

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 075**

51 Int. Cl.:

**C11D 1/66** (2006.01)

**C11D 1/72** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

**C08G 73/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2014 PCT/EP2014/052172**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14131584**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2014 E 14703325 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2961819**

54 Título: **Formulaciones acuosas, su fabricación y uso en la limpieza de superficies duras**

30 Prioridad:

**28.02.2013 EP 13157185**

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

**16.01.2018**

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:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 650 075 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

Formulaciones acuosas, su fabricación y uso en la limpieza de superficies duras

La presente invención se refiere a formulaciones acuosas que comprenden

(A) al menos una polipropilenimina alcoxilada, y

- 5 (B) al menos un tensioactivo no iónico, seleccionado de (B1) alquil poliglucósidos y (B2) alcoholes Guerbet C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> alcoxilados.

Además, la presente invención se refiere al uso de formulaciones acuosas de acuerdo con la invención para la limpieza de superficies duras tales como aplicaciones de limpieza de vajillas a mano. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de formulaciones de acuerdo con la invención.

- 10 Además, la presente invención se refiere a polipropilenimina alcoxilada con una cadena principal lineal de polipropilenimina que no contiene grupos hidroxilo. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una polipropilenimina alcoxilada con una cadena principal de polipropilenimina lineal que no contiene grupos hidroxilo.

- 15 Las formulaciones para limpiezas de superficies duras siguen siendo el campo del trabajo de desarrollo e investigación. La mejora de la eficacia de las formulaciones actuales sigue siendo interesante, ya que se pueden limpiar más superficies duras con la misma cantidad de formulación o se necesita menos materia activa y se puede ahorrar agua al medio ambiente con una mayor cantidad de tensioactivo.

- 20 Diversos documentos han revelado el uso de polietilenimina alcoxilada altamente ramificada como ingrediente para formulaciones de limpieza, tales como el documento EP 2 014 755, el documento US 2007/0275868 y el documento US 2011/0036374. Sin embargo, la eficacia en particular para aplicaciones de desengrase de las formulaciones divulgadas todavía puede mejorar.

- 25 Por lo tanto, era un objetivo proporcionar formulaciones con propiedades mejoradas de limpieza de superficies duras, en particular con propiedades mejoradas de limpieza de vajillas a mano. Otro objetivo fue proporcionar un procedimiento para preparar formulaciones con propiedades mejoradas de limpieza de superficies duras, en particular con propiedades mejoradas de limpieza de vajillas a mano.

De acuerdo con esto, se han encontrado las formulaciones acuosas definidas al principio, de aquí en adelante brevemente se denominarán formulaciones de acuerdo con la invención. Las formulaciones según la invención comprenden

- 30 (A) al menos una polipropilenimina alcoxilada, en lo sucesivo denominada también polipropilenimina alcoxilada (A) o alcoxilato (A), y

(B) al menos un tensioactivo no iónico, seleccionado de

(B1) alquil poliglucósidos, denominados en lo sucesivo tensioactivo (B1), y

(B2) alcoholes Guerbet C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>- alcoxilados, en lo sucesivo también denominados tensioactivos (B2).

- 35 La polipropilenimina (A), el tensioactivo (B1) y el tensioactivo (B2) alcoxilados se describirán con más detalle a continuación.

- 40 La polipropilenimina alcoxilada (A) comprende cadenas laterales alcoxi y una cadena principal de polipropilenimina. La cadena principal de polipropilenimina puede ser lineal, predominantemente lineal o ramificada, prefiriéndose predominantemente lineal y siendo más preferido lineal. La estructura de la cadena principal de polipropilenimina depende del tipo de síntesis de la respectiva polipropilenimina. En el contexto de la presente invención, dicha polipropilenimina también puede denominarse "cadena principal", como "cadena principal del alcoxilato (A)" o como "cadena principal de la polipropilenimina (A) alcoxilada".

Las polipropileniminas como se definen en el contexto de la presente invención también se pueden considerar como polipropilenpoliaminas. Tienen al menos 6 átomos de N por molécula en forma de grupos amino, por ejemplo, como grupos NH<sub>2</sub>, como grupos amino secundarios o como grupos amino terciarios.

- 45 El término "polipropilenimina" en el contexto de la presente invención no solo se refiere a homopolímeros de polipropilenimina sino también a polialquileniminas que contienen elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH o elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-NH junto con otros elementos estructurales de alquilendiamina, por ejemplo, elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH, elementos estructurales NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-NH, elementos estructurales NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH o elementos estructurales (NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-NH pero los elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH o los elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-NH son en su mayoría con respecto a la parte molar. Las polipropileniminas preferidