.

Otro objeto de la invención son polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados que se pueden obtener mediante el procedimiento según la invención.

10 Con respecto a las propiedades de los polímeros según la invención, remítase a las explicaciones anteriores.

Otro objeto de la invención es el uso de los polímeros según la invención como agentes tensioactivos o para la modificación de superficies de materiales orgánicos o inorgánicos.

15 Los agentes tensioactivos (también denominados tensioactivos) son sustancias que provocan la reducción de la tensión superficial de un material, por ejemplo de un disolvente. Estos compuestos contienen generalmente una combinación de porciones polares (hidrófilas) y no polares (lipófilas). Se disponen en la interfase entre dos medios de diferente polaridad [es decir, en la interfase que separa entre sí dos fases no miscibles entre sí (gas-líquido, gas-sólido, líquido-sólido, líquido-líquido, sólido-sólido)], por ejemplo entre una fase acuosa y una fase orgánica, o, cuando no existe ningún sitio más para ello, se disponen conjuntamente y forman micelas. No obstante, también se denominan agentes tensioactivos las sustancias que modifican la superficie de un material tratado con las mismas, por ejemplo mediante hidrofiliación o hidrofobización.

20 Por modificación de superficie se debe entender en el contexto de la presente invención la modificación de las propiedades de interfase del medio al que se han añadido los polímeros según la invención. A este respecto, se entiende por interfases (superficies límites de fases) superficies que separan dos fases no miscibles entre sí (gas-líquido, gas-sólido, líquido-sólido, líquido-líquido, sólido-sólido). Entre las mismas se incluyen la capacidad de adhesión, de adherencia o de obturación, la flexibilidad, la resistencia al rayado o a la rotura, la humectabilidad o la capacidad de humectación, propiedades de deslizamiento, resistencia a la fricción, corrosibilidad, tintabilidad, imprimibilidad y permeabilidad a gases y medios de aplicación. De forma correspondiente, los polímeros según la invención se usan preferentemente como agentes de hidrofiliación, agentes de lipofiliación (agentes de hidrofobicidad), inhibidor de la corrosión, reductor de la fricción, emulsionante, dispersante, adhesivo, humectante, inhibidor de la humectación, fundente o aditivo de estampado.

25 Los polímeros según la invención son adecuados, por ejemplo, para modificar la afinidad de una superficie de un sustrato frente al agua y líquidos que contienen agua en comparación con una superficie sin modificar. Los polímeros usados según la invención para ello comprenden, por una parte, partes de moléculas que mejoran la afinidad de una superficie tratada con los mismos frente al agua (hidrofiliación) y, por otra parte, los que reducen la afinidad de una superficie tratada con los mismos frente al agua (hidrofobización). Una medida adecuada para la valoración de la hidrofiliación/hidrofobicidad de la superficie de un sustrato es la medida del ángulo de mojada del agua en la superficie correspondiente (véase, por ejemplo, Römpf, Chemielexikon, 9ª edición, página 372 "Benetzung", Georg-Thieme-Verlag (1995)). Según la invención, se entiende por una "superficie hidrófoba" una superficie cuyo ángulo de contacto de agua sea > 90 . Según la invención, se entiende por una "superficie hidrófila" una superficie cuyo ángulo de contacto de agua sea < 90 . Los polímeros hidrofiliantes provocan en las superficies tratadas con los mismos una reducción del ángulo de mojada frente a la superficie sin modificar. Los polímeros hidrofobizantes provocan en las superficies tratadas con los mismos un aumento del ángulo de mojada frente a la superficie sin modificar.

35 Materiales orgánicos adecuados para la modificación de superficie con los polímeros según la invención son, por ejemplo, plásticos, en particular poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno, poliisobuteno y poliisopreno, y compuestos poliaromáticos, tales como poliestireno, además de copolímeros y mezclas de los mismos, estando presentes los plásticos, preferentemente, en forma de láminas o cuerpos moldeados, celulosa, por ejemplo en forma de papel o cartón, textiles de fibras naturales o sintéticas, cuero, madera, productos de aceite mineral, tales como combustibles, carburantes o lubricantes, y aditivos para productos de aceite mineral de este tipo, tales como mejoradores de la capacidad de lubricación y mejoradores de la fluidez en frío. Materiales inorgánicos adecuados son, por ejemplo, pigmentos inorgánicos, metal, vidrio y materiales inorgánicos básicos, tales como cemento, yeso o carbonato de calcio.

