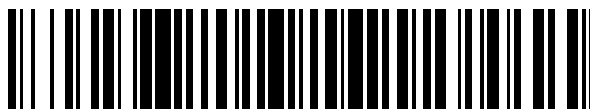


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 146**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2012** **PCT/EP2012/072943**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013** **WO13076024**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2012** **E 12788519 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016** **EP 2782950**

54 Título: **Polialquilenpoliaminas alcoxiladas**

30 Prioridad:

25.11.2011 EP 11190807

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

18.11.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

EBERT, SOPHIA;
SCHAUB, THOMAS;
STRAUTMANN, JULIA y
HÜFFER, STEPHAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 590 146 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polialquilenpoliaminas alcoxiladas

La presente invención se refiere a polialquilenpoliaminas alcoxiladas especiales y a su producción.

Otras formas de realización de la presente invención deben deducirse de las reivindicaciones, la descripción y los ejemplos. Se entiende que las características anteriormente mencionadas y las que se van a explicar a continuación del objeto de acuerdo con la invención pueden utilizarse no solo en la combinación respectivamente indicada concretamente, sino también en otras combinaciones sin abandonar el contexto de la invención. Son preferentes o muy preferentes las formas de realización de la presente invención en las cuales todas las características tienen los significados preferentes o muy preferentes.

Las polietileniminas son productos valiosos con múltiples usos distintos. Por ejemplo, se usan polietileniminas: a) como agentes de unión para tintas de impresión para películas laminadas; b) como agentes auxiliares (adhesión) para la producción de películas compuestas de varias capas, compatibilizándose no solo las distintas capas poliméricas, sino también películas metálicas; c) como agentes de unión para adhesivos, por ejemplo, en combinación con alcohol de polivinilo, butirato de polivinilo y acetato de polivinilo y copolímeros de estireno, o como promotores de la cohesión para adhesivos de etiquetas; d) polietileniminas de bajo peso molecular pueden usarse además como reticulantes/endurecedores en resinas epoxi y adhesivos de poliuretano; e) como capas de fondo en aplicaciones de barniz para la mejora de la adherencia sobre sustratos como vidrio, madera, plástico y metal; f) para la mejora de la adherencia en mojado en colorantes dispersantes estándar así como para la mejora de la resistencia a la lluvia instantánea de pinturas, por ejemplo, para marcas en el pavimento; g) como complejantes con alto poder de enlace para metales pesados como Hg, Pb, Cu, Ni y floculantes en el tratamiento del agua/preparación del agua; h) como agentes auxiliares de penetración para formulaciones de sales metálicas activas en la protección de la madera; i) como inhibidores de la corrosión para hierro y metales no ferrosos; j) para la inmovilización de proteínas y enzimas. Para estas aplicaciones, también se pueden usar otras polialquilenpoliaminas que no están derivadas de etilenimina.

Las polietileniminas se obtienen actualmente por la homopolimerización de etilenimina. La etilenimina es un producto intermedio altamente reactivo, corrosivo y tóxico que puede representarse de distintas maneras (aziridinas, Ulrich Steuerle, Robert Feuerhake; en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2006, Wiley-VCH, Weinheim).

En el proceso de β -cloroetilamina, se obtiene etilenimina por la reacción de β -cloroetilamina con NaOH. A este respecto, puede llegarse a la polimerización no deseada de la β -cloroetilamina por la disociación de HCl, que debe evitarse cuidadosamente. Resulta desventajoso además el uso de dos equivalentes de NaOH y la formación del coproducto NaCl.

En el proceso de Dow, se puede obtener la etilenimina por reacción de 1,2-dicloroetano con tres equivalentes de amoníaco. Resultan desventajosos el uso de grandes cantidades de amoníaco, la formación del coproducto cloruro amónico, la corrosividad de la mezcla de reacción así como las impurezas del producto.

En el proceso de Wencker, se hace reaccionar, en la primera etapa, 2-aminoetanol con ácido sulfúrico para dar lugar a sulfato de hidrógeno 2-aminoetil. De esto se obtiene entonces la etilenimina en la segunda etapa por adicción de dos equivalentes de NaOH. También en este caso resulta desventajoso el uso de ácido sulfúrico y NaOH así como la formación del coproducto sulfato de sodio.

Durante la deshidrogenación catalítica de 2-aminoetanol, la etilenimina se obtiene por la deshidrogenación catalítica de 2-aminoetanol en la fase gaseosa a 250-450 °C. Resultan desventajosos en este procedimiento la costosa reelaboración del producto por destilación, la alta demanda energética así como la baja durabilidad del catalizador.

Además de las desventajas mencionadas en los procedimientos para la producción de etilenimina, la síntesis de polietileniminas a partir de este compuesto inicial resulta problemática, puesto que debe manejarse la etilenimina altamente reactiva, corrosiva y tóxica. Igualmente, debe garantizarse que no permanece ninguna etilenimina en los productos o corrientes de aguas residuales obtenidos.

Para la producción de polialquilenpoliaminas $-(\text{CH}_2)_x\text{N}-$ con grupos de alquileo $> \text{C}_2$ ($x > 2$) no derivadas de aziridina, no hay ningún procedimiento análogo a la ruta de aziridina, mediante lo cual hasta el momento no hay ningún proceso económico para su producción.

La aminación catalizada homogéneamente de alcoholes se conoce por la bibliografía para la síntesis de aminas primarias, secundarias y terciarias a partir de alcoholes y aminas, obteniéndose productos monoméricos en todas las realizaciones descritas.

En el documento US 3.708.539 está descrita la síntesis de aminas primarias, secundarias y terciarias usando un complejo de rutenio-fosfano.

En Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi Tetrahedron Lett. 1981, 22, 2667-2670 se informa de la producción de arilaminas por la aminación de alcoholes con anilina usando $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$ como catalizador.

En el documento EP 0 034 480 A2 se revela la producción de N-alquilaminas o N,N-dialquilaminas por la reacción de aminas primarias o secundarias con un alcohol primario o secundario usando un catalizador de iridio, de rodio, de rutenio, de osmio, de platino, de paladio o de renio.

En el documento EP 0 239 934 A1 se describe la síntesis de productos mono y diaminados a partir de dioles como etilenglicol y 1,3-propandiol con aminas secundarias usando complejos de rutenio-fosfano e iridio-fosfano.

En K.I. Fujita, R. Yamaguchi Synlett, 2005, 4, 560-571 se describe la síntesis de aminas secundarias por la reacción de alcoholes con aminas primarias así como la síntesis de aminas cíclicas por la reacción de aminas primarias con dioles por ciclización usando catalizadores de iridio.

En A. Tillack, D. Hollmann, K. Mevius, D. Michalik, S. Bähn, M. Beller Eur. J. Org. Chem. 2008, 4745-4750, en A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller Tetrahedron Lett. 2006, 47, 8881-8885, en D. Hollmann, S. Bähn, A. Tillack, M. Beller Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8291-8294 así como en M. Haniti, S.A. Hamid, C.L. Allen, G.W. Lamb, A.C. Maxwell, H.C. Maytum, A.J.A. Watson, J.M.J. Williams J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1766-1774 se describen síntesis de aminas secundarias y terciaria a partir de alcoholes y aminas primarias o secundarias usando catalizadores de rutenio homogéneos.

Se informa de la síntesis de aminas primarias por la reacción de alcoholes con amoníaco usando un catalizador de rutenio homogéneo en C. Gunanathan, D. Milstein Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8661-8664.

En nuestra solicitud sin publicar PCT/EP2011/058758 se describen procedimientos generales para la producción de polialquilenpoliaminas por aminación de alcohol catalítica de alcanolaminas o de diaminas o poliaminas con dioles o polioles.

Poliaminas alcoxiladas como, por ejemplo, polietileniminas alcoxiladas, se utilizan numerosamente, por ejemplo, como aditivos de detergentes, dispersantes, auxiliares textiles, conservantes de la madera, agentes anticorrosivos. El uso de polietileniminas alcoxiladas está descrito, por ejemplo, en las patentes: US4891260, US4647921, US4654043 y US4645611.

El objeto de la presente invención es encontrar un procedimiento para la producción de polialquilenpoliaminas alcoxiladas en el que no se utilice ninguna aziridina, no se forme ningún coproducto no deseado y se obtengan productos de una longitud de cadena deseada.

En el contexto de esta invención, expresiones de la forma C_a-C_b denominan compuestos químicos o sustituyentes con un número determinado de átomos de carbono. El número de átomos de carbono puede elegirse de todo el intervalo de a a b, incluyendo a y b, a es al menos 1 y b siempre es mayor que a. Otra especificación de los compuestos químicos o de los sustituyentes se realiza por expresiones de la forma C_a-C_b-V . En este caso, V representa una clase de compuesto químico o clase de sustituyente, por ejemplo, compuestos de alquilo o sustituyentes de alquilo.

Específicamente, los conceptos genéticos indicados para los distintos sustituyentes tienen el siguiente significado:

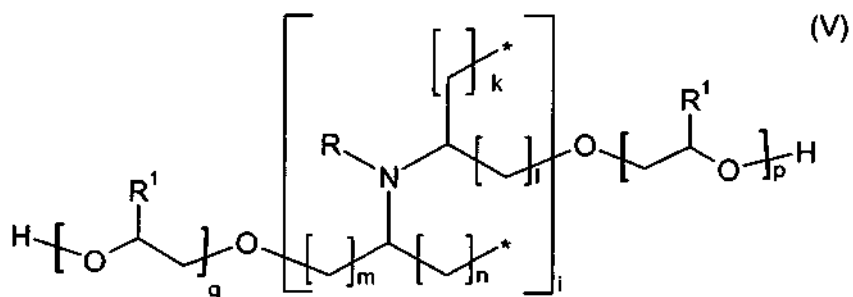
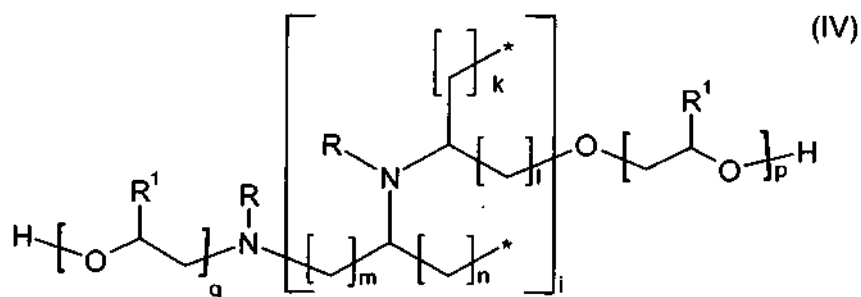
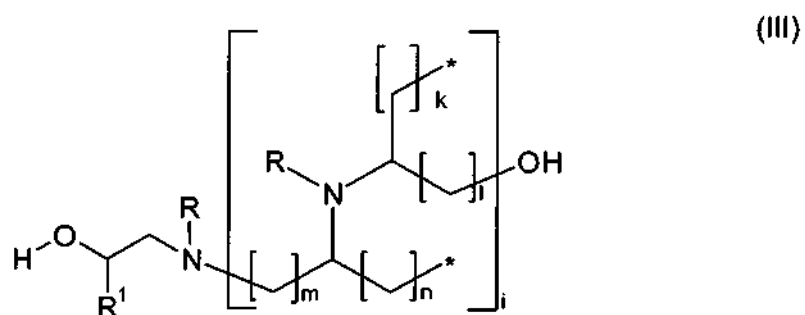
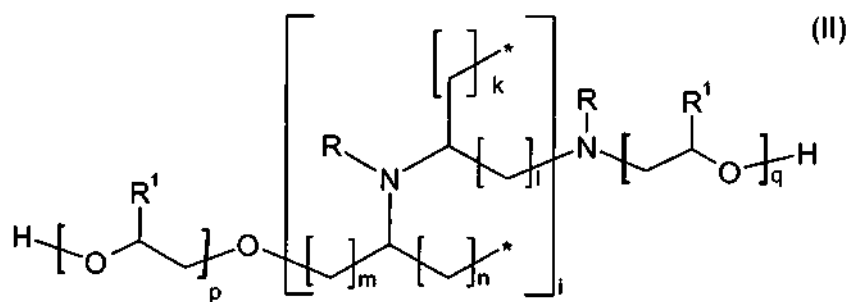
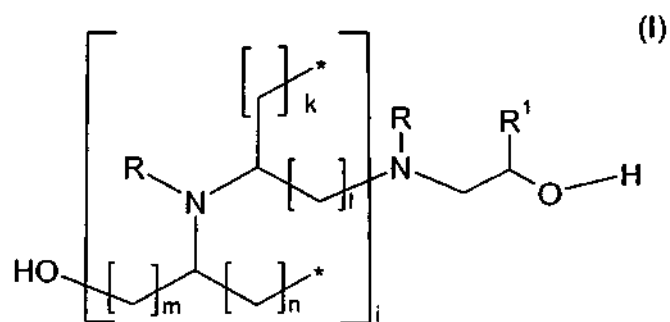
alquilo C_1-C_{50} : restos de hidrocarburo de cadena lineal o ramificados con hasta 50 átomos de carbono, por ejemplo, alquilo C_1-C_{10} o alquilo $C_{11}-C_{20}$, preferentemente alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo, alquilo C_1-C_3 , como metilo, etilo, propilo, isopropilo o alquilo C_4-C_6 , n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, o alquilo C_7-C_{10} , como heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, nonilo o decilo así como sus isómeros.

Cicloalquilo C_3-C_{15} : grupos de hidrocarburo saturados monocíclicos con 3 hasta 15 miembros de anillo de carbono, preferentemente cicloalquilo C_3-C_8 , como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo así como un sistema cíclico saturado o insaturado como, por ejemplo, norbornilo o norbenilo.

Ariolo: un sistema de anillo aromático mono a trinuclear que contiene 6 a 14 miembros de anillo de carbono, por ejemplo, fenilo, naftilo o antraceno, preferentemente un sistema de anillo aromático mono a binuclear, más preferentemente un sistema de anillo aromático mononuclear.

En el contexto de la presente invención, el símbolo "*" caracteriza, en todos los compuestos químicos, la valencia por la que está ligado un grupo químico a otro grupo químico.

Son objeto de la invención polialquilenpoliaminas alcoxiladas de las fórmulas generales (I) a (V) o polialquilenpoliaminas alcoxiladas que contienen las estructuras de las fórmulas generales (I) a (V):

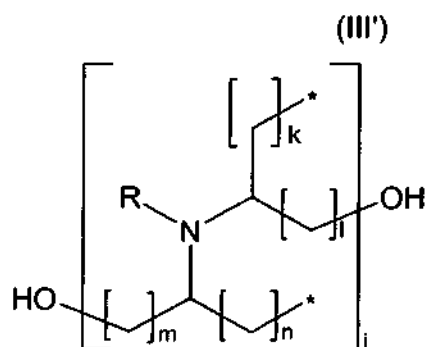
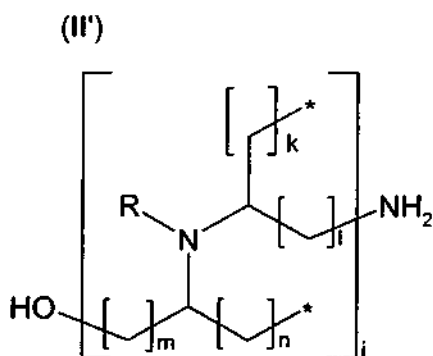
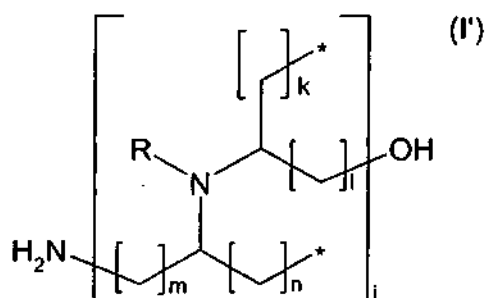


R independientemente entre sí, son iguales o distintos y son H, alquilo C₁-C₅₀,

- R^1 independientemente entre sí, son iguales o distintos y son H, alquilo C_1-C_{18} , arilo,
 l, m independientemente entre sí, son iguales o distintos y son un número entero del intervalo de 1 a 50,
preferentemente de 1 a 30, más preferentemente de 1 a 20,
 n, k independientemente entre sí, son iguales o distintos y son un número entero del intervalo de 0 a 50,
preferentemente de 0 a 30, más preferentemente de 0 a 20, i es un número entero del intervalo de 3 a 50 000,
 p, q independientemente entre sí, son iguales o distintos y son un número entero del intervalo de 0 a 100,
preferentemente de 1 a 50, más preferentemente de 5 a 25.

La invención también se refiere a los usos de las polialquilenpoliaminas alcoxiladas como a) aditivos de detergentes, b) dispersantes, c) auxiliares textiles, (d) conservantes de la madera, (e) agentes anticorrosivos. El uso de polietileniminas alcoxiladas está descrito, por ejemplo, en las patentes: US4891260, US4647921, US4654043 y US4645611.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de polialquilenpoliaminas alcoxiladas en el que se hacen reaccionar polialquilenpoliaminas de las fórmulas generales (I') a (III') o polialquilenpoliaminas que contienen estructuras de las fórmulas generales (I') a (III'):



con

- R independientemente entre sí, son iguales o distintos y son H, alquilo C_1-C_{50} ,
 l, m independientemente entre sí, son iguales o distintos y son un número entero del intervalo de 1 a 50,
preferentemente de 1 a 30, más preferentemente de 1 a 20,

n, k independientemente entre sí, son iguales o distintos y son un número entero del intervalo de 0 a 50,
preferentemente de 0 a 30, más preferentemente de 0 a 20,

i es un número entero del intervalo de 3 a 50 000,

con óxidos de alquileo para dar lugar a polialquilenpoliaminas alcoxiladas.

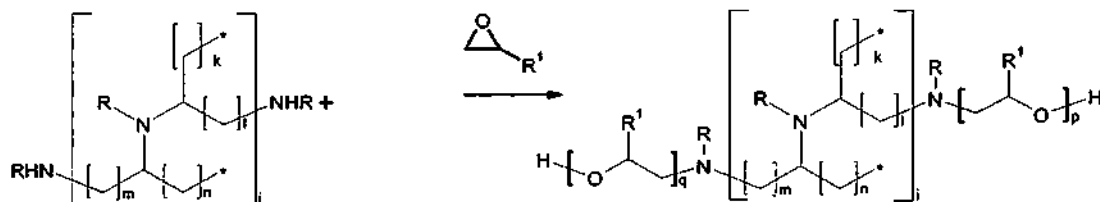
Las polialquilenpoliaminas de las fórmulas generales (I') a (III') se modifican por reacción con óxidos de alquileo. A este respecto, grupos amino primarios o secundarios reaccionan probablemente con apertura de anillo con los epóxidos. La producción de aminas alcoxiladas se describe, por ejemplo, en H. L. Sanders et. Al., Journal of the American Oil Chemists Society, 1969, 46, 167-170. Habitualmente, la alcoxilación de aminas y poliaminas se realiza en dos fases: primero, se usa tanto óxido de alquileo que se alcanza un grado de alcoxilación promedio por función NH de 0,5 a 1,5, preferentemente de 0,75 a 1,25 mol de óxido de alquileo por función NH. Habitualmente, esta etapa se lleva a cabo en agua como disolvente.

La otra construcción de las cadenas de óxido de polialquileno se realiza con catálisis básica tras la eliminación del disolvente, especialmente agua. Como catalizadores básicos se usan, por ejemplo: hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, metilato de potasio o metilato de sodio, preferentemente hidróxido de potasio, hidróxido de sodio.

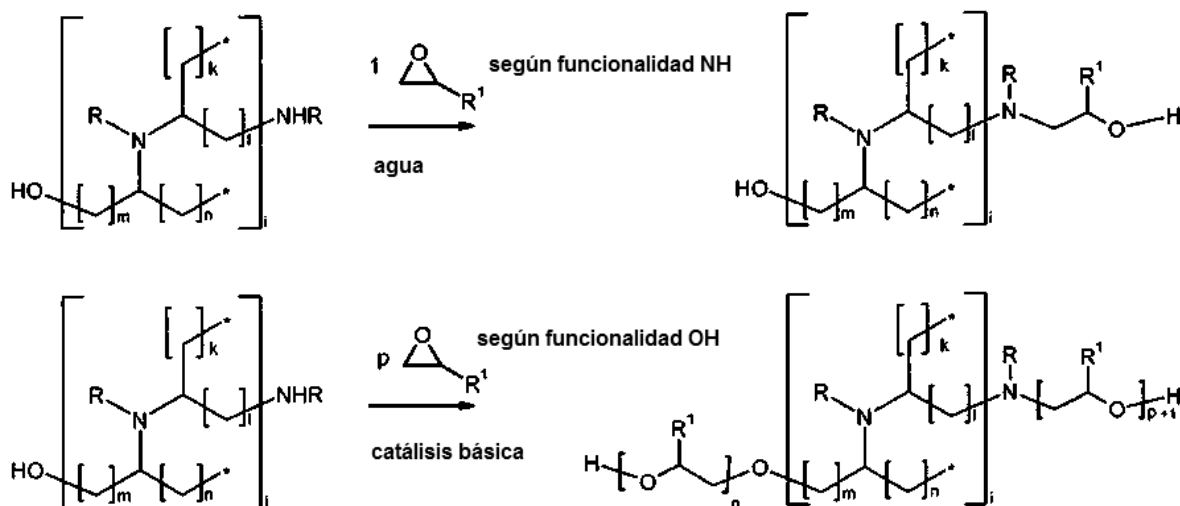
- 5 Los óxidos de alquilenos contienen, por regla general, dos o más átomos de carbono, preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, especialmente de 2 a 12 átomos de carbono.

En el uso de distintos óxidos de alquilenos, la construcción de las cadenas de óxido de polialquilenos puede realizarse en forma de bloques o estadísticamente.

Se forman, por ejemplo, las siguientes estructuras:



- 10 En caso de que las polialquilenpoliaminas también efectúen otras funciones hidroxí, estas se alcoxilan asimismo preferentemente en una segunda etapa, durante la reacción catalizada por base con óxidos de alquilenos, como está ilustrado a modo de ejemplo en el siguiente croquis:



- 15 Como óxidos de alquilenos en la etapa (b) se usan preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de dodeceno ($R^1 = H$, alquilo C_1-C_{18} , arilo). En este caso, el grado de alcoxilación se encuentra, por regla general, entre 0,5 y 100 unidades de óxido de alquilenos/NH, preferentemente entre 1 y 50, más preferentemente entre 5 y 25/NH.

- 20 La presente invención pone a disposición procedimientos para la producción de polialquilenpoliaminas alcoxiladas en el que no se utilice ninguna aziridina, no se forme ningún coproducto no deseado y se obtengan productos de una longitud de cadena deseada.

La invención se explica con más detalle por los ejemplos, sin que los ejemplos limiten el objeto de la invención.

Ejemplos

La determinación del contenido de aminas primarias, aminas secundarias y aminas terciarias (mg de KOH/g de amina) se realiza según ASTM D2074-07.

- 25 La determinación del índice de OH se realiza según la norma DIN 53240.

La determinación del número base se realiza por titulación potenciométrica con ácido clorhídrico siguiendo el ejemplo de ASTM D4739-11.

El índice de amina se determina según la norma DIN 53176.

Ejemplo 1

Se colocaron 131,2 g de una polialquilenpoliamina de etanolamina y dietilenamina, que contienen 102 mg de KOH/g de aminas primarias, 503 mg de KOH/g de aminas secundarias y 76 mg de KOH/g de aminas terciarias en un autoclave con 6,6 g de agua a 90 °C. El reactor se lavó varias veces con nitrógeno y la temperatura se aumentó a 120 °C. A esta temperatura, se dosificaron 78,9 g de óxido de etileno y se agitaron durante 2 horas. Tras la refrigeración a 80 °C, se añadieron 6,3 g de solución de hidróxido de potasio acuoso (al 50 %) y se deshidrataron al vacío a 120 °C. El vacío se neutralizó con nitrógeno y la temperatura se aumentó a 140 °C. Se dosificaron 710,3 g de óxido de etileno a 140 °C en el plazo de 7 horas. A continuación, se agitaron durante 5 horas. La mezcla de reacción se refrigeró a 80 °C y se eliminaron componentes volátiles en el vacío. Se obtuvieron 930,0 g de un aceite espeso marrón (índice de OH = 226,4 mg de KOH/g, número base = 61,9 mg de KOH/g, índice de amina = 109,4 mg de KOH/g). De acuerdo con 1H-RMN, la composición correspondió a una polialquilenpoliamina con 10 unidades de EO/NH.

Ejemplo 2

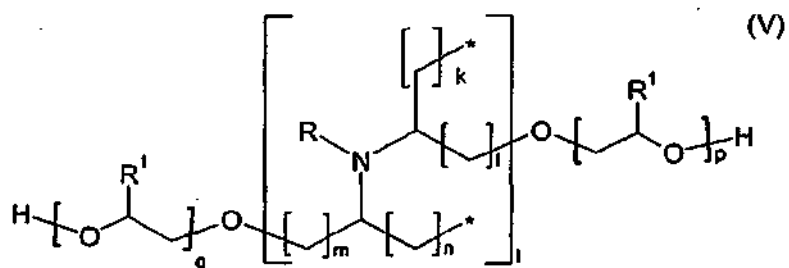
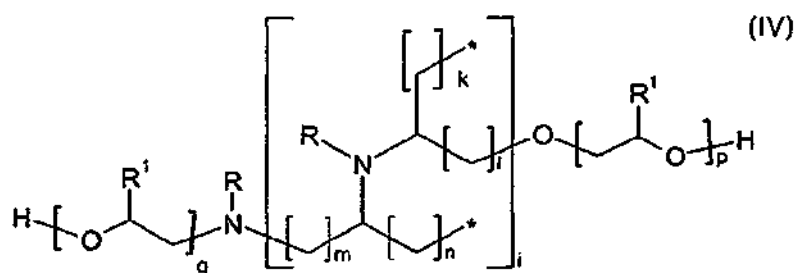
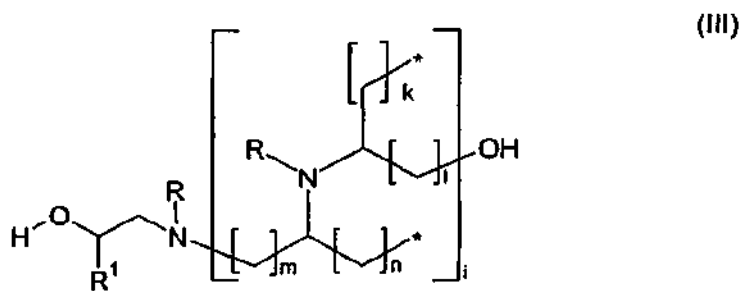
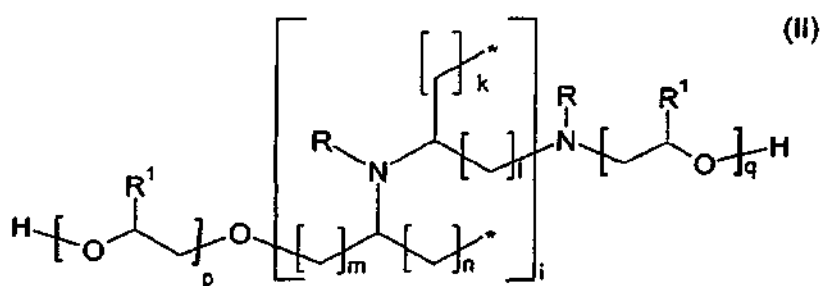
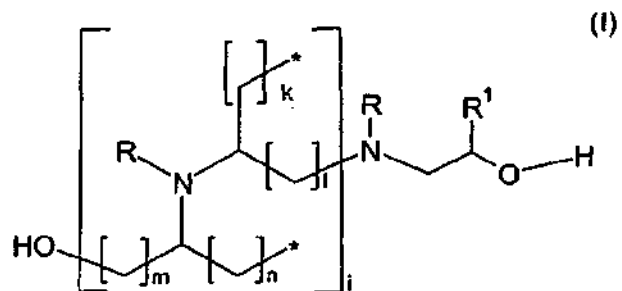
Se colocaron 161,4 g de una polialquilenpoliamina de 1,2-pentadiol y 1,3-propandiamina, que contienen 180 mg de KOH/g de aminas primarias, 304 mg de KOH/g de aminas secundarias y 34 mg de KOH/g de aminas terciarias en un autoclave con 8,0 g de agua a 90 °C. El reactor se lavó varias veces con nitrógeno y la temperatura se aumentó a 100 °C. A esta temperatura, se dosificaron 84,0 g de óxido de etileno y se agitaron durante 1 hora. Tras la eliminación de los componentes volátiles en el vacío, se obtuvieron 227 g de un aceite marrón (índice de OH: 496,5 mg de KOH/g).

Se colocaron 134,9 g de este aceite con 0,8 g de terc.-butilato potásico en un autoclave. El reactor se lavó varias veces con nitrógeno a 130 °C y a esta temperatura se montaron a presión 262,6 g de óxido de etileno. Tras 1 hora de tiempo de agitación, los componentes volátiles se eliminaron en el vacío y se aislaron 390 g de aceite marrón oscuro que es claramente soluble en agua. De acuerdo con 1H-RMN, la composición correspondió a un oligómero de 1,3-propandiamina + 1,2-pentadiol + 5 EO/OH.

Se colocaron 303,3 g de este aceite y 1,2 g de terc.-butilato potásico en un autoclave y se inerciaron varias veces con nitrógeno a 130 °C. Se dosificaron 601,1 g de óxido de etileno a 130 °C en el plazo de 3 horas. Tras 2 horas de agitación a 130 °C, los componentes volátiles se eliminaron en el vacío y se aislaron 900,3 g de un sólido marrón (índice de OH: 115,5 mg de KOH/g, amina total: 42,6 mg de KOH/g, amina terc.: 5,6 mg de KOH/g, número base: 37,6 mg de KOH/g). La composición correspondió a un oligómero de 1,3-propandiamina + 1,2-pentadiol + 20 EO/OH.

REIVINDICACIONES

1. Polialquilenpoliaminas alcoxiladas de las fórmulas generales (I) a (V)



5 con

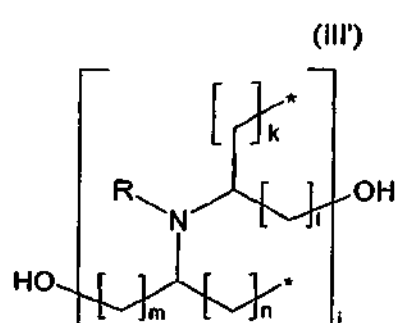
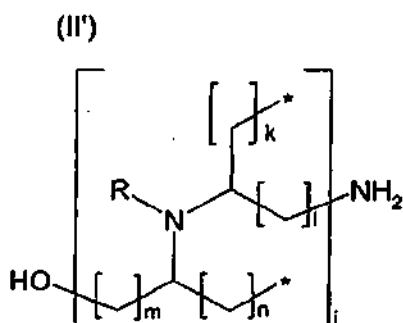
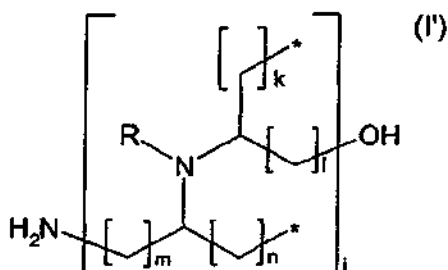
R independientemente entre sí, son iguales o distintos y son H, alquilo C₁-C₅₀,

R^1 independientemente entre sí, son iguales o distintos y son H, alquilo C_1-C_{18} , arilo,
 l, m independientemente entre sí, son iguales o distintos y son un número entero del intervalo de 1 a 50,
 preferentemente de 1 a 30, más preferentemente de 1 a 20,
 n, k independientemente entre sí, son iguales o distintos y son un número entero del intervalo de 0 a 50,
 preferentemente de 0 a 30, más preferentemente de 0 a 20,
 i es un número entero del intervalo de 3 a 50 000,
 p, q independientemente entre sí, son iguales o distintos y son un número entero del intervalo de 0 a 100,
 preferentemente de 1 a 50, más preferentemente de 5 a 25.

2. Uso de las polialquilenpoliaminas alcoxiladas según la reivindicación 1 como

- (a) aditivos de detergentes,
- (b) dispersantes,
- (c) auxiliares textiles,
- (d) conservantes de la madera,
- (e) agentes anticorrosivos.

3. Procedimiento para la preparación de polialquilenpoliaminas alcoxiladas, **caracterizado porque** se hacen reaccionar polialquilenpoliaminas de las fórmulas generales (I') a (III')



con

R independientemente entre sí, son iguales o distintos y son H, alquilo C_1-C_{50} ,
 l, m independientemente entre sí, son iguales o distintos y son un número entero del intervalo de 1 a 50,
 preferentemente de 1 a 30, más preferentemente de 1 a 20,
 n, k independientemente entre sí, son iguales o distintos y son un número entero del intervalo de 0 a 50,
 preferentemente de 0 a 30, más preferentemente de 0 a 20,
 i es un número entero del intervalo de 3 a 50 000,

con óxidos de alquilenos para dar lugar a polialquilenpoliaminas alcoxiladas.