

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 247**

51 Int. Cl.:

C11D 3/00	(2006.01) C11D 1/22	(2006.01)
C11D 3/08	(2006.01) C11D 3/06	(2006.01)
C11D 3/10	(2006.01)	
C11D 3/12	(2006.01)	
C11D 3/20	(2006.01)	
C11D 3/33	(2006.01)	
C11D 3/36	(2006.01)	
C11D 3/37	(2006.01)	
C11D 1/02	(2006.01)	
C11D 1/12	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2014** **PCT/EP2014/053488**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014** **WO14131710**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2014** **E 14706041 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017** **EP 2961821**

54 Título: **Uso de polipropilenimina alcoxilada para el cuidado de la colada y composiciones para esto**

30 Prioridad:

28.02.2013 US 201361770342 P
28.02.2013 EP 13157177

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

EBERT, SOPHIA;
LUDOLPH, BJÖRN;
MÜLLER, CHRISTOPH;
HÜFFER, STEPHAN y
GARCIA MARCOS, ALEJANDRA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 633 247 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

Uso de polipropilenimina alcoxilada para el cuidado de la colada y composiciones para esto

La presente invención se refiere al uso de polipropileniminas alcoxiladas (A) para el cuidado de la colada. Además, la presente invención se refiere a composiciones detergentes que comprenden al menos una polipropilenimina alcoxilada (A) y a un procedimiento para fabricar composiciones detergentes.

Las composiciones para el cuidado de la colada son todavía el campo del trabajo de desarrollo y de investigación. La mejora de la eficacia de las composiciones actuales es todavía de interés, ya que o bien se puede limpiar más la colada con la misma cantidad de composición, o se necesita menos materia activa, o se puede eliminar más suciedad, y se puede ahorrar aguas residuales con una mayor cantidad de surfactante al medio ambiente.

El uso de polietilenimina alcoxilada altamente ramificada como ingrediente para composiciones para el cuidado de la colada es conocido, véase, por ejemplo, el documento US 2011/0036374. El documento WO 2006/108857 también se refiere a composiciones de limpieza que comprenden polialquileniminas alcoxiladas solubles en agua anfífilas (principalmente polietileniminas) que tienen un bloque de óxido de polietileno interno y un bloque de óxido de polipropileno externo. Sin embargo, la eficacia en particular para aplicaciones de desengrasado de las composiciones descritas todavía deja margen para mejorar. Además, se ha encontrado que las iminas de polietileno pueden tener propiedades desventajosas con respecto a las aplicaciones de eliminación/ antiredeposición de la suciedad de arcilla, véase el documento WO 2012/156260.

Por lo tanto, era un objetivo proporcionar una solución a los problemas indicados anteriormente. Además, era un objetivo proporcionar composiciones con propiedades de cuidado de la colada mejoradas. Fue además un objetivo proporcionar un método para fabricar composiciones con propiedades de cuidado de la colada mejoradas, en particular con propiedades mejoradas de limpieza de la colada.

De acuerdo con lo anterior, se ha encontrado el uso definido al principio. El uso de acuerdo con la invención está dirigido a la utilización de una polipropilenimina alcoxilada (A) seleccionada entre aquellas con un esqueleto de polipropilenimina con un peso molecular M_n en el intervalo desde 300 a 4,000 g/mol, que también se denomina polipropilenimina alcoxilada (A) o alcoxilato (A), en el cuidado de la colada, en particular para la limpieza de la colada. Un aspecto relacionado es un método de uso de polipropileniminas alcoxiladas (A) para el cuidado de la colada, y en particular un procedimiento para tratar la colada aplicando al menos una polipropilenimina alcoxilada (A).

La polipropilenimina alcoxilada (A) se describirá con más detalle a continuación.

La polipropilenimina alcoxilada (A) comprende cadenas laterales alcoxi y un esqueleto de polipropilenimina. El esqueleto de polipropilenimina puede ser lineal, predominantemente lineal o ramificado, predominantemente lineal siendo preferido y lineal siendo más preferido. La estructura del esqueleto de polipropilenimina depende del tipo de síntesis de la respectiva polipropilenimina. En el contexto de la presente invención, dicha polipropilenimina también puede denominarse como "esqueleto", como "esqueleto de alcoxilato (A)" o como "esqueleto de polipropilenimina alcoxilada (A)". Las polipropileniminas, tal como se definen en el contexto de la presente invención, se pueden considerar también como polipropilenopoliaminas. Llevan al menos 6 átomos de N por molécula en forma de grupos amino, por ejemplo, como grupos NH_2 , como grupos amino secundarios o como grupos amino terciarios.

El término polipropilenimina en el contexto de la presente invención no se refiere solamente a homopolímeros de polipropilenimina sino también a polialquileniminas que contienen elementos estructurales $NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH$ o elementos estructurales $NHCH_2-CH(CH_3)-NH$ juntos con otros elementos estructurales de alquilen diamina, por ejemplo, elementos estructurales $NHCH_2-CH_2-NH$, elementos estructurales $NH-(CH_2)_4-NH$, elementos estructurales $NH-(CH_2)_6-NH$ o elementos estructurales $(NH-(CH_2)_8-NH)$ pero los elementos estructurales $NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH$ o elementos estructurales $NH-CH_2-CH(CH_3)-NH$ están en la mayoría con respecto a la porción molar. Las polipropileniminas preferidas contienen elementos estructurales $NHCH_2-CH_2-CH_2-NH$ en la mayoría con respecto a la porción molar, por ejemplo, equivale al 60% en moles o más, más preferiblemente equivale a al menos 70% en moles, refiriéndose a todos los elementos estructurales de alquilenimina. En una realización especial, la polipropilenimina se refiere a aquellas polialquileniminas que llevan uno o cero elementos estructurales alquilenimina por molécula que es diferente de $NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH$.

Las ramificaciones pueden ser grupos alquilenamino tales como, pero sin limitarse a, grupos $-CH_2-CH_2-NH_2$ o grupos $(CH_2)_3-NH_2$. Las ramificaciones más largas pueden ser, por ejemplo, grupos $-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$. Las polipropileniminas altamente ramificadas son, por ejemplo, dendrímeros de polipropileno o moléculas relacionadas con un grado de ramificación en el intervalo desde 0.25 a 0.95, preferiblemente en el intervalo desde 0.30 a 0.80 y en particular preferiblemente al menos 0.5. El grado de ramificación se puede determinar, por ejemplo, por espectroscopia de ^{13}C -RMN, preferiblemente en D_2O , o por espectroscopia de ^{15}N -RMN, y se define de la siguiente manera:

$$DB = D+T/D+T+L$$

con D (dendrítico) correspondiente a la fracción de grupos amino terciarios, L (lineal) correspondiente a la fracción de grupos amino secundarios y T (terminal) correspondiente a la fracción de grupos amino primarios.

Dentro del contexto de la presente invención, las polipropileniminas altamente ramificadas son polipropileniminas con DB en el intervalo desde 0.25 a 0.95, en particular preferiblemente en el intervalo desde 0.30 a 0.90 y muy particularmente se prefiere al menos 0.5.

En el contexto de la presente invención, los grupos CH₃ no se consideran ramificaciones.

Los esqueletos de polipropilenimina preferidos son aquellos que presentan poca o ninguna ramificación, de este modo, predominantemente, lineales o esqueletos de polipropilenimina lineales.

En ciertas realizaciones de la presente invención, el esqueleto de polipropilenimina de polipropilenimina alcoxilada (A) se puede obtener mediante una policondensación catalítica de propanolamina y, opcionalmente, al menos un alcohol amino adicional, mediante una poli-co-condensación catalítica de propandiol con propandiamina y, opcionalmente, al menos uno diol adicional y/o al menos una diamina adicional, y preferiblemente de una policondensación catalítica de propandiamina y, opcionalmente, al menos una diamina adicional, esta última policondensación también se denomina politransaminación. Dicho alcohol amino adicional, dicha diamina adicional y dicho diol adicional, respectivamente, se seleccionan entre aminoalcoholes alifáticos, dioles alifáticos y diaminas alifáticas.

Ejemplos de aminopropanoles son 3-aminopropan-1-ol y 2-aminopropan-1-ol y mezclas de los mismos, siendo preferido el 3-aminopropan-1-ol.

Opcionalmente, hasta 40% en moles de aminopropanol se pueden reemplazar por uno o más aminoalcoholes distintos del aminopropanol y que llevan al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo OH, en particular hasta 30% en moles.

Ejemplos de aminoalcoholes adicionales son alcanolaminas lineales o ramificadas tales como monoetanolamina, dietanolamina, aminopropanol, por ejemplo, 3-aminopropan-1-ol o 2-aminopropan-1-ol, aminobutanol, por ejemplo, 4-aminobutan-1-ol, 2-aminobutan-1-ol o 3-aminobutan-1-ol, aminopentanol, por ejemplo, 5-aminopentan-1-ol o 1-aminopentan-2-ol, aminodimetilpentanol, por ejemplo, 5-amino-2,2-dimetilpentanol, aminohexanol, por ejemplo, 2-aminohexan-1-ol o 6-aminohexan-1-ol, aminoheptanol, por ejemplo, 2-aminoheptan-1-ol o 7-aminoheptan-1-ol, aminooctanol, por ejemplo, 2-aminooctan-1-ol o 8-aminooctan-1-ol, aminononanol, por ejemplo, 2-aminononan-1-ol o 9-aminononan-1-ol, aminodecanol, por ejemplo, 2-aminodecan-1-ol o 10-aminodecan-1-ol, aminoundecanol, por ejemplo, 2-aminoundecan-1-ol o 11-aminoundecan-1-ol, aminododecanol, por ejemplo, 2-aminododecan-1-ol o 12-aminododecan-1-ol, aminotridecanol, por ejemplo, 2-aminotridecan-1-ol, en donde, se prefieren los respectivos ω-amino-α-alcoholes sobre sus 1,2-isómeros, 2-(2-aminoetoxi)etanol, alquilalcanolaminas, por ejemplo, N-n-butiletanolamina, N-n-propiletanolamina, N-etiletanolamina, y N-metiletanolamina. Se da preferencia a la monoetanolamina.

En una realización particular, el esqueleto de polipropilenimina alcoxilada (A) se puede obtener mediante una policondensación catalítica de 3-aminopropan-1-ol, sin ningún aminoalcohol adicional distinto del 3-aminopropan-1-ol.

A continuación, se describen ejemplos de propandiaminas y propanodiol-dioles que se policocondensan para fabricar el esqueleto de polipropilenimina. Los términos propandiamina y propilendiamina se utilizan indistintamente en el contexto de la presente invención. Ejemplos de propandiaminas son propano-1,2-diamina y propano-1,3-diamina y mezclas de los mismos, siendo preferida la propano-1,3-diamina. Ejemplos de los respectivos propanodiolos son 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol y mezclas de los mismos, siendo preferido 1,3-propilenglicol. Particularmente preferidas son poli-co-condensaciones de 1,3-propilenglicol con propano-1,3-diamina.

Opcionalmente, hasta 40% en moles de la suma de propandiaminas y propanodiolos pueden ser reemplazados por uno o más dioles alifáticos distintos de propanodiol y/o una o más diaminas alifáticas distintas de propandiamina, en particular hasta 30 % en moles.

Ejemplos de otros dioles alifáticos son dioles alifáticos lineales o ramificados. Ejemplos especiales de dioles alifáticos son etilenglicol, 2-metil-1,3-propanediol, butanodiolos, por ejemplo, 1,4-butilenglicol o butano-2,3-diol o 1,2-butilenglicol, pentanodiolos, por ejemplo, neopentilglicol o 1,5-pentanediol o 1,2-pentanediol, hexanodiolos, por ejemplo, 1,6-hexanediol o 1,2-hexanediol, heptanodiolos, por ejemplo, 1,7-heptanediol o 1,2-heptanediol, octanodiolos, por ejemplo, 1,8-octanediol o 1,2-octanediol, nonanodiolos, por ejemplo, 1,9-nonanediol o 1,2-nonanediol, decanodiolos, por ejemplo, 1,10-decanediol o 1,2-decanediol, undecanodiolos, por ejemplo, 1,11-undecanediol o 1,2-undecanediol, dodecanodiolos, por ejemplo, 1,12-dodecanediol, 1,2-dodecanediol, tridecanodiolos, por ejemplo, 1,13-tridecanediol o 1,2-tridecanediol, tetradecanodiolos, por ejemplo, 1,14-tetradecanediol o 1,2-tetradecanediol, pentadecanodiolos, por ejemplo, 1,15-pentadecanediol o 1,2-pentadecanediol, hexadecanodiolos, por ejemplo, 1,16-hexadecanediol o 1,2-hexadecanediol, heptadecanodiolos, por ejemplo, 1,17-heptadecanediol o 1,2-heptadecanediol, octadecanodiolos, por ejemplo, 1,18-octadecanediol o 1,2-octadecanediol,

en donde los respectivos α,ω -dioles se prefieren sobre su 1,2-isómeros 3,4-dimetil-2,5-hexanodiol, dietanolaminas, por ejemplo, butildietanolamina o metildietanolamina, y otras dialcoholaminas. Se da preferencia al etilenglicol.

Ejemplos de otras diaminas alifáticas son diaminas lineales, ramificadas o cíclicas. Ejemplos especiales son etilendiamina, butilendiamina, por ejemplo, 1,4-butilendiamina o 1,2-butilendiamina, diaminopentano, por ejemplo, 1,5-diaminopentano o 1,2-diaminopentano, diaminoheptano, por ejemplo, 1,6-diaminoheptano o 1,5-diamino-2-metilpentano o 1,2-diaminoheptano, diaminoheptano, por ejemplo, 1,7-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminooctano, por ejemplo, 1,8-diaminooctano o 1,2-diaminooctano, diaminononano, por ejemplo, 1,9-diaminononano o 1,2-diaminononano, diaminodecano, por ejemplo, 1,10-diaminodecano o 1,2-diaminodecano, diaminoundecano, por ejemplo, 1,11-diaminoundecano o 1,2-diaminoundecano, diaminododecano, por ejemplo, 1,12-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, en donde las respectivas α,ω -diaminas se prefieren sobre sus 1,2-isómeros, 2,2-dimetilpropano-1,3-di amina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, y 3-(metilamino)propilamina. Se da preferencia a 1,2-etilendiamina y 1,4-butandiamina.

En el contexto de la presente invención, también se consideran diaminas los compuestos con 2 grupos NH_2 y un grupo amino terciario, tal como, pero sin limitarse a, N,N-bis(3-aminopropil) metilamina.

En una realización particular, el esqueleto de polipropilenimina alcoxilada (A) se puede obtener mediante una poli-co-condensación catalítica de 1,3-propilenglicol con propano-1,3-diamina, sin ningún diol o diamina adicional diferente de 1,3-propilenglicol y propano-1,3-diamina, respectivamente.

Los tipos de policondensación o poli-co-condensación descritos anteriormente se pueden llevar a cabo en presencia de hidrógeno, por ejemplo, bajo una presión de hidrógeno desde 1 a 10 MPa. Los tipos de policondensación o poli-co-condensación descritos anteriormente se pueden llevar a cabo a una temperatura en el intervalo desde 20 a 250°C. Preferiblemente, la temperatura es de al menos 100°C y preferiblemente de como máximo 200°C.

Durante la policondensación o poli-co-condensación descrita anteriormente, el agua formada se puede eliminar, por ejemplo, por destilación.

Los catalizadores apropiados para la policondensación o poli-co-condensación descritos anteriormente pueden ser preferiblemente homogéneos. Ejemplos preferidos de catalizadores homogéneos para la policondensación o poli-co-condensación descrita anteriormente son complejos de metal de transición que comprenden uno o más metales de transición diferentes, preferiblemente al menos un elemento de los grupos 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular preferiblemente rutenio o iridio. Los metales de transición especificados están presentes en forma de compuestos complejos de metales de transición. Los ligandos apropiados presentes en los compuestos complejos de metales de transición apropiados como catalizadores son, por ejemplo, fosfinas sustituidas con alquilo o arilo, fosfinas polidentadas sustituidas con alquilo o arilo que están puenteadas a través de grupos arileno o alquileno, carbenos de nitrógeno-heterocíclicos, ciclopentanodienilo y pentametilciclopentadienilo, arilo, ligandos de olefinas, hidruro, haluro, carboxilato, alcoxilato, carbonilo, hidróxido, trialkilamina, dialquilamina, monoalkilamina, aromáticos de nitrógeno tales como piridina o pirrolidina y aminas polidentadas. Los compuestos complejos de metal de transición pueden comprender uno o más ligandos diferentes especificados anteriormente.

Los ligandos de fosfina monodentados particularmente apropiados son trifenilfosfina, tritolilfosfina, tri-n-butilfosfina, tri-n-octilfosfina, trimetilfosfina y trietilfosfina, y también di(1-adamantil)-n-butilfosfina, di(1-adamantil)bencilfosfina, 2-(diciclohexilfosfino)-1-fenil-1H-pirrol, 2-(diciclohexilfosfino)-1-(2,4,6-trimetilfenil)-1H-imidazol, 2-(diciclohexilfosfino)-1-fenilindol, 2-(di-tert-butilfosfino)-1-fenilindol, 2-(diciclohexilfosfino)-1-(2-metoxifenil)-1H-pirrol, 2-(di-tert-butilfosfino)-1-(2-metoxifenil)-1H-pirrol y 2-(di-tert-butilfosfino)-1-fenil-1H-pirrol. Se da preferencia muy particular a trifenilfosfina, tritolilfosfina, tri-n-butilfosfina, tri-n-octilfosfina, trimetilfosfina y trietilfosfina, y también di(1-adamantil)-n-butilfosfina, 2-(diciclohexilfosfino)-1-fenil-1H-pirrol y 2-(di-tert-butilfosfino)-1-fenil-1H-pirrol.

Los ligandos de fosfina polidentados particularmente apropiados son bis(difenilfosfino)metano, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,2-dimetil-1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano, 1,2-bis(dietilfosfino)etano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 1,4-bis(difenilfosfino)butano, 2,3-bis(difenilfosfino)butano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano, 1,1'-bis-(difenilfosfanil)ferroceno y 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno.

Además, se puede hacer mención preferiblemente de carbenos de nitrógeno-heterociclo como ligandos particularmente apropiados para el catalizador para la policondensación o poli-co-condensación descrita anteriormente. A este respecto, son muy preferidos los ligandos que forman complejos solubles en agua con rutenio. Se da preferencia particular a 1-butil-3-metilimidazolin-2-ilideno, 1-etil-3-metilimidazolin-2-ilideno, 1-metilimidazolin-2-ilideno y dipropilimidazolin-2-ilideno.

Los ligandos particularmente apropiados para el catalizador en la policondensación o poli-co-condensación descrita anteriormente que se pueden mencionar también son ciclopentadienilo y sus derivados mono- a pentasustituidos con alquilo, arilo y/o hidroxilo, tales como, por ejemplo, metilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrafenilhidroxilciclopentadienilo y pentaenilciclopentadienilo. Otros ligandos particularmente apropiados son indenilo y sus derivados sustituidos como se describe para ciclopentadienilo.

Igualmente, los ligandos particularmente apropiados para el catalizador en policondensaciones o poli-co-condensaciones descritas anteriormente son cloruro, hidruro y carbonilo.

El catalizador de complejo de metal de transición en la policondensación o poli-co-condensación descrita anteriormente puede comprender dos o más ligandos diferentes o idénticos descritos anteriormente.

- 5 Los catalizadores homogéneos se pueden usar ya sea directamente en su forma activa o bien se pueden producir partiendo de complejos estándar habituales tales como, por ejemplo, $\text{Ru}(\text{p-cimeno})\text{Cl}_2)_2$, $[\text{Ru}(\text{benceno})\text{Cl}_2]_y$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_y$, donde y es en cada caso en el intervalo desde 1 a 1000, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{alil})]$, $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{acetilacetato})_3]$, $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{H}]$, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2\text{H}]$, $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{indenil})(\text{CO})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{indenil})(\text{CO})_2\text{H}]$, $[\text{Ru}(\text{indenil})(\text{CO})_2]_2$, rutenoceno, $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{COD})\text{Cl}]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{Cl})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ y $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{metilalil})_2]$, $[\text{Ru}(\text{bipiridina})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{COD})\text{Cl}]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}(\text{tetrafenilhidroxi-ciclopentadienil})(\text{CO})_2\text{H}]$, $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PEt}_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{P}(\text{n-Pr})_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{P}(\text{n-Octil})_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, KIrCl_4 , K_3IrCl_6 , $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{cicloocteno})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{eteno})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{Cp})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ir}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$, $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2]$, $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{H})]$, $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})]$, $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})]$ con la adición de los ligandos correspondientes, preferiblemente los ligandos de fosfina mono o polidentados mencionados anteriormente o los mencionados anteriormente carbenos de nitrógeno heterocíclicos, solo bajo condiciones de reacción.

Para los propósitos de la presente invención, Cp significa ciclopentadienilo y Cp* significa pentametilciclopentadienilo. COD significa cicloocta-1,5-dienilo, Et: etilo, Me: metilo, Ph: fenilo, n-Pr: n-propilo, n-Bu: n-butilo.

- 20 En una realización de la presente invención, el esqueleto sintetizado de acuerdo con policondensaciones o poli-co-condensaciones descritas anteriormente tiene un valor de hidroxilo en el intervalo desde 1 a 1,000 mg de KOH/g, preferiblemente desde 2 a 500 mg de KOH/g, más preferiblemente desde 10 a 300 mg de KOH/g. El valor de hidroxilo se puede determinar según la norma DIN 53240.

- 25 En una realización de la presente invención, el esqueleto del alcoxilato (A) sintetizado de acuerdo con policondensaciones o poli-co-condensaciones descritas anteriormente tiene un valor de amina primaria en el intervalo desde 1 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente desde 10 a 500 mg de KOH/g, más preferiblemente desde 50 a 300 mg de KOH/g. El valor de amina primaria se puede determinar según la norma ASTM D2074-07.

- 30 En una realización de la presente invención, el esqueleto del alcoxilato (A) sintetizado de acuerdo con policondensaciones o poli-co-condensaciones descritas anteriormente tiene un valor de amina secundaria en el intervalo desde 1 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente desde 10 a 500 mg de KOH/g, más preferiblemente desde 50 a 300 mg de KOH/g. El valor de amina secundaria se puede determinar según la norma ASTM D2074-07.

- 35 En una realización de la presente invención, el esqueleto del alcoxilato (A) sintetizado de acuerdo con policondensaciones o poli-co-condensaciones descritas anteriormente tiene un valor de amina terciaria en el intervalo desde 1 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente desde 5 a 200 mg de KOH/g, más preferiblemente desde 10 a 100 mg de KOH/g. El valor de amina terciaria se puede determinar según la norma ASTM D2074-07.

En una realización de la presente invención, la porción molar de átomos de N terciarios se determina por espectroscopia de ^{15}N -RMN. En los casos en que el valor de la amina terciaria y el resultado de acuerdo con la espectroscopia de ^{15}N -RMN son inconsistentes, se dará preferencia a los resultados obtenidos por espectroscopia de ^{15}N -RMN.

- 40 En una realización preferida de la presente invención, el esqueleto de polipropilenimina de polipropilenimina alcoxilada (A) se puede obtener mediante una policondensación catalítica de propandiamina y, opcionalmente, al menos una diamina adicional.

Ejemplos de propandiaminas son propano-1,2-diamina y propano-1,3-diamina y mezclas de los mismos. Particularmente preferidas son poli-transaminaciones de propano-1,3-diamina.

- 45 Opcionalmente, hasta el 40% en moles de la propandiamina se puede reemplazar por una o más diamina alifática distinta de propandiamina, en particular hasta 30% en moles.

- Ejemplos de otras diaminas alifáticas son diaminas lineales, ramificadas o cíclicas. Ejemplos especiales son etilendiamina, butilendiamina, por ejemplo, 1,4-butilendiamina o 1,2-butilendiamina, diaminopentano, por ejemplo, 1,5-diaminopentano o 1,2-diaminopentano, diaminohexano, por ejemplo, 1,6-diaminohexano o 1,2-diaminohexano o diamino-2-metilpentano, diaminohexano, por ejemplo, 1,7-diaminohexano o 1,2-diaminohexano, diaminooctano, por ejemplo, 1,8-diaminooctano o 1,2-diaminooctano, diaminononano, por ejemplo, 1,9-diaminononano o 1,2-diaminononano, diaminodecano, por ejemplo, 1,10-diaminodecano o 1,2-diaminodecano, diaminoundecano, por ejemplo, 1,11-diaminoundecano o 1,2-diaminoundecano, diaminododecano, por ejemplo, 1,12-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, en donde las respectivas α,ω -diaminas se prefieren sobre sus 1,2-isómeros, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, polieteraminas, y 3-(metilamino)propilamina. Se da preferencia a 1,2-etilendiamina y 1,4-butandiamina.

En el contexto de la presente invención, también se consideran diaminas los compuestos con 2 grupos NH_2 y un grupo amino terciario, tal como, pero sin limitarse a, N,N-bis (3-aminopropil) metilamina.

En una realización particularmente preferida, el esqueleto de polipropilenimina alcoxilada (A) se puede obtener mediante una poli-transaminación catalítica de propano-1,3-diamina, sin ninguna diamina adicional distinta a la propano-1,3-diamina.

Los catalizadores apropiados para la policondensación de propandiamina y opcionalmente al menos una diamina alifática adicional son catalizadores particularmente heterogéneos que contienen al menos uno o más metales de transición seleccionados entre Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, y Pt, preferiblemente entre Co, Ni, Ru, Cu y Pd, y en particular preferiblemente Co, Ni o Cu, así como mezclas de al menos dos de los anteriores. Los metales anteriores también se pueden denominar como metales catalíticamente activos en el contexto de la presente invención.

En una realización de la presente invención, un metal catalíticamente activo puede ser dopado con un promotor, por ejemplo, con al menos un metal diferente del metal catalíticamente activo seleccionado de Cr, Co, Mn, Mo, Ti, Sn, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, o fósforo.

Se prefiere emplear un catalizador de tipo Raney que se puede obtener activando una aleación de un metal catalíticamente activo y al menos un metal adicional, en particular aluminio. Se prefieren Raney-Níquel y Raney-Cobalto.

En una realización, se pueden aplicar catalizadores Pd soportados o Pt soportados. Los materiales de soporte preferidos son carbono, por ejemplo, como carbón vegetal, así como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2 .

Particularmente preferidos son los catalizadores que se pueden obtener por reducción de un precursor de catalizador. Un precursor puede comprender un componente catalíticamente activo, y opcionalmente al menos un componente adicional seleccionado entre promotores y materiales de soporte. El denominado componente catalíticamente activo es habitualmente un compuesto del respectivo metal catalíticamente activo, por ejemplo, un óxido o un hidróxido, tal como pero no limitado a CoO , CuO , NiO o mezclas de cualquier combinación de los mismos.

La poli-transaminación de propandiamina y, opcionalmente, de otra(s) diamina(s) se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno, por ejemplo, bajo una presión de hidrógeno desde 1 a 400 bar, preferiblemente bajo una presión de hidrógeno en el intervalo desde 1 a 200 bar e incluso más preferiblemente bajo una presión de hidrógeno en el intervalo desde 1 a 100 bar.

La poli-transaminación de propandiamina y, opcionalmente, de otra(s) diamina(s) se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo desde 50 a 200°C. Preferiblemente, la temperatura está en el intervalo desde 90 a 180°C y preferiblemente en el intervalo desde 120 a 160°C.

En una realización de la presente invención, la poli-transaminación de propandiamina y, opcionalmente, otra(s) diamina(s) se pueden llevar a cabo a una presión en el intervalo desde 1 a 400 bar, preferiblemente en el intervalo desde 1 a 200 bar e incluso más preferiblemente en el intervalo desde 1 a 100 bar.

Se obtendrá un esqueleto de alcoxilato (A). En realizaciones en las que se ha realizado una poli-transaminación de diamina(s), el respectivo esqueleto de alcoxilato (A) no lleva ningún grupo hidroxilo. Por lo tanto, su valor de hidroxilo es cero mg de KOH/g, determinado según la norma DIN 53240. En el contexto de la presente invención, el término que el respectivo esqueleto de alcoxilato (A) no lleva ningún grupo hidroxilo se refiere al esqueleto respectivo antes de la alcoxilación.

En realizaciones en las que se ha llevado a cabo una poli-transaminación de propandiamina y, opcionalmente, más diamina(s), el respectivo esqueleto de alcoxilato (A) puede tener un valor de amina primaria en el intervalo desde 10 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente desde 80 a 800 mg de KOH/g, más preferiblemente desde 100 a 500 mg de KOH/g. El valor de amina primaria se puede determinar según la norma ASTM D2074-07.

En las realizaciones en las que se ha llevado a cabo una poli-transaminación de propandiamina y, opcionalmente, más diamina(s), el respectivo esqueleto de alcoxilato (A) puede tener un valor de amina secundaria en el intervalo desde 100 a 2000 mg de KOH/g, preferiblemente desde 200 a 1500 mg de KOH/g, más preferiblemente desde 300 a 1000 g de KOH/g. El valor de amina secundaria se puede determinar según la norma ASTM D2074-07.

En las realizaciones en las que se ha llevado a cabo una poli-transaminación de propandiamina y, opcionalmente, más diamina(s), el respectivo esqueleto de alcoxilato (A) puede tener un grupo amino terciario en el intervalo desde cero a 2 % en moles, referido al número total de átomos de N en la respectiva polipropilenimina. La porción molar de átomos de N terciarios se determina por espectroscopia de ^{15}N -RMN.

En una realización preferida de la presente invención, el peso molecular promedio en número M_n del esqueleto del alcoxilato (A) está en el intervalo desde 300 a 4,000 g/mol, preferiblemente desde 400 a 2,000 g/mol, determinado por cromatografía de exclusión por tamaños.

En una realización preferida de la presente invención, la distribución de masa molar M_w/M_n del esqueleto del alcoxilato (A) está en el intervalo desde 1.2 a 20, preferiblemente desde 1.5 a 7.5.

En una realización preferida de la presente invención, la densidad de carga catiónica de un esqueleto de alcoxilato (A) está en el intervalo desde 4 a 22 meq/g de materia seca, preferiblemente en el intervalo desde 6 a 18 meq/g de materia seca, determinada a un valor de pH en el intervalo desde 3 a 4, por titulación.

La polipropilenimina alcoxilada (A) comprende cadenas laterales de alcoxi. Dichas cadenas laterales alcoxi se pueden unir al esqueleto por alcoxilación. Las cadenas laterales alcoxi se pueden unir al esqueleto haciendo reaccionar la polipropilenimina respectiva con al menos un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno, óxido de decenilo, óxido de dodecenilo o mezclas de al menos dos óxidos de alquileo de lo anterior. Se da preferencia a óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y mezclas de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Si se aplican mezclas de al menos dos óxidos de alquileo, se pueden hacer reaccionar aleatoriamente o en bloque.

La reacción del esqueleto con óxido de alquileo se puede realizar, por ejemplo, en presencia de un catalizador. Los catalizadores apropiados son, por ejemplo, ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, $AlCl_3$ o eterato de BF_3 , $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $SbCl_5 \cdot 2 H_2O$ e hidrotalcita. Los catalizadores preferidos se seleccionan entre bases fuertes tales como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, metilato de potasio ($KOCH_3$), metilato de sodio ($NaOCH_3$) y tert-butilato de potasio ($KOC(CH_3)_3$) preferiblemente desde hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

En una realización de la presente invención, la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona entre aquellas con unidades de óxido de alquileo y átomos de N en una relación molar en el intervalo desde 1:1 a 100:1, preferiblemente en el intervalo desde 2:1 a 50:1, los átomos de N resultantes de unidades de alquilenimina. Las unidades de alquilenimina son unidades de propilenimina en su mayoría, por ejemplo, al menos 60% en moles, referidas al total de unidades de alquilenimina, preferiblemente al menos 70% en moles.

En una realización de la presente invención, la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona entre aquellas con unidades de óxido de alquileo y átomos de N en una relación molar en el intervalo desde 1:1 a 100:1, preferiblemente en el intervalo desde 2:1 a 50:1, los átomos de N resultantes de unidades de propilenimina y no están presentes unidades de alquilenimina distintas de las unidades de propilenimina.

La polipropilenimina alcoxilada (A) puede estar presente en composiciones como tales o como un derivado. Los derivados apropiados se obtienen, por ejemplo, por cuaternización o sulfatación (sulfatación).

En una realización de la presente invención, la polipropilenimina alcoxilada (A) está cuaternizada, total o parcialmente, o sulfatada (sulfatada), total o parcialmente. Preferiblemente, la polipropilenimina alcoxilada (A) está cuaternizada, total o parcialmente, y sulfatada, total o parcialmente, en una extensión similar a la cuaternización. La cuaternización se puede obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar una polipropilenimina alcoxilada (A) con un agente de alquilación tal como un haluro de alquilo C_1 - C_4 , por ejemplo, con bromuro de metilo, cloruro de etilo, yoduro de metilo, bromuro de n-butilo, bromuro de isopropilo, o con un sulfato de di-alquilo C_1 - C_4 , opcionalmente en presencia de una base, especialmente con sulfato de dimetilo o con sulfato de dietilo. Las bases apropiadas son, por ejemplo, NaOH y KOH.

La cuaternización y sulfatación combinadas se pueden conseguir, por ejemplo, haciendo reaccionar primero una polipropilenimina alcoxilada (A) con un sulfato de di-alquilo C_1 - C_4 en presencia de una base, acidificando luego la mezcla de reacción obtenida de la cuaternización, por ejemplo, con un ácido carboxílico, tal como ácido láctico, o con un ácido mineral tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. En otra realización, se puede hacer reaccionar una polipropilenimina alcoxilada (A) cuaternizada con un reactivo de sulfatación tal como, pero sin limitarse a, ácido sulfúrico (preferiblemente del 75 al 100% de potencia, más preferiblemente del 85 al 98% de potencia), óleum, SO_3 , ácido clorosulfúrico, cloruro de sulfurilo, ácido amidosulfúrico y similares. Si se selecciona cloruro de sulfurilo como agente de sulfatación, el cloruro se puede eliminar mediante tratamiento acuoso después de la sulfatación.

En una realización de la presente invención, las polipropileniminas alcoxiladas (A) son un componente de una composición para el cuidado de la colada que comprende adicionalmente al menos un surfactante aniónico (B) y al menos un formador (C).

Ejemplos de surfactantes aniónicos (B) apropiados son sales de metal alcalino y amonio de sulfatos de alquilo C_8 - C_{12} , de éter sulfatos de alcohol graso C_{12} - C_{18} , de poliéter sulfatos de alcohol graso C_{12} - C_{18} , de semi ésteres de alquilo C_4 - C_{12} fenoles etoxilados (etoxilación: 3 a 50 moles de óxido de etileno/mol), de ácidos alquilo C_{12} - C_{18} -sulfónicos, de ésteres alquílicos de ácido graso sulfo C_{12} - C_{18} , por ejemplo, de ésteres de metil ácidos grasos sulfo C_{12} - C_{18} , de alquilarilsulfónicos C_{10} - C_{18} , preferiblemente de ácidos n- C_{10} - C_{18} -alquilbencenosulfónicos, de alcoxi carboxilatos de alquilo C_{10} - C_{18} y de jabones tales como por ejemplo, ácidos carboxílicos C_8 - C_{24} . Se da preferencia a las sales de metales alcalinos de los compuestos anteriormente mencionados, en particular preferiblemente las sales de sodio.

En una realización de la presente invención, los surfactantes aniónicos (B) se seleccionan entre los ácidos n-C₁₀-C₁₈-alquilbencenosulfónicos y los poliéter-sulfatos de alcoholes grasos, que, en el contexto de la presente invención, son en particular el ácido sulfúrico semi ésteres de alcoholes C₁₂-C₁₈ etoxilados (etoxilación: 1 a 50 moles de óxido de etileno/mol), preferiblemente de alcoholes n-C₁₂-C₁₈.

- 5 Ejemplos de formadores (C) son agentes formadores de complejos, de ahora en adelante también denominados agentes formadores de complejos (C), compuestos de intercambio iónico, y agentes precipitantes (C). Ejemplos de formadores (C) son citrato, fosfatos, silicatos, carbonatos, fosfonatos, amino carboxilatos y policarboxilatos.

- 10 Ejemplos de agentes formadores de complejos (C) ("secuestrantes") se seleccionan de agentes formadores de complejos tales como, pero sin limitarse a citrato, fosfatos, fosfonatos, silicatos y derivados de etilendiamina seleccionados entre tetraacetato de etilendiamina, pentaacetato de dietilpentamina, diacetato de metilglicina y diacetato de glutamina. Los agentes formadores de complejos (C) se describirán más detalladamente a continuación.

Ejemplos de agentes precipitantes (C) son carbonato de sodio y carbonato de potasio.

- 15 En una realización de la presente invención, el uso de acuerdo con la invención comprende el uso de alcoxilato (A) junto con al menos una enzima (D). Las enzimas útiles son, por ejemplo, una o más lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, hemicelulasas, fosfolipasas, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidasas, y combinaciones de al menos dos de los tipos anteriores de los anteriores.

- 20 El uso de acuerdo con la invención se puede tratar con cualquier tipo de colada, y con cualquier tipo de fibras. Las fibras pueden ser de origen natural o sintético, o pueden ser mezclas de fibras naturales de fibras naturales y sintéticas. Ejemplos de fibras de origen natural son el algodón y la lana. Ejemplos de fibras de origen sintético son fibras de poliuretano tales como Spandex® o Lycra®, fibras de poliéster o fibras de poliamida. Las fibras pueden ser fibras individuales o partes de textiles tales como géneros de punto, tejidos, o telas no tejidas.

- 25 El uso de acuerdo con la invención se puede realizar aplicando alcoxilato (A) como un líquido, por ejemplo, como una solución o gel, como una espuma o como un sólido a las fibras. Se prefiere usar alcoxilato (A) en un licor de lavado. Antes de la aplicación, se puede almacenar en una formulación que puede ser sólida o líquida, siendo preferida la líquida.

- 30 Preferiblemente, el uso de acuerdo con la invención se puede realizar para la limpieza, por ejemplo, para la limpieza, desengrasado o similares de la colada. La suciedad o mugre que se va a eliminar pueden ser proteínas, grasas, mantecas, aceites, sebo, suciedad no polar como hollín y subproductos de combustión incompleta de hidrocarburos, manchas de partículas tales como pigmentos y arcillas o mezclas de al menos dos de los anteriores. Particularmente preferido es el uso de acuerdo con la invención para la eliminación de la grasa (desengrasado) y la eliminación de la suciedad de arcilla/antisedimento.

Se prefiere usar alcoxilato (A) a una temperatura en el intervalo desde 15 a 90°C, preferiblemente en el intervalo desde 20 a 60 ° C.

- 35 El uso de acuerdo con la invención se puede realizar manualmente, pero se prefiere aplicar alcoxilato (A) mecánicamente, por ejemplo, en una lavadora.

- 40 Un aspecto adicional de la presente invención son las composiciones detergentes, en el contexto de la presente invención, que también se denominan composiciones de acuerdo con la invención. Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser composiciones líquidas, en gel o sólidas, realizaciones sólidas que abarcan, por ejemplo, polvos y comprimidos. Las composiciones líquidas se pueden empaquetar como dosis unitarias.

Las composiciones de acuerdo con la invención comprenden

(A) al menos una polipropilenimina alcoxilada seleccionada entre aquellas con un esqueleto de polipropilenimina con un peso molecular M_n en el intervalo desde 300 a 4,000 g/mol,

(B) al menos un surfactante aniónico,

- 45 (C) al menos un formador, seleccionado entre citrato, fosfatos, silicatos, carbonatos, fosfonatos, amino carboxilatos y policarboxilatos.

La polipropilenimina alcoxilada (A) y los surfactantes aniónicos (B) se han definido anteriormente.

- 50 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender al menos un formador (C). En el contexto de la presente invención, no se hará ninguna distinción entre formadores y tales componentes denominados en otra parte "coformadores". Ejemplos de formadores (C) son agentes formadores de complejos, de ahora en adelante también denominados agentes formadores de complejos (C), compuestos de intercambio iónico, y agentes precipitantes (C).

Los formadores se seleccionan entre citrato, fosfatos, silicatos, carbonatos, fosfonatos, amino carboxilatos y policarboxilatos.

En el contexto de la presente invención, el término citrato incluye las sales de metales mono y dialcalinos y en particular la sal mono- y preferiblemente la sal trisódica de ácido cítrico, las sales de amonio o de amonio sustituido del ácido cítrico, así como el ácido cítrico. El citrato se puede usar como el compuesto anhidro o como el hidrato, por ejemplo, como dihidrato de citrato de sodio. Las cantidades de citrato se calculan haciendo referencia al citrato trisódico anhidro.

El término fosfato incluye metafosfato de sodio, ortofosfato de sodio, hidrogenofosfato de sodio, pirofosfato de sodio y polifosfatos tales como tripolifosfato de sodio. Preferiblemente, sin embargo, la composición de acuerdo con la invención está libre de fosfatos y polifosfatos, estando subsumidos los fosfatos de hidrógeno, por ejemplo, libres de fosfato trisódico, tripolifosfato pentasódico y metafosfato hexasódico ("libre de fosfato"). En relación con fosfatos y polifosfatos, debe entenderse que "libre de" en el contexto de la presente invención significa que el contenido de fosfato y polifosfato es en total en el intervalo desde 10 ppm a 0.2% en peso de la composición respectiva, determinada por gravimetría.

El término carbonatos incluye carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de hidrógeno de metales alcalinos, siendo preferidas las sales de sodio. Se prefiere particularmente Na_2CO_3 .

Ejemplos de fosfonatos son hidroxialcanofosfonatos y aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia como formador. Se utiliza preferiblemente como sal sódica, siendo la sal disódica neutra y siendo la sal tetrasódica alcalina (pH 9). Los aminoalcanofosfonatos apropiados son preferiblemente etilendiaminotetrametilfosfonato (EDTMP), dietilentriaminopentametilfosfonato (DTPMP), y también sus homólogos superiores. Se utilizan preferiblemente en forma de sales de sodio que reaccionan de forma neutra, por ejemplo, como sal hexasódica de EDTMP o como sales de hepta y octasódicas de DTPMP.

Ejemplos de amino carboxilatos y policarboxilatos son nitrilotriacetatos, tetraacetato de etilendiamina, pentaacetato de dietilentriamina, hexaacetato de trietilentetramina, ácido propilendiamina tetraacético, etanoldiglicinas, diacetato de metilglicina y diacetato de glutamina. El término amino carboxilatos y policarboxilatos también incluyen sus respectivas sales de amonio no sustituidas o sustituidas y las sales de metales alcalinos tales como las sales de sodio, en particular del compuesto respectivo totalmente neutralizado.

Los silicatos en el contexto de la presente invención incluyen en particular disilicato de sodio y metasilicato de sodio, aluminosilicatos tales como, por ejemplo, zeolitas y silicatos laminares, en particular los de la fórmula $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o más formadores seleccionados de materiales que no se han mencionado anteriormente. Ejemplos de formadores son ácido α -hidroxipropiónico y almidón oxidado.

En una realización de la presente invención, el formador (C) se selecciona entre los policarboxilatos. El término "policarboxilatos" incluye policarboxilatos no poliméricos tales como ácido succínico, disuccinatos de alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{16}$, disuccinatos de alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{16}$, ácido de etilendiamina N,N'-disuccínico, diacetato de ácido tartárico, malonatos de metal alcalino, monoacetato de ácido tartárico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico y ácido ciclopentanotetracarboxílico.

Los policarboxilatos oligoméricos o poliméricos son, por ejemplo, ácido poliaspártico o en particular sales de metales alcalinos de homopolímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico.

Comonómeros apropiados son ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero apropiado es en particular ácido poliacrílico, que preferiblemente tiene un peso molecular promedio M_w en el intervalo desde 2000 a 40 000 g/mol, preferiblemente 2000 a 10 000 g/mol, en particular 3000 a 8000 g/mol. También son apropiados los policarboxilatos copoliméricos, en particular los de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

También es posible utilizar copolímeros de al menos un monómero del grupo que consiste en ácidos mono $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ o $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados o anhídridos de los mismos, tales como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, con al menos un monómero modificado hidrofílicamente o hidrófobamente como se indica a continuación.

Los monómeros hidrófobos apropiados son, por ejemplo, isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno, olefinas con 10 o más átomos de carbono o mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno,

C₂₂- α -olefina, una mezcla de C₂₀-C₂₄- α -olefinas y poliisobuteno que tiene un promedio de 12 a 100 átomos de carbono por molécula.

Los monómeros hidrófilos apropiados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, y también monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alquileo. A título de ejemplo, se pueden citar: alcohol alílico, isoprenol, metoxipoli(etilenglicol (met)acrilato, metoxipoli(propilenglicol (met)acrilato, metoxipoli(butilenglicol (met)acrilato, metoxipoli(óxido de propileno-óxido de coetileno) (met)acrilato, etoxipoli(etilenglicol (met)acrilato, etoxipoli(propilenglicol (met)acrilato, etoxipoli(butilenglicol (met)acrilato y etoxipoli(óxido de propileno-óxido de coetileno) (met)acrilato. Los polialquilenglicoles en este documento pueden comprender de 3 a 50, en particular de 5 a 40 y especialmente de 10 a 30 unidades de óxido de alquileo por molécula.

Los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico particularmente preferidos en este documento son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidrox-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirensulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales de dichos ácidos, tales como sales de sodio, potasio o amonio de los mismos.

Los monómeros particularmente preferidos que contienen grupos fosfonatos son el ácido vinilfosfónico y sus sales.

Además, los polímeros anfóteros también se pueden usar como formadores.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender, por ejemplo, en el intervalo desde en total 0.1 a 70% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso, preferiblemente hasta 20% en peso de formador(es) (C), especialmente en el caso de formulaciones sólidas. Las formulaciones líquidas de acuerdo con la invención comprenden preferiblemente en el intervalo desde 0.1 a 8% en peso del formador(C).

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más portadores alcalinos. Los portadores alcalinos aseguran, por ejemplo, un pH de al menos 9 si se desea un pH alcalino. Son idóneos, por ejemplo, los carbonatos de metales alcalinos, los hidrogenocarbonatos de metales alcalinos y los metasilicatos de metales alcalinos mencionados anteriormente, y adicionalmente los hidróxidos de metales alcalinos. Un metal alcalino preferido es en cada caso potasio, dando preferencia particular al sodio.

Ejemplos de enzimas útiles (D) son una o más lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, hemicelulasas, fosfolipasas, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidasas, y combinaciones de al menos dos de los tipos anteriores de los anteriores.

La enzima (D) se puede incorporar a niveles suficientes para proporcionar una cantidad eficaz para la limpieza. La cantidad preferida está en el intervalo desde 0.001% a 5% de enzima activa en peso en la composición detergente de acuerdo con la invención. Junto con enzimas también se pueden usar sistemas estabilizantes de enzimas tales como, por ejemplo, iones de calcio, ácido bórico, ácido borónico, propilenglicol y ácidos carboxílicos de cadena corta. En el contexto de la presente invención, los ácidos carboxílicos de cadena corta se seleccionan de ácidos monocarboxílicos con 1 a 3 átomos de carbono por molécula y de ácidos dicarboxílicos con 2 a 6 átomos de carbono por molécula. Ejemplos preferidos son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido succínico, HOOC(CH₂)₃COOH, ácido adípico y mezclas de al menos dos de los anteriores, así como las respectivas sales de sodio y potasio.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más agentes blanqueadores (E) (blanqueantes).

Los blanqueadores preferidos (E) se seleccionan de perborato de sodio, anhidro o, por ejemplo, como el monohidrato o como el tetrahidrato o el denominado dihidrato, percarbonato de sodio, anhidro o, por ejemplo, como el monohidrato, y persulfato de sodio, donde el término "persulfato" incluye en cada caso la sal del perácido H₂SO₅ y también el peroxodisulfato.

A este respecto, las sales de metales alcalinos pueden ser también en cada caso hidrógeno carbonato de metal alcalino, perborato de hidrógeno de metal alcalino y persulfato de hidrógeno de metal alcalino. Sin embargo, en cada caso se prefieren las sales de metales alcalinos.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo se pueden seleccionar de catalizadores de blanqueo basados en oxaziridinio, sales de metal de transición que impulsan el blanqueo o complejos de metal de transición tales como, por ejemplo, complejos de sales de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno o complejos de carbonilo. También se pueden usar como catalizadores de blanqueo complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípede que contienen nitrógeno y también complejos de cobalto, hierro, cobre y rutenio-amina.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más activadores de blanqueo, por ejemplo, tetraacetil etilendiamina, tetraacetilmetilendiamina, tetraacetilglicolurilo, tetraacetilhexilendiamina, fenolsulfonatos acilados tales como por ejemplo, n-nonanoil o isononanoiloxibencenosulfonatos, sales de N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA), sales de acetonitrilo de trimetilamonio, N-acilimidazoles tales como, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o nitrilo quats (sales de trimetilamonio acetonitrilo).

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más inhibidores de la corrosión. En el presente caso, debe entenderse que incluye aquellos compuestos que inhiben la corrosión del metal. Ejemplos de inhibidores de corrosión apropiados son los triazoles, en particular los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles, también los derivados del fenol tales como, por ejemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucinol o pirogalol.

En una realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención comprenden en total en el intervalo desde 0.1 a 1.5% en peso de inhibidor de la corrosión.

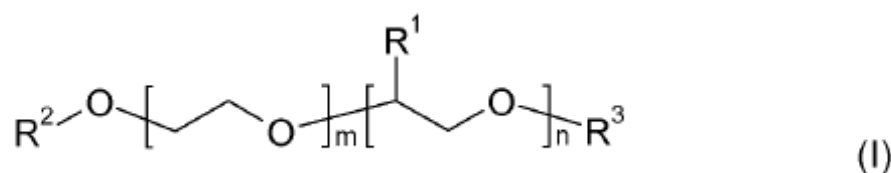
Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más formadores, por ejemplo, sulfato de sodio.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender al menos un surfactante adicional, seleccionado entre surfactantes no iónicos y surfactantes anfóteros.

Surfactantes no iónicos

Ejemplos de surfactantes son en particular surfactantes no iónicos. Los surfactantes no iónicos preferidos son alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados, copolímeros di y multibloque de óxido de etileno y óxido de propileno y productos de reacción de sorbitán con óxido de etileno u óxido de propileno, además alquilfenol etoxilatos, alquilglicósidos, polihidroxiamidas de ácidos grasos (glucamidas) y los llamados óxidos de amina.

Ejemplos preferidos de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son, por ejemplo, compuestos de la fórmula general (I)



en la que las variables se definen de la siguiente manera:

R^1 se selecciona de alquilo C_1 - C_{10} lineal, preferiblemente etilo y en particular preferiblemente metilo,

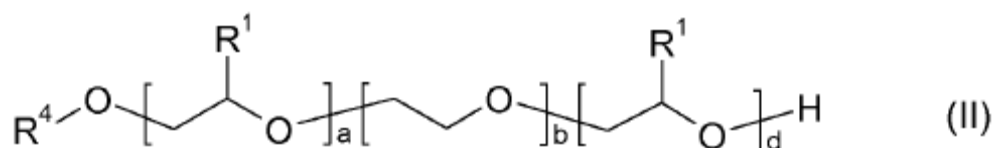
R^2 se selecciona entre alquilo C_8 - C_{22} , por ejemplo, n- C_8H_{17} , n- $C_{10}H_{21}$, n- $C_{12}H_{25}$, n- $C_{14}H_{29}$, n- $C_{16}H_{33}$ o n- $C_{18}H_{37}$,

R^3 se selecciona de alquilo C_1 - C_{10} , metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo o isodecilo,

m y n están en el intervalo desde cero a 300, donde la suma de n y m es al menos uno. Preferiblemente, m está en el intervalo desde 1 a 100 y n está en el intervalo desde 0 a 30.

En este documento, los compuestos de la fórmula general (I) pueden ser copolímeros de bloques o copolímeros aleatorios, se da preferencia a los copolímeros de bloques.

Otros ejemplos preferidos de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son, por ejemplo, compuestos de la fórmula general (II)



en la que las variables se definen de la siguiente manera:

R¹ es idéntico o diferente y se selecciona de alquilo C₁-C₄ lineal, preferiblemente idéntico en cada caso y etilo y en particular preferiblemente metilo,

R⁴ se selecciona entre alquilo C₆-C₂₀, en particular n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃, n-C₁₈H₃₇,

a es un número en el intervalo desde cero a 6, preferiblemente de 1 a 6,

5 b es un número en el intervalo desde cero a 20, preferiblemente de 4 a 20,

d es un número en el intervalo desde 4 a 25.

Preferiblemente, al menos uno de a y b es mayor que cero.

En este documento, los compuestos de la fórmula general (II) pueden ser copolímeros de bloques o copolímeros aleatorios, siendo preferido los copolímeros de bloques.

10 Otros surfactantes no iónicos apropiados se seleccionan de copolímeros di- y multibloque, compuestos de óxido de etileno y óxido de propileno. Otros surfactantes no iónicos apropiados se seleccionan de ésteres de sorbitán etoxilados o propoxilados. También son apropiados los óxidos de amina tales como óxido de lauril dimetilamina ("óxido de lauramina") o alquilfenol etoxilatos o alquil poliglicósidos o polihidroxiamidas de ácido graso (glucamidas).
15 En EP-A 0 851 023 y en DE-A 198 19 187 se puede encontrar una descripción general de otros surfactantes no iónicos apropiados.

También pueden estar presentes mezclas de dos o más surfactantes no iónicos diferentes. Ejemplos de surfactantes anfóteros son alquilbentaínas C₁₂-C₁₈ y sulfobetáínas.

20 Otros ingredientes opcionales pueden ser, pero no se limitan a, modificadores de viscosidad, surfactantes catiónicos, agentes de refuerzo de espuma o reductores de espuma, perfumes, colorantes, abrillantadores ópticos, agentes inhibidores de transferencia de colorantes y conservantes.

25 Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para fabricar una composición detergente de acuerdo con la presente invención, en lo sucesivo también denominado proceso de acuerdo con la invención. Con el fin de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, los componentes (A), (B) y (C) como se definen anteriormente y, opcionalmente, otros componentes que se mezclan juntos en presencia de agua. El orden de adición de los diversos ingredientes no es crítico, pero se prefiere adicionar primero el(los) detergente(s) y adicionar la o las enzimas, si se desea, como último componente. La mezcla se puede conseguir, por ejemplo, mediante agitación o mezclando. Dicha agitación o mezcla se puede realizar hasta que se ha formado una solución transparente o una dispersión de aspecto homogéneo.

30 Si se desean composiciones detergentes sólidas, entonces el agua puede ser eliminada, total o parcialmente, por ejemplo, mediante secado por pulverización, por ejemplo, con la ayuda de una boquilla pulverizadora.

En el contexto de la presente invención, se describe también un procedimiento para la fabricación de alcoxilada (A), de ahora en adelante también denominado síntesis. En una realización, la síntesis comprende las siguientes etapas:

(a) hacer reaccionar propandiamina y opcionalmente al menos una diamina alifática adicional en presencia de un catalizador bajo formación de una polipropilenimina que está libre de grupos hidroxilo,

35 (b) hacer reaccionar la polipropilenimina obtenida de acuerdo con la etapa (a) con al menos un óxido de alquileo.

Las etapas anteriores también se denominan como etapa (a) o etapa (a) de síntesis y como etapa (b) o etapa (b) de la síntesis, respectivamente.

40 En una realización preferida de la presente invención, la etapa (a) de la síntesis se puede realizar mediante una policondensación de propandiamina y, opcionalmente, al menos una diamina adicional en presencia de un catalizador.

Ejemplos de propandiaminas son propano-1,2-diamina y propano-1,3-diamina y mezclas de los mismos. Son particularmente preferidas las policondensaciones de propano-1,3-diamina.

Opcionalmente, hasta el 40% en moles de la propandiamina se puede reemplazar por una o más diamina alifática distinta a la propandiamina, en particular hasta 30% en moles.

45 Ejemplos de otras diaminas alifáticas son diaminas alifáticas lineales, ramificadas o cicloalifáticas. Ejemplos especiales son etilendiamina, butilendiamina, por ejemplo, 1,4-butilendiamina o 1,2-butilendiamina, diaminopentano, por ejemplo, 1,5-diaminopentano o 1,2-diaminopentano, 1,5-diamino-2-metilpentano, diaminoheptano, por ejemplo, 1,6-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminoheptano, por ejemplo, 1,7-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminoheptano, por ejemplo, 1,8-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminoheptano, por ejemplo, 1,9-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminoheptano, por ejemplo, 1,10-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano,
50 diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminoheptano, por ejemplo, 1,10-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano,

diaminoundecano, por ejemplo, 1,11-diaminoundecano o 1,2-diaminoundecano, diaminododecano, por ejemplo, 1,12-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, en donde las respectivas α,ω -diaminas se prefieren sobre sus 1,2-isómeros, 2,2-dimetilpropano- 1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, y 3-(metilamino)propilamina. Se da preferencia a la 1,2-etilendiamina y a la 1,4-butandiamina.

- 5 En el contexto de la presente invención, también se están considerando como diaminas los compuestos con 2 grupos NH_2 y un grupo amino terciario, tal como, pero sin limitarse a, N,N-bis (3-aminopropil) metilamina.

En una realización particularmente preferida, el esqueleto de (A) alcoxilada se puede obtener mediante una policondensación de propano-1,3-diamina, sin más diamina que la propano-1,3-diamina, en presencia de un catalizador.

- 10 Los catalizadores apropiados para la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención son particularmente catalizadores heterogéneos que contienen al menos uno o más metales de transición seleccionados entre Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, y Pt, preferiblemente entre Co, Ni, Ru, Cu y Pd, y en particular preferiblemente Co, Ni o Cu, así como mezclas de al menos dos de los anteriores. Los metales anteriores también se pueden denominar metales catalíticamente activos en el contexto de la presente invención.

- 15 En una realización de la presente invención, un metal catalíticamente activo puede ser dopado con un promotor, por ejemplo, con al menos un metal diferente del metal catalíticamente activo seleccionado de Cr, Co, Mn, Mo, Ti, Sn, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, o fósforo.

- 20 Se prefiere emplear un catalizador de tipo Raney que se puede obtener activando una aleación de un metal catalíticamente activo y al menos un metal adicional, en particular aluminio. Se prefieren Raney-Níquel y Raney-Cobalto.

En una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden aplicar catalizadores Pt soportados o Pt soportados. Los materiales de soporte preferidos son carbono, por ejemplo, como carbón vegetal, así como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2 .

- 25 Particularmente preferidos son los catalizadores que se pueden obtener por reducción de un precursor de catalizador. Un precursor puede comprender un componente catalíticamente activo, y opcionalmente al menos un componente adicional seleccionado entre promotores y materiales de soporte. El denominado componente catalíticamente activo es habitualmente un compuesto del respectivo metal catalíticamente activo, por ejemplo, un óxido o un hidróxido, tal como-pero no limitado a- CoO , CuO , NiO o mezclas de cualquier combinación de los mismos.

- 30 La etapa (a) de la síntesis se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno, por ejemplo, bajo una presión de hidrógeno de 1 a 400 bar, preferiblemente bajo una presión de hidrógeno en el intervalo desde 1 a 200 bar e incluso más preferiblemente bajo una presión de hidrógeno en el intervalo desde 1 a 100 bar.

- 35 La etapa (a) de la síntesis se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo desde 50 a 200°C . Preferiblemente, la temperatura está en el intervalo desde 90 a 180°C y preferiblemente en el intervalo desde 120 a 160°C .

En una realización de la presente invención, la etapa (a) de la síntesis se puede llevar a cabo a una presión en el intervalo desde 1 a 400 bar, preferiblemente en el intervalo desde 1 a 200 bar e incluso más preferiblemente en el intervalo desde 1 a 100 bar.

Durante la etapa (a) de la síntesis, se prefiere eliminar el amoníaco evolucionado.

- 40 La etapa (b) de la síntesis comprende hacer reaccionar la polipropilenimina obtenida en la etapa (a) con al menos un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, pentilenóxido, óxido de decenilo, óxido de dodecenilo o mezclas de al menos dos óxidos de alquileo de los anteriores. Se da preferencia al óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y mezclas de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Si se aplican mezclas de al menos dos óxidos de alquileo, se pueden hacer reaccionar aleatoriamente o en bloque.

- 45 La etapa (b) de la síntesis se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Los catalizadores apropiados se seleccionan, por ejemplo, entre bases fuertes tales como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, alcóxidos de sodio o potasio tales como metilato de potasio (KOCH_3), tert-butóxido de potasio, etóxido de sodio y metilato de sodio (NaOCH_3), preferiblemente de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. Ejemplos adicionales de catalizadores son hidruros de metales alcalinos e hidruros de metales alcalinotérreos tales como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinos y los alcóxidos de metales alcalinos, dando preferencia particular al hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. Las cantidades de uso típicas para la base son desde 0.05 a 10% en peso, en particular desde 0.5 a 2% en peso, basado en la cantidad total de polipropilenimina y óxido de alquileo.
- 50

En una realización de la presente invención, la etapa (b) de la síntesis se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo desde 90 a 240°C, preferiblemente desde 120 a 180°C, en un recipiente cerrado.

En una realización de la presente invención, la etapa (b) de la síntesis se lleva a cabo a una presión en el intervalo desde 1 a 10 bar, preferiblemente de 1 a 8 bar.

5 En una realización de la presente invención, se introduce(n) óxido(s) de alquileo a polipropilenimina desde la etapa (a) y opcionalmente al catalizador bajo la presión de vapor del óxido de alquileo o de la mezcla respectiva de óxidos de alquileo a la temperatura de reacción seleccionada. El (los) óxido(s) de alquileo se puede(n) introducir en forma pura o, como alternativa, se pueden diluir hasta 30 a 60% en volumen con un gas inerte tal como un gas raro o nitrógeno. Esta medida proporciona una seguridad adicional frente a la poliadición de tipo explosión del óxido de alquileo.

10 En el caso de que se estén introduciendo varios óxidos de alquileo, se formarán cadenas de poliéter en las que las diferentes unidades de óxido de alquileo se distribuyen virtualmente aleatoriamente. Pueden surgir variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter debido a velocidades de reacción diferentes de los óxidos de alquileo. Las variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter pueden lograrse arbitrariamente introduciendo continuamente también una mezcla de óxido de alquileo de composición controlada por programa. En caso de que posteriormente se hagan reaccionar diferentes óxidos de alquileo, se obtienen entonces cadenas de poliéter con una distribución de tipo bloque de las unidades de óxido de alquileo.

15 En una realización preferida de la presente invención, la etapa (b) puede consistir en dos o más subetapas, de las cuales la primera subetapa consiste en realizar inicialmente solamente una alcoxilación incipiente de la polipropilenimina resultante de la etapa (a). En la alcoxilación incipiente, la polipropilenimina resultante de la etapa (a) se hace reaccionar con una porción de la cantidad total de óxido de alquileo usada que corresponde a 1 mol de óxido de alquileo por mol de la unidad estructural NH. La alcoxilación incipiente se realiza generalmente en ausencia de un catalizador, preferiblemente en una solución acuosa.

20 En una realización de la presente invención, la alcoxilación incipiente se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción de 70 a 200°C, preferiblemente desde 80 a 160°C.

En una realización de la presente invención, la alcoxilación incipiente puede ser afectada a una presión de hasta 10 bar, preferiblemente hasta 8 bar.

25 En una segunda subetapa y opcionalmente, en las posteriores subetapas, la alcoxilación adicional se efectúa después mediante reacción posterior con óxido de alquileo. La alcoxilación adicional se realiza por lo general en presencia de un catalizador.

30 La segunda subetapa y las subetapas posteriores opcionales se pueden realizar cada una a granel, realización (i), o en un solvente orgánico, realización (ii). En la realización (i), el agua se puede separar de la solución acuosa de la polipropilenimina incipientemente alcoxilada obtenida en la primera subetapa. Tal eliminación de agua se puede hacer calentando a una temperatura en el intervalo desde 80 a 150°C bajo una presión reducida en el intervalo desde 0.01 a 0.5 bar y separando por destilación el agua.

35 En una realización de la presente invención, la reacción posterior con óxido(s) de alquileo se efectúa por lo general a una temperatura de reacción en el intervalo desde 70 a 200°C y preferiblemente desde 100 a 180°C.

En una realización de la presente invención, la reacción posterior con óxido(s) de alquileo se efectúa por lo general a una presión de hasta 10 bar y en particular hasta 8 bar.

40 En una realización de la presente invención, el tiempo de reacción de la reacción posterior con óxido(s) de alquileo está generalmente en el intervalo desde 0.5 a 12 horas.

Ejemplos de solventes orgánicos apropiados para la realización (ii) son solventes orgánicos apróticos no polares y polares. Ejemplos de solventes apróticos no polares particularmente apropiados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como hexano, ciclohexano, tolueno y xileno. Ejemplos de solventes apróticos polares particularmente apropiados son éteres, en particular éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano, además N, N-dialquilamidas tales como dimetilformamida y dimetilacetamida, y N-alquilactamas tales como N-metilpirrolidona. También es posible utilizar mezclas de al menos dos de los solventes orgánicos anteriores. Los solventes orgánicos preferidos son xileno y tolueno. En la realización (ii), la solución obtenida en la primera etapa, antes o después de la adición de catalizador y solvente, se deshidrata, efectuándose ventajosamente dicha eliminación de agua retirando el agua a una temperatura en el intervalo desde 120 a 180°C, preferiblemente soportado por una corriente de nitrógeno. La reacción posterior con el óxido de alquileo se puede efectuar como en la realización (i). En la realización (i), el copolímero de injerto de acuerdo con la invención se obtiene directamente en sustancia y se puede disolver en agua, si se desea. En la realización (ii), el solvente orgánico se retira por lo general y se reemplaza por agua. Los copolímeros de injerto de acuerdo con la invención se pueden aislar

45

50

55

alternativamente a granel.

Después de realizar la etapa (b) de la síntesis, se obtiene el alcoxilato (A).

La síntesis puede comprender una o más etapas de tratamiento tales como alcoxilato de purificación (A).

En otra realización, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

- 5 (a') que proporciona una polipropilenimina con un esqueleto de polipropilenimina lineal que está libre de grupos hidroxilo,
- (b') hacer reaccionar la polipropilenimina de acuerdo con la etapa (a') con al menos un óxido de alquileo. Las polipropileniminas con un esqueleto de polipropilenimina lineal que está libre de grupos hidroxilo se han descrito anteriormente.
- 10 La etapa (b') del procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar análogamente a la etapa (b) de la síntesis.
- Las polipropileniminas alcoxiladas (A) son particularmente útiles como ingrediente para las composiciones de acuerdo con la invención.
- Si se desea, es posible cuaternizar alcoxilatos (A) o sulfatarlos. En particular, es posible cuaternizarlos y sulfatarlos.
- 15 La cuaternización se puede realizar, por ejemplo, haciendo reaccionar un alcoxilato (A) con un agente de alquilación tal como un haluro de alquilo C₁-C₄, por ejemplo, con bromuro de metilo, cloruro de etilo, yoduro de metilo, bromuro de n-butilo, bromuro de isopropilo o con un sulfato de di-alquilo C₁-C₄, opcionalmente en presencia de una base, especialmente con sulfato de dimetilo o con sulfato de dietilo. Las bases apropiadas son, por ejemplo, NaOH y KOH.
- 20 La temperatura de cuaternización se puede seleccionar en el intervalo desde 50 a 100°C, preferiblemente en el intervalo desde 60 a 80°C. En la mayoría de los casos, el reactivo de alquilación reacciona cuantitativamente, pero se puede aplicar un exceso si se desea una cuaternización completa.
- Se puede conseguir una cuaternización y sulfatación combinadas, por ejemplo, haciendo reaccionar primero una polipropilenimina alcoxilada (A) con un sulfato de di-alquilo C₁-C₄ en presencia de una base, acidificando luego la mezcla de reacción obtenida de la cuaternización, por ejemplo, con un ácido carboxílico, tal como ácido láctico, o
- 25 con un ácido mineral tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. En otra realización, se puede hacer reaccionar una polipropilenimina alcoxilada (A) cuaternizada con un reactivo de sulfatación tal como, pero sin limitarse a, ácido sulfúrico (preferiblemente del 75 al 100% de potencia, más preferiblemente del 85 al 98% de potencia), óleum, SO₃, ácido clorosulfúrico, cloruro de sulfurilo, ácido amidosulfúrico y similares. Si se selecciona cloruro de sulfurilo como agente de sulfatación, el cloruro se puede eliminar mediante tratamiento acuoso después
- 30 de la sulfatación.
- El agente de sulfatación se usa preferiblemente en cantidades equimolares o en exceso, por ejemplo, 1 a 1.5 moles por mol de grupo OH del copolímero de injerto de acuerdo con la invención, cuaternizado o no. Las temperaturas apropiadas para la sulfatación están en el intervalo desde cero a 100°C, preferiblemente desde 5 a 50°C.
- La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de trabajo.
- 35 Observaciones generales: los porcentajes son % en peso, a menos que se indique expresamente lo contrario.
- Los valores de amina se determinaron según la norma ASTM D2074-07.
- Principios de la prueba de la prueba de placa limpia: Ch. Nitsch et al. SÖFW Journal, 128, p. 23 ff. 2002.
- EO: unidad de óxido de etileno, PO: unidad de óxido de propileno
- El valor de amina se determinó según la norma DIN 53176.
- 40 La densidad de carga de polipropileniminas alcoxiladas (A) siempre se determinó de la siguiente manera (véase también: Horn, Prog. Colloid & Polym. Sci. 1978, 65, 251):
- Se disolvió 1 g de la polipropilenimina alcoxilada (A) en cuestión en 100 ml de agua desmineralizada. Se utilizaron una solución reguladora y HCl acuoso para establecer un pH de 4.0, determinado potenciométricamente. Se
- 45 adicionaron tres ml de una solución acuosa de azul de toluidina (50 mg/l de agua) y se tituló una solución de N/400-KPVS (sulfato de polivinilo potásico (Wako) con una concentración de 0.0004 meq/ml hasta que el color cambió de azul a rosa. La densidad de carga se calculó de la siguiente manera:

$$LA = 0.4 \cdot KV$$

LA: Densidad de carga de la polipropilenimina modificada (A) en cuestión, meq/g (miliequivalente/g)

KV: Consumo de la solución de N/400-KPVS [ml]

I. Síntesis de polipropilenimininas alcoxiladas (A)

I.1 Etapa (a): Síntesis de polipropilenimininas lineales

I.1.1 Síntesis de polipropilenimina lineal L-PPI.1

- 5 Se cargó un recipiente de acero de 300 ml conectado a un reactor tubular con un diámetro interior de 27 mm con 200 ml de 1,3-propilendiamina ("1,3-PDA"). A partir de ahí, el 1,3-PDA se bombeó continuamente desde el fondo del recipiente junto con 50 NI/h de una corriente de hidrógeno sobre un catalizador Ni/Co de lecho fijo soportado sobre comprimidos de ZrO_2 (3.3 cm) que fueron situados en el reactor tubular. La temperatura de reacción fue de 160°C. En la parte superior del reactor tubular, el gas se separó de la fase líquida y el líquido volvió a entrar en el recipiente de acero. La reacción se continuó durante 2 horas. Se obtuvo la L-PPI.1. Sus propiedades se resumen en la tabla 1.

I.1.2 Síntesis de polipropilenimina lineal L-PPI.2

Se repitió la reacción de acuerdo con I.1.1, pero el tiempo de reacción fue de 150 minutos. Se obtuvo la L-PPI.2.

I.1.3 Síntesis de polipropilenimina lineal L-PPI.3

Se repitió la reacción de acuerdo con I.1.1, pero el tiempo de reacción fue de 90 minutos. Se obtuvo la L-PPI.3.

I.1.4 Síntesis de polipropilenimina lineal L-PPI.4

- En un reactor tubular con un diámetro interior de 27 mm, se llevó de forma continua 1,3-PDA, junto con 10 NI/h de gas de hidrógeno, sobre un catalizador de lecho fijo que consistía en Co como el metal activo. La presión era de 50 bar, la temperatura de 170°C. Se alimentó 1,3-PDA en el reactor con $0.8 \text{ kg/L}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. Se obtuvo un producto en bruto. Después de eliminar por destilación el 1,3-PDA sin reaccionar, el dímero y el trímero del 1,3-PDA del producto en bruto, se obtuvo la L-PPI.4 como un líquido incoloro. Sus propiedades se resumen en la tabla 1.

I.1.5 Síntesis de polipropilenimina lineal L-PPI.5

- En un reactor tubular con un diámetro interior de 27 mm, se llevó de forma continua 1,3-PDA, junto con 10 NI/h de gas de hidrógeno, sobre un catalizador de lecho fijo que consistía en Co como el metal activo. La presión era de 50 bar, la temperatura de 160°C. Se alimentó 1,3-PDA en el reactor con $0.8 \text{ kg/L}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. Se obtuvo un producto en bruto. Después de eliminar por destilación el 1,3-PDA sin reaccionar, el dímero y el trímero del 1,3-PDA del producto en bruto, se obtuvo la L-PPI.4 como un líquido incoloro. Sus propiedades se resumen en la tabla 1.

I.1.6 Síntesis de polipropilenimina lineal L-PPI.6

- En un reactor tubular con un diámetro interior de 27 mm, se llevó de forma continua 1,3-PDA, junto con 10 NI/h de gas de hidrógeno, sobre un catalizador de lecho fijo que consistía en Co como el metal activo. La presión fue de 50 bar, la temperatura a 160°C. Se alimentó 1,3-PDA en el reactor con $0.6 \text{ kg/L}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. El producto en bruto así obtenido mostró 7% del 1,3-PDA restante basado en el % de área de GC factorizada. Después de separar por destilación el 1,3-PDA sin reaccionar, el dímero y el trímero del 1,3-PDA del producto en bruto, se obtuvo la L-PPI.6 como un líquido incoloro. M_n de 302 g/mol, M_w de 533 g/mol y un M_w/M_n de 1.8.

Tabla 1: Polipropilenimininas lineales y sus propiedades

No.	PAV	SAV	PAV/SAV	M_n [g/mol]	M_w/M_n
L-PPI.1	129	923	1 : 7.15	872	3.4
L-PPI.2	228	826	1 : 3.6	474	3.4
L-PPI.3	228	482	1 : 2.1	300	2.5
L-PPI.4	203	816	1 : 4.0	525	1.6
L-PPI.5	269	786	1 : 2.9	409	2.3
L-PPI.6	206	841	1 : 4.1	302	1.8

Valores de amina primaria y secundaria en mg de KOH/g.

NI: litros normales

PAV: valor de amina primaria

SAV: valor de amina secundaria.

1.2 Etapa (b): Alcoxilación de polipropileniminas lineales

1.2.1 Alcoxilación con relación molar EO/NH de 1:1

- 5 Se cargó una autoclave de 2 litros con 286.3 g de L-PPI.1 (valor de amina terciaria: 22.1 mg de KOH/g) y 14.3 g de agua. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 110°C. Se adicionó una cantidad de 265.2 g de óxido de etileno en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 110°C, durante 3 horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. Se obtuvo el copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.1 como aceite de color amarillo altamente viscoso (522 g).

1.2.2 Alcoxilación con relación molar EO/NH de 10: 1

- 15 Se cargó una autoclave de 2 litros con 76.9 g de GC.1 y 1.6 g de KOH (pellas, 50% en peso de KOH, el resto agua). La autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) a 120°C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. A continuación, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140°C bajo una presión de 1 bar. Se adicionó una cantidad de 332.8 g de óxido de etileno en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 140°C, durante 3 horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. Se obtuvo el copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.2 como sólido ceroso ligeramente amarillo (399.5 g).

1.2.3 Alcoxilación con relación molar EO/NH de 20: 1

- 20 Se cargó una autoclave de 2 litros con 64.0 g de GC.1 y 2.6 g de KOH (pellas, 50% en peso de KOH, el resto agua). La autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) hasta 120°C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. A continuación, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140°C bajo una presión de 1 bar. Se adicionó una cantidad de 584.7 g de óxido de etileno en cuatro horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 140°C, durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.3 se obtuvo como sólido ceroso ligeramente amarillo (630.6 g). Valor de amina: 57.2 mg de KOH/g.

1.2.4 Alcoxilación con relación molar EO/PO/NH de 10: 7: 1

- 30 Se cargó una autoclave de 2 litros con 225.6 g de GC.2 y 0.8 g de KOH (pellas, 50% en peso de KOH, el resto agua). La autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) hasta 120°C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. A continuación, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140°C bajo una presión de 1 bar. Se adicionó una cantidad de 187.9 g de óxido de propileno en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 140°C, durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.4 se obtuvo como sólido ceroso ligeramente amarillo (405 g). Valor de amina: 58.3 mg de KOH/g.

1.2.5 Alcoxilación con relación molar EO // PO/NH de 24: 16: 1

- 35 Se cargó una autoclave de 2 litros con 242.8 g de GC.3 y 1.1 g de KOH (pellas, 50% en peso de KOH, el resto agua). La autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) hasta 120°C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. A continuación, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140°C bajo presión de 1 bar. Se adicionó una cantidad de 46.1 g de óxido de etileno y se dejó reaccionar durante 3 horas. A continuación, se adicionó una cantidad de 242.9 g de óxido de propileno en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 140°C, durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.5 se obtuvo como un sólido de color marrón claro (506 g). Valor de amina: 28.6 mg de KOH/g.

1.2.6 Alcoxilación con relación molar BuO/NH de 1: 1

- 45 Se cargó una autoclave de 2 litros con 193.7 g de L-PPI.1 y 9.7 g de agua. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 110°C. Se adicionó una cantidad de 293.6 g de butileno-1,2-óxido en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 110°C, durante 3 horas. El agua y los compuestos volátiles, si estaban presentes, se eliminaron a vacío (10 mbar) a 90°C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.6 se obtuvo como un aceite de color amarillo altamente viscoso (460 g).

1.2.7 Alcoxilación con relación molar BuO/NH de 3: 1

Se cargó una autoclave de 2 litros con 232.4 g de GC.6 y 2.0 g de KOH (pellas, 50% en peso de KOH, el resto agua). La autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) a 120°C y se agitó durante dos horas para eliminar el

agua. A continuación, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140°C bajo presión de 1 bar. Se adicionó una cantidad de 280 g de butileno-1,2-óxido en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 140°C, durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.7 se obtuvo como un sólido de color marrón claro (475.1 g). Valor de amina: 200.8 mg de KOH/g.

I.2.8 Alcoxilación con relación molar PO/NH de 1: 1

Se cargó una autoclave de 2 litros con 204.4 g de L-PPI.1 y 10.2 g de agua. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 110°C. Se adicionó una cantidad de 249.6 g de óxido de propileno en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 110°C, durante 3 horas. El agua y los compuestos volátiles, si estaban presentes, se eliminaron a vacío (10 mbar) a 90°C. Se obtuvo un copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.8 como aceite de color amarillo altamente viscoso (453 g).

I.2.9 Alcoxilación con relación molar PO/NH de 16: 1

Se cargó una autoclave de 2 litros con 73.8 g de GC.8 y 2.7 g de KOH (pellas, KOH al 50% en peso, el resto agua). La autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) hasta 120°C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. A continuación, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140°C bajo presión de 1 bar. Se adicionó una cantidad de 608.6 g de óxido de propileno en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 140°C, durante cinco horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. Se obtuvo el copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.9 como aceite viscoso de color amarillo (660.4 g). Valor de amina: 54.4 mg de KOH/g.

I.2.10 Alcoxilación con relación molar EO/PO/NH de 24: 16: 1

Se cargó una autoclave de 2 litros con 281.9 g de GC.9 y 1.2 g de KOH (pellas, 50% en peso de KOH, el resto agua). La autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) hasta 120°C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. A continuación, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140°C bajo presión de 1 bar. Se adicionó una cantidad de 305.2 g de óxido de etileno en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 140°C, durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.10 se obtuvo como aceite viscoso de color amarillo (547.4 g). Valor de amina: 28.1 mg de KOH/g.

I.2.11 Alcoxilación con relación molar EO/NH de 30: 1

Se cargó una autoclave de 2 litros con 424.0 g de GC.3 y 1.0 g de KOH (pellas, 50% en peso de KOH, el resto agua). La autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) hasta 120°C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. A continuación, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140°C bajo presión de 1 bar. Se adicionó una cantidad de 201.1 g de óxido de etileno en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 140°C, durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.11 se obtuvo como aceite viscoso de color marrón claro (603 g). Valor de amina: 39.3 mg de KOH/g.

I.2.12 Alcoxilación con relación molar EO/NH de 40: 1

Se cargó una autoclave de 2 litros con 210.0 g de GC.11 y 0.6 g de KOH (pellas, KOH al 50% en peso, el resto agua). La autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) hasta 120°C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. A continuación, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140°C, bajo presión de 1 bar. Se adicionó una cantidad de 67.6 g de óxido de etileno en 30 minutos. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 140°C, durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.12 se obtuvo como un sólido de color marrón claro (275 g). Valor de amina: 30.9 mg de KOH/g.

I.2.13 Alcoxilación con relación molar EO/NH de 1: 1

Se cargó una autoclave de 2 litros con 190.9 g de L-PPI.2 y 9.5 g de agua. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 110°C. Se adicionó una cantidad de 191.8 g de óxido de etileno en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 110°C, durante 3 horas. El agua y los compuestos volátiles, si estaban presentes, se eliminaron a vacío (10 mbar) a 90°C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.13 se obtuvo como un aceite de color amarillo altamente viscoso (340 g).

I.2.14 Alcoxilación con relación molar EO/NH de 20: 1

Se cargó una autoclave de 2 litros con 60.0 g de GC.13 y 1.3 g de KOC (CH₃)₃. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140°C bajo presión de 1 bar. Se adicionó una cantidad de 571.3 g de óxido de etileno en 3 horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agitó a 140°C, durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles, si están presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90°C. El copolímero de

injerto de acuerdo con la invención GC.14 se obtuvo como sólido de color marrón claro (624,4 g). Tensión superficial (1 g/l, 25°C): 60.3 mN/m, determinado según la norma EN 14370.

1.2.15 Cuaternización de una polipropilenimina alcoxilada

5 En un recipiente de reacción de 250 ml con una entrada de nitrógeno, se calentó una cantidad de 160 g de GC.3 hasta 70°C bajo una corriente constante de nitrógeno. Se adicionaron gota a gota 20.56 de sulfato de dimetilo, manteniéndose la temperatura entre 70 y 75°C. Después de haberse completado la adición del sulfato de dimetilo, la mezcla de reacción así obtenida se agitó durante dos horas a 70°C bajo nitrógeno y luego se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, el valor de pH (medido 10% en agua) se ajustó a 9.4 con 3.2 g de hidróxido de sodio (50% en agua). Se obtuvieron 178 g de copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.15, como un sólido de color marrón (valor de amina: 0.0 mg de KOH/g). El grado de cuaternización fue del 100%.

1.2.16 Sulfatación de una polipropilenimina alcoxilada cuaternizada

15 Se adicionaron 1.6 g de ácido sulfúrico concentrado (96%) a 70.0 g de GC.15 a 60°C en atmósfera de nitrógeno. La temperatura se elevó a 90°C y la mezcla se ajustó a vacío (15 mbar) durante 3 horas. Después de enfriar a 60°C, el pH se ajustó con 1.5 g de hidróxido de sodio (solución al 50% en agua) a 9.4. Se obtuvo una cantidad de 65 g de copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.16 como un sólido de color marrón.

II. Fabricación y pruebas de composiciones de referencia, composiciones de acuerdo con la invención y de composiciones comparativas

II.1 Fabricación de composiciones de referencia

Tabla 1: Composición detergente 1:

Ingrediente	g
Ácido n- C ₁₀ -C ₁₃ -alquilbencenosulfónico	10.4
Ácido graso C ₁₂ -C ₁₈ de coco	2.5
Hidróxido de potasio	3.4
Etoxilato de alcohol oxo C ₁₃ C ₁₅ (7 EO)	5.7
1,2-propilenglicol	6
Etanol	2
KOH adicional	a pH 9
Agua	hasta 100 g

20 Los ingredientes anteriores se mezclaron a temperatura ambiente.

II.2 Pruebas

II.2.1 Pruebas de eliminación de suciedad de arcilla con GC.3

25 Los siguientes experimentos de lavado con eliminación de suciedad de arcilla se llevaron a cabo en un Launder-o-Meter (fabricado por SDL Atlas).

30 Se utilizaron los patrones de tela comerciales wfk10A (algodón patrón), wfk12A (algodón Terry) y wfk 80A (tejido de algodón) en una cantidad total de 16 g de tela por 250 ml de licor de lavado. El licor de lavado contenía 1500 ppm de la composición detergente 1 y 30 ppm de polipropilenimina etoxilada GC.3. La dureza del agua se ajustó a 0.92 mmol/l de CaCl₂, 0.23 mmol/l de MgCl₂ y 1.84 mmol/l de NaHCO₃. El patrón de tela se lavó junto con 2.5 g de composición de suciedad 1 y 20 bolas de metal a 25°C, durante 30 min. Después del lavado, las telas se enjuagaron con agua y se centrifugaron.

35 El ciclo de lavado se llevó a cabo tres veces y el índice de blancura de las telas se midió después del primero y después del último ciclo. Los valores se compararon con los tejidos tratados en las mismas condiciones descritas anteriormente, pero sin la adición de polipropilenimina etoxilada GC.3. Los valores más altos de índice de blancura significan una tela "más blanco" y, por lo tanto, un mejor efecto de eliminación/antisedimento de la suciedad de arcilla.

Composición de la suciedad 1: 75% de agua desionizada, 20% de arcilla wfk, 5% de una mezcla 3: 1 de aceite de cacahuete y aceite mineral

Tabla 2: Índices de blancura después del primer ciclo de lavado

	wfk 10A	wfk 12A	wfk 80A
Composición de detergente 1	50.5	56.8	44.8
Composición detergente 1 junto con GC.3	55.1	68.5	54.2

5

Tabla 3: Índices de blancura después del tercer ciclo de lavado

	wfk 10A	wfk 12A	wfk 80A
Composición de detergente 1	35.9	31.3	22.9
Composición detergente 1 junto con GC.3	43.1	54.1	41.8

II.2.2 Pruebas de eliminación de suciedad con GC.5

Para evaluar la eficacia de GC.5 como aditivo para la eliminación de suciedad se llevaron a cabo los siguientes experimentos de lavado en un launder-o-meter (fabricado por SDL Atlas).

- 10 Los patrones de tela sucia disponibles comercialmente wfk10D (algodón patrón, suciedad: pigmento/sebo) y wfk20D (poliéster/algodón 65/35, suciedad: pigmento/sebo) se cortaron en piezas de 4 x 4 cm de tamaño y se cosieron sobre muestras de tela de algodón blanco. Se ensamblaron tres patrones de tela sucia para cada tipo de mancha en un recipiente de launder-o-meter junto con otras telas de algodón blanco, 20 bolas de metal y con uno de los licores de lavado detallados en la tabla 4. Los experimentos de lavado se llevaron a cabo de acuerdo con los parámetros enumerados en la tabla 5. Después del lavado, cada tela se secó.
- 15

Tabla 4 Composición de los licores de lavado

Ingrediente	Concentración en licor de lavado 1	Concentración en licor de lavado 2
Sal sódica de ácido n-alquilo C ₁₀ -C ₁₃ -bencenosulfónico	200 ppm	200 ppm
N-alquilo C ₁₂ -C ₁₄ (OCH ₂ CH ₂) ₂ -OSO ₃ Na	100 ppm	100 ppm
Sal sódica del ácido cítrico (citrato tri-sódico-dihidratado)	50 ppm	50 ppm
Carbonato de sodio	100 ppm	100 ppm
GC.5 [ppm]	0	25
Lipex 100L (lipasa)	0.05	0.05
CaCl ₂ /MgCl ₂ , relación molar 3: 1	1.0 mmol/l de Ca ²⁺ /Mg ²⁺	1.0 mmol/l de Ca ²⁺ /Mg ²⁺
Agua	Balancear	Balancear

Tabla 6: Condiciones de lavado

Temperatura de lavado [°C]	23.5
Tiempo de lavado [min]	30
Licor de lavado total [g]	250

Proporción de Tejido con licor de lavado	1: 17
--	-------

Los patrones de tela WFK10D y WFK20D, así como los patrones de tela wfk10A, wfk12A y wfk 80A se pueden obtener de: wfk Testgewebe GmbH.

- 5 Se utilizó una medición colorimétrica patrón para obtener los valores L^* , a^* y b^* antes y después del lavado. A partir de los valores L^* , a^* y b^* se calculó el nivel de mancha. La eliminación de manchas de las muestras se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Eliminación de mancha (SRI)} = (\Delta E_{\text{inicial}} - \Delta E_{\text{lavado}})$$

$\Delta E_{\text{inicial}}$ = Nivel de manchas antes del lavado

ΔE_{Lavado} = Nivel de manchas después del lavado

- 10 Los valores más altos de delta de eliminación de suciedad significan un mayor grado de limpieza, esto es, una mejor eliminación de manchas. Los resultados de los experimentos con y sin GC.5 se compararon.

Tabla 6: Eliminación de manchas en SRI

Tejido sucio	Licor de lavado 1 (sin GC.5)	Licor de lavado 2 (con GC.5)
WFK10D	45.5	51.1
WFK20D	43.7	54.3

A partir de esto se puede concluir que GC.5 es un aditivo eficaz para la limpieza de suciedad.

- 15 II.2.3 Ensayos de eliminación de suciedad con GC.4

Para evaluar la eficacia de GC.4. En comparación con una polietilenimina alcoxilada, PEI 600 EO/PO/NH de 10: 7: 1, como aditivo para la limpieza de la suciedad se llevaron a cabo los siguientes experimentos de lavado en un launder-o-meter (fabricado por SDL Atlas).

- 20 Los patrones de tela sucia comerciales WFK 10GM (algodón, suciedad: aceite de motor usado) se cortaron en piezas de 4 x 4 cm de tamaño y se cosieron a muestras de tela de algodón blanco. Se ensamblaron tres patrones de tela sucia para cada tipo de mancha en un recipiente de launder-o-meter junto con otras telas de algodón blanco, 20 bolas de metal y con uno de los licores de lavado detallados en la tabla 7. Los experimentos de lavado se llevaron a cabo de acuerdo con los parámetros enumerados en la tabla 8. Después del lavado, cada tela se secó.

Tabla 7: Composición de los licores de lavado

Ingrediente	Concentración en licor de lavado 1	Concentración en licor de lavado 2	Concentración en licor de lavado 3
Sal sódica de ácido n-alquilo C ₁₀ -C ₁₃ -bencenosulfónico	200 ppm	200 ppm	200 ppm
N-alquilo C ₁₂ -C ₁₄ (OCH ₂ CH ₂) ₂ -OSO ₃ Na	100 ppm	100 ppm	100 ppm
Sal sódica del ácido cítrico (citrato tri-sódico-dihidratado)	50 ppm	50 ppm	50 ppm
Carbonato de sodio	100 ppm	100 ppm	100 ppm
PEI EO/PO/NH de 10: 7: 1 [ppm]	0	25	0
GC.4 [ppm]	0	0	25
Lipex 100L (lipasa)	0.05	0.05	0.05

Ingrediente	Concentración en licor de lavado 1	Concentración en licor de lavado 2	Concentración en licor de lavado 3
CaCl ₂ /MgCl ₂ , relación molar 3: 1	1.0 mmol/l de Ca ²⁺ /Mg ²⁺	1.0 mmol/l de Ca ²⁺ /Mg ²⁺	1.0 mmol/l de Ca ²⁺ /Mg ²⁺
Agua	Balancear	Balancear	Balancear

Tabla 8: Condiciones de lavado

Temperatura de lavado [°C]	25
Tiempo de lavado [min]	30
Licor de lavado total [g]	250
Tejido para lavar la proporción de licor	1: 17

Los patrones de tela sucia comerciales WFK 10GM se pueden obtener de: wfk Testgewebe GmbH.

- 5 Los valores más altos de delta de eliminación de suciedad significan un mayor grado de limpieza, es decir, una mejor eliminación de manchas.

Se llevaron a cabo seis experimentos cada uno para el licor de lavado 2 y el licor de lavado 3. A continuación se muestran los resultados promediados:

Tabla 9: Eliminación de manchas en SRI

Tejido sucio	Licor de lavado 1	Licor de lavado 2	Líquido de lavado 3	Diferencia licor de lavado 2 vs licor de lavado 3
WFK 10GM	16.2	18.7	22.1	significativo

REIVINDICACIONES

1. Uso de polipropileniminias alcoxiladas (A) seleccionadas entre aquellas con un esqueleto de polipropilenimina con un peso molecular M_n en el intervalo desde 300 a 4,000 g/mol para el cuidado de la colada.
- 5 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona entre aquellas con unidades de óxido de alquileo y átomos de N en una relación molar en el intervalo desde 1: 1 a 100: 1.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona de polipropileniminias alcoxiladas (A) con un esqueleto de polipropilenimina lineal.
- 10 4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona de polipropileniminias alcoxiladas (A) con un esqueleto de polipropilenimina lineal que no lleva grupos hidroxilo.
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las polipropileniminias alcoxiladas (A) son un componente de una composición para el cuidado de la colada que comprende adicionalmente al menos un surfactante aniónico (B) y al menos un formador (C).
- 15 6. Composición detergente que comprende
(A) al menos una polipropilenimina alcoxilada seleccionada entre aquellas con un esqueleto de polipropilenimina con un peso molecular M_n en el intervalo desde 300 a 4,000 g/mol,
(B) al menos un surfactante aniónico,
(C) al menos un formador, seleccionado entre citrato, fosfatos, silicatos, carbonatos, fosfonatos, amino carboxilatos y policarboxilatos.
- 20 7. Composición detergente según la reivindicación 6, caracterizada porque la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona entre aquellas con unidades de óxido de alquileo y átomos de N en una relación molar en el intervalo desde 1: 1 a 100: 1.
8. Composición detergente según la reivindicación 6 o 7, caracterizada porque la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona de polipropileniminias alcoxiladas (A) con un esqueleto de polipropilenimina lineal.
- 25 9. Composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada porque la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona de polipropileniminias alcoxiladas (A) con un esqueleto de polipropilenimina lineal que no lleva grupos hidroxilo.
10. Composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizada porque contiene al menos un surfactante (B), seleccionado entre surfactantes aniónicos, surfactantes anfóteros y surfactantes de óxido de amina.
- 30 11. Composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizada porque contiene
(A) en total en el intervalo desde 0.1 a 10.0 % en peso de polipropilenimina alcoxilada,
(B) en total en el intervalo desde 0.5 a 50.0 % en peso de surfactante aniónico,
(C) en total en el intervalo desde 0.1 a 70 % en peso de formador,
- 35 siendo los porcentajes basados en el peso total de la composición detergente respectiva.
12. Procedimiento de fabricación de una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que se mezclan juntos los componentes (A), (B) y (C) y, opcionalmente, componentes adicionales en presencia de agua.
- 40 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el agua se elimina posteriormente por secado por pulverización.