40 Preferentemente, los polímeros según la invención se usan como tensioactivo, detergente, agente humectante, emulsionante, desemulsionante, dispersante, coloide protector, agente adhesivo, formador de espuma, agente modificador de la reología, espesante, reductor de la viscosidad en estado fundido para polímeros, inhibidor de la corrosión, reductor de la fricción, licuador para adhesivos, sustancias adhesivas o resinas, licuador de dispersiones, aglutinante para adhesivos, sustancias adhesivas y resinas, aglutinante para textiles, reticulante, solubilizante, agente de encapsulación, agente de recurtición, agente hidrofobizador o agente hidrofiliador.

La invención se describirá a continuación con más detalle mediante los ejemplos siguientes no limitantes.

Ejemplos El índice de amina se determinó según la norma DIN 53176. La viscosidad se determinó usando un reómetro (Physica MCR51 de Anton Paar GmbH, Graz, Austria) bestimmt. Para determinar la solubilidad se mezcla el producto y el disolvente en una relación en peso de 10:90 y se calienta con una pistola de calentamiento. El producto se considera soluble cuando no precipita al enfriar.

Los pesos moleculares (M_n , M_w) se refieren a valores que se obtienen con cromatografía de permeación en gel (GPC) en un disolvente adecuado tal como hexafluoroisopropanol, tetrahidrofurano, N,N-dimetilacetamida o agua, con calibración con PMMA. Debe indicarse que este procedimiento de medición en el caso de los polímeros presentes solo conduce a valores relativos, es decir, pueden compararse entre sí solo sistemas relacionados estructuralmente con polaridad parecida.

1. Preparación de polímeros de melamina-poliamina muy ramificados 1.1 Preparación de polímeros de melamina-tetraetilenpentamina muy ramificados

Se dispusieron 2,8 mol de tetraetilenpentamina, se añadieron 0,65 mol de cloruro de amonio como catalizador y se aplicó una corriente ligera de nitrógeno. Se añadió 1 mol de melamina en 4 porciones de 0,25 mol. A este respecto, después de cada adición de melamina la mezcla de reacción se calentó a 200 °C y se agitó hasta que se hubo disuelto la melamina. Solo después de la disolución, la mezcla se enfrió a 100 °C, antes de añadir la siguiente porción. Después de la adición de la última porción, la mezcla de reacción se agitó a 200 °C hasta que la viscosidad no aumentó más (aproximadamente 20 000 mPas a 75 °C). Después de enfriar se neutralizó el catalizador con lejía de sosa al 50 % y se filtró el hidróxido de sodio formado a este respecto a 90 °C a través de un filtro con aspiración a presión. Se obtuvo un polímero amarillo con las propiedades siguientes:

Viscosidad (75 °C) $\eta = 1500$ mPas

Solubilidad: HFIP (= Hexafluoroisopropanol), agua

Índice de amina: 757 mg de KOH/g

1.2 Preparación de polímeros de melamina-pentaetilenhexamina muy ramificados

Se dispusieron 2,8 mol de pentaetilenhexamina, se añadieron 0,65 mol de cloruro de amonio como catalizador y se aplicó una corriente ligera de nitrógeno. Se añadió 1 mol de melamina en 4 porciones de 0,25 mol. A este respecto, después de cada adición de melamina la mezcla de reacción se calentó a 200 °C y se agitó hasta que se hubo disuelto la melamina. Solo después de la disolución, la mezcla se enfrió a 100 °C, antes de añadir la siguiente porción. Después de la adición de la última porción, la mezcla de reacción se agitó a 200 °C hasta que la viscosidad no aumentó más (aproximadamente 20 000 mPas a 75 °C). Después de enfriar se neutralizó el catalizador con lejía de sosa al 50 % y se filtró el hidróxido de sodio formado a este respecto a 90 °C a través de un filtro con aspiración a presión. Se obtuvo un polímero con las propiedades siguientes:

Viscosidad (75 °C) $\eta = 3250$ mPas

$M_n = 6300$

$M_w = 24400$

Solubilidad: HFIP (= Hexafluoroisopropanol), agua

Índice de amina: 665 mg de KOH/g

2. Funcionalización de polímeros de melamina-poliamina muy ramificados

2.1 Funcionalización del polímero del ejemplo 1.1 mediante reacción con ácido oleico

El polímero obtenido en el ejemplo 1.1 se dispuso en un matraz y se añadieron 0,2 moles de ácido oleico. La mezcla se calentó a 120 °C y el agua de reacción generada se eliminó por destilación. A este respecto, la temperatura se aumentó gradualmente a 180 °C. Una vez que dejó de formarse agua, se agitó aún una hora a 180 °C. Se obtuvo un polímero amarillo oscuro, fluido, de consistencia melosa con las propiedades siguientes:

Viscosidad (75 °C) $\eta = 1500$ mPas

Solubilidad: HFIP (= Hexafluoroisopropanol), agua

El producto forma en agua incluso a concentraciones reducidas del 0,5 % una espuma estable. Valor de CMC- (concentración crítica de micelas) (25 °C): 0,12 g/l

2.2 Funcionalización del polímero del ejemplo 1,2 mediante reacción con ácido oleico

El polímero obtenido en el ejemplo 1,2 se dispuso en un matraz y se añadieron 0,2 moles de ácido oleico. La mezcla se calentó a 120 °C y el agua de reacción generada se eliminó por destilación. A este respecto, la temperatura se aumentó gradualmente a 180 °C. Una vez que dejó de formarse agua, se agitó aún una hora a 180 °C. Se obtuvo un polímero amarillo oscuro, fluido, de consistencia melosa con las propiedades siguientes:

5 Viscosidad (75 °C) $\eta = 1000$ mPas

Solubilidad: HFIP (= Hexafluoroisopropanol), agua

El producto forma en agua incluso a concentraciones reducidas del 0,05 % una espuma estable.

Valor de CMC-(concentración crítica de micelas) (25 °C): 0,11 g/l

2.3 Funcionalización del polímero del ejemplo 1.2 mediante reacción con ácido láurico

10 El polímero obtenido en el ejemplo 1.2 se dispuso en un matraz y se añadieron 0,2 moles de ácido láurico. La mezcla se calentó a 120 °C y el agua de reacción generada se eliminó por destilación. A este respecto, la temperatura se aumentó gradualmente a 180 °C. Una vez que dejó de formarse agua, se agitó aún una hora a 180 °C. Se obtuvo un polímero amarillo oscuro, fluido, de consistencia melosa con las propiedades siguientes:

Viscosidad (75 °C) $\eta = 2500$ mPas

15 Solubilidad: HFIP (= Hexafluoroisopropanol), agua

El producto forma en agua incluso a concentraciones reducidas del 0,05 % una espuma estable.

Valor de CMC-(concentración crítica de micelas) (25 °C): 0,7 g/l

2.4 Funcionalización del polímero del ejemplo 1.2 mediante reacción con anhídrido de ácido succínico sustituido con poliisobutenilo (PIBSA; M_n del resto poliisobutenilo: 550)

20 El polímero obtenido en el ejemplo 1.2 se dispuso en un matraz y se añadieron 0,2 mol de anhídrido de ácido succínico sustituido con poliisobutenilo (PIBSA; M_n del resto poliisobutenilo: 550). La mezcla se calentó a 120 °C y el agua de reacción generada se eliminó por destilación. A este respecto, la temperatura se aumentó gradualmente a 180 °C. Una vez que dejó de formarse agua, se agitó aún una hora a 180 °C. Se obtuvo un polímero parduzco viscoso con las propiedades siguientes:

25 Viscosidad (75 °C) $\eta = 10800$ mPas

Solubilidad: HFIP (= Hexafluoroisopropanol), agua

El producto forma en agua incluso a concentraciones reducidas del 0,05 % una espuma estable.

$M_n = 3700$

$M_w = 9350$

30 PD = 2,5

2.5 Funcionalización del polímero del ejemplo 1.1 mediante reacción con óxido de etileno y, a continuación, óxido de propileno

35 Se dispusieron 100 g de un análogo del polímero obtenido en el ejemplo 1.1 de melamina y tetraetilenpentamina (90,9 % en agua) en un autoclave a 80 °C y el recipiente de reacción se inertizó con nitrógeno. A 110 °C se dosificaron 42,1 g (0,96 mol) de óxido de etileno en un periodo de 10 min y, a continuación, se agitó durante 5 h. Después de la adición de 4,07 g de KOH (50 % en agua) se deshidrató durante 2 h a 120 °C y <10 hPa de vacío. Después la temperatura se aumentó a 140 °C y se dosificaron 800 g de óxido de etileno (18,2 mol) en un periodo de 16 h. Después de finalizar la dosificación se agitó durante 10 h más a 140 °C. Los componentes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvieron 947 g de un condensado de melamina-tetraetilenpentamina con 20,3 de unidades de óxido de etileno por función NH como una sustancia fluida oscura.

40

$M_n = 3300$

$M_w = 125.000$

Índice de amina: 84 mg de KOH/g

45 Se dispusieron en un autoclave 300 g del polímero funcionalizado con óxido de etileno. Después de la inertización con nitrógeno se aumentó la temperatura a 140 °C y se añadieron 282 g (4,85 mol) de óxido de propileno en un periodo de 6 h dosificados en masa. A continuación, se agitó durante 7 h a 140 °C. Después de enfriar se eliminaron

los componentes volátiles al vacío. Se obtuvieron 600 g de un condensado de melamina-tetraetilenpentamina con 20,3 unidades de óxido de etileno y 17,0 unidades de óxido de propileno por función NF.

$M_n = 1200$

$M_w = 260.000$

5 Índice de amina: 41 mg de KOH/g

2.6 Funcionalización del polímero del ejemplo 1.1 mediante reacción con óxido de propileno

10 Se dispusieron 120 g de un análogo del polímero obtenido en el ejemplo 1.1 de melamina y tetraetilenpentamina (98 % en agua) en un autoclave a 80 °C y el recipiente de reacción se inertizó con nitrógeno. A 100 °C se dosificaron 86,0 g (1,47 mol) de óxido de propileno en un periodo de 10 min y, a continuación, se agitó durante 18 h. A 133 g del producto obtenido se añadieron 3,8 g de terc-butilato de potasio y la temperatura se aumentó a 130 °C. Se dosificaron 675 g de óxido de propileno (11,6 mol) en un periodo de 6,5 h. Después de finalizar la dosificación se agitó durante 10 h más a 130 °C. Los componentes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvieron 818 g de un condensado de melamina-tetraetilenpentamina con 10,0 unidades de óxido de propileno por función NH como una sustancia fluida oscura.

15 $M_n = 2020$

$M_w = 2940$

Índice de amina: 89,6 mg de KOH/g

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados anfífilos que comprende las etapas siguientes:

Procedimiento A:

- 5 (A-i) condensación de
- (A-i.1) melamina y dado el caso al menos un derivado de melamina con
- (A-i.2) al menos una amina diferente de los mismos con al menos dos grupos amino primarios; y dado el caso además también con
- (A-i.3) urea y/o al menos un derivado de urea; y/o
- 10 (A-i.4) al menos un di- o poliisocianato al menos difuncional; y/o
- (A-i.5) al menos un ácido carboxílico con al menos dos grupos carboxilo o al menos un derivado del mismo;
- (A-ii) dado el caso cuaternización de una parte de los grupos amino de la porción de polímero obtenida en la etapa (A-i);
- 15 (A-iii) reacción de la porción de polímero obtenida en la etapa (A-i) o (A-ii) con al menos un compuesto que puede entrar en una reacción de condensación o de adición con grupos amino y que conduce a la formación de una porción de polímero hidrófoba, seleccionándose el compuesto entre
- ácidos monocarboxílicos C₄-C₂₂ alifáticos o derivados de los mismos;
 - ácidos α,β-dicarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono o derivados de los mismos;
 - isocianatos con al menos 6 átomos de carbono alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos dado el caso rematados;
- 20 - monoaminas alifáticas con al menos 6 átomos de carbono;
- poliaminas alifáticas en las que todos los grupos amino están dispuestos linealmente entre sí, con una relación del número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes de al menos 2,5:1;
- 25 - óxidos de alquileo con al menos 3 átomos de carbono que están seleccionados de entre óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de estireno;
- polieteraminas de la fórmula V
- $$\text{NH}_2\text{-[A}^4\text{-O]}_p\text{-A}^4\text{-NH}_2 \quad (\text{V})$$
- en la que
- cada A⁴ representa independientemente alquileo C₃-C₄ lineal o ramificado y
- 30 p representa un número de 1 a 5000;
- cetonas o aldehídos con al menos 6 átomos de carbono; y
 - aldehídos en combinación con al menos un compuesto con CH ácidos con al menos 4 átomos de carbono o con al menos un compuesto hidroxiaromático que tiene al menos un resto alifático con al menos 4 átomos de carbono como sustituyentes;
- 35 en el que en el caso de que el al menos un compuesto usado en la etapa (A-III) se seleccione entre óxidos de alquileo con al menos 3 átomos de carbono, a la reacción con este al menos un óxido de alquileo le puede preceder una reacción con óxido de etileno; y
- (A-iv) dado el caso cuaternización de al menos una parte de los grupos amino de la porción de polímero obtenida en la etapa (A-i);
- 40 obteniéndose en la etapa (A-i), (A-ii) o (A-iv) una porción de polímero hidrófila.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la al menos una amina (A-i.2) diferente de melamina y del derivado de melamina usado en la etapa (A-i) se selecciona de entre
- 1,2-etilendiamina,

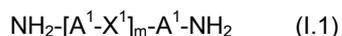
- 1,2-propilendiamina,

- 1,3-propilendiamina,

5 - poliaminas con dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario y/o al menos un átomo de oxígeno de éter en las que todos los grupos amino y -átomos de oxígeno de éter están dispuestos linealmente entre sí y en las que la relación de número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes en la poliamina y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior a 2,5:1, preferentemente inferior o igual a 2:1, y

10 - poliaminas con al menos dos grupos amino primarios, al menos otro grupo amino primario o secundario y dado el caso al menos otro grupo amino primario, secundario o terciario y/o dado el caso al menos un átomo de oxígeno de éter en las que al menos tres grupos amino no están dispuestos linealmente entre sí y en las que la relación del número de los átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes en la poliamina y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior o igual a 3:1, preferentemente inferior o igual a 2,5:1.

15 **3.** Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la amina (A-i.2) usada en la etapa (A-i) se selecciona entre las aminas de la fórmula I.1



en la que

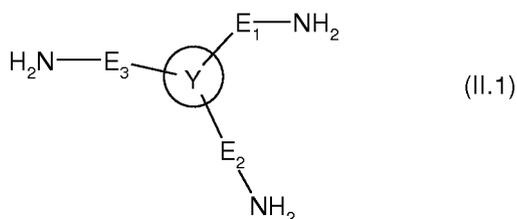
20 cada A¹ representa independientemente 1,2-etileno, 1,3-propileno o 1,2-propileno, en el que en el caso de que m represente 0 el número de las unidades de 1,2-etileno A¹ contenidas en el compuesto de fórmula I con respecto al número total de las unidades de 1,3- y 1,2-propileno A¹ contenidas en el compuesto de la fórmula I es al menos de 1:1;

cada X¹ representa independientemente O o NR^a;

R^a representa H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxi C₁-C₄; y

m representa un número de 0 a 100.

25 **4.** Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la amina (A-i.2) usada en la etapa (A-i) se seleccione entre las aminas de la fórmula II.1



en la que

30 Y representa CR^b, N, o un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 5 o 6 miembros con 1, 2 o 3 heteroátomos como miembros de anillo, que se seleccionan entre N, O y S;

E₁, E₂ y E₃ independientemente entre sí representan un enlace sencillo, un grupo -[A²-X²]_n-A²-, -NR^c-A²- o -OA²-, con la condición de que E₁, E₂ y E₃ no representan un enlace sencillo y no representan -NR^c-A²- cuando Y representa N;

cada A² independientemente representa 1,2-etileno, 1,3-propileno o 1,2-propileno;

cada X² representa independientemente O o NR^d;

35 R^b representa H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxi C₁-C₄; y

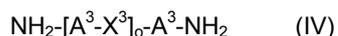
R^c y R^d independientemente representan H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxi C₁-C₄; y

n representa un número de 0 a 10.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, en el que la que la al menos una amina (A-i.2) diferente de melamina y del derivado de melamina usado en la etapa (A-i) se selecciona entre 1,2-etilendiamina, 1,2-

propilendiamina, 1,3-propilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, octaetilennonamina, bis(3-aminopropil)amina, bis(3-aminopropil)metilamina, N,N-bis(3-aminopropil)-etilendiamina, N,N-bis(3-aminopropil)-propano-1,3-diamina, N,N-bis(3-aminopropil)-butano-1,4-diamina, tris(2-aminoetil)amina, tris(2-aminopropil)amina, tris(3-aminopropil)amina, trisaminohexano, compuestos de la fórmula I.1 en la que X¹ representa NR^a, en la que al menos un A¹ representa 1,3-propileno o 1,2-propileno y m representa un número de 1 a 100, y compuestos de la fórmula I.1 en la que X¹ representa O y m representa un número de 2 a 100; y preferentemente se selecciona de entre dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina y octaetilennonamina.

10 **6.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la al menos una amina (A-i.2) diferente de melamina y del derivado de melamina usado en la etapa (A-i) se selecciona entre poliaminas según la definición de una de las reivindicaciones 2 a 7 y poliaminas de la fórmula IV



en la que

15 cada A³ representa independientemente alquileno C₃-C₁₀ lineal o ramificado;

X³ representa O o NR^e;

R^e representa H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxi C₁-C₄; y

o representa un número de 0 a 100.

con la condición de que A³ representa alquileno C₄-C₁₀ cuando o representa 0;

20 y después de la etapa (A-i) en la etapa (A-ii) una parte de los grupos amino se cuaterniza, o en el caso de que la etapa (A-ii) no se haya llevado a cabo y en la etapa (A-iii) se usen como compuestos que pueden entrar en una reacción de condensación o de adición con grupos amino, exclusivamente los que no presentan ningún grupo cuaternizable, después de la etapa (A-iii) en la etapa (A-iv) se cuaterniza una parte de los grupos amino.

25 **7.** Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos un compuesto usado en la etapa (A-iii) se selecciona entre

- ácidos monocarboxílicos C₁₀-C₂₂ alifáticos o derivados de los mismos;

- ácidos α,β-dicarboxílicos con al menos 10 átomos de carbono; y

- óxidos de alquileno con al menos 3 átomos de carbono, en el que a la reacción con el al menos un óxido de alquileno con al menos 3 átomos de carbono le puede preceder una reacción con óxido de etileno.

30 **8.** Procedimiento de fabricación de polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados anfífilos que comprende las etapas siguientes:

Procedimiento B:

(B-i) condensación de

(B-i.1) melamina y dado el caso al menos un derivado de melamina con

35 (B-i.2) al menos una amina diferente de las mismas con al menos dos grupos amino primarios; y dado el caso además también con

(B-i.3) urea y/o al menos un derivado de urea; y/o

(B-i.4) al menos un di- o poliisocianato al menos difuncional; y/o

(B-i.5) al menos un ácido carboxílico con al menos dos grupos carboxilo o al menos un derivado del mismo;

40 en el que en la etapa (B-i) se obtiene una porción de polímero hidrófoba; y

(B-iii) reacción de la porción de polímero hidrófoba obtenida en la etapa (B-i) con al menos un compuesto que puede entrar en una reacción de condensación o de adición con grupos amino y que conduce a la formación de una porción de polímero hidrófila, seleccionándose el compuesto entre

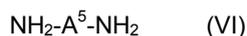
45 - poliaminas con dos grupos amino primarios y al menos otro grupo amino y/o al menos un átomo de oxígeno de éter, en las que la relación del número de átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de átomos de nitrógeno presentes y dado el caso átomos de oxígeno presentes es inferior a 2,5:1; y

- óxido de etileno;

en el que en el caso de que el al menos un compuesto usado en la etapa (B-iii) sea óxido de etileno, a la reacción con óxido de etileno le puede preceder una reacción con al menos un óxido de alquileo con al menos 3 átomos de carbono que se selecciona entre óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de estireno.

- 5 **9.** Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la al menos una amina (B-i.2) diferente de melamina y del derivado de melamina usado en la etapa (A-i) se selecciona de entre

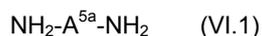
- diaminas de la fórmula VI



- 10 en la que A⁵ representa un resto divalente alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, aromático o aralifático, en la que el resto alifático y el alicíclico poseen al menos 4 átomos de carbono; y poliaminas con dos grupos amino primarios y al menos otro grupo amino secundario o terciario y/o al menos un átomo de oxígeno de éter, en las que todos los grupos amino y átomos de oxígeno de éter están dispuestos linealmente entre sí y en los que la relación del número de los átomos de carbono presentes en la poliamina con respecto al número de los átomos de nitrógeno presentes y dado el caso átomos de oxígeno presentes es al menos de 2,5:1.

- 15 **10.** Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la amina (B-i.2) usada en la etapa (i) o (B-i) se selecciona entre

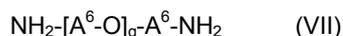
- aminas de la fórmula (VI.1)



en la que

- 20 A^{5a} representa un grupo alquileo lineal o ramificado con al menos 5, preferentemente al menos 6 átomos de carbono; y

- polieteraminas de la fórmula VII



en la que

- 25 cada A⁶ representa independientemente alquileo C₃-C₄ lineal o ramificado y

q representa un número de 1 a 5000.

- 30 **11.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que en el caso de que en la etapa (B-iii) se haya usado una diamina, después de la reacción según la etapa (B-iii) se cuaterniza al menos una parte de los grupos amino presentes en el polímero obtenido y en el caso de que en la etapa (B-iii) no se haya usado ningún óxido de etileno, el producto obtenido después de la reacción según la etapa (B-iii) se hace reaccionar con óxido de etileno.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que en el caso de que se haya usado una diamina en la etapa (B-iii), después de esa reacción según la etapa (B-iii) se transforma al menos una parte de los grupos amino presentes en el polímero obtenido en un grupo carbobetaína, sulfobetaína y/o fosfobetaína.

- 35 **13.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el polímero obtenido después de la reacción según la etapa (B-iii) con óxido de etileno se termina con un grupo sulfato o fosfato.

- 40 **14.** Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (A-i) la relación molar de amina (A-i.2) y componente (A-i.1) se elige de modo que la relación del número de grupos amino primarios presentes en la amina (A-i.2) con respecto al número de grupos amino primarios presentes en el componente (A-i.1) es al menos de 1:1; o en el que en la etapa (B-i) la relación molar de amina (B-i.2) y componente (B-i.1) se elige de modo que la relación del número de grupos amino primarios presentes en la amina (B-i.2) con respecto al número de grupos amino primarios presentes en el componente (B-i.1) es al menos de 1:1.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la cuaternización se realiza mediante reacción con un ácido de Brønsted y/o con un agente de alquilación.

- 45 **16.** Polímeros de melamina-poliamina muy ramificados funcionalizados que pueden obtenerse mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores.

17. Polímeros según la reivindicación 16, no estando esencialmente reticulados los polímeros.

18. Polímeros según una de las reivindicaciones 16 o 17, con un peso molecular promedio en número M_n de 500 a 200.000.

19. Uso de polímeros según una de las reivindicaciones 16 a 18 como agente tensioactivo.

5 **20.** Uso según la reivindicación 19 como tensioactivo, detergente, agente humectante, emulsionante, desemulsionante, dispersante, coloide protector, agente adhesivo, formador de espuma, agente modificador de la reología, espesante, reductor de la viscosidad en estado fundido para polímeros, licuador para adhesivos, sustancias adhesivas o resinas, licuador de dispersiones, aglutinante para adhesivos, sustancias adhesivas y resinas, aglutinante para textiles, reticulante, solubilizante, agente de encapsulación, agente de recurtición, agente hidrofobizador o agente hidrofilizador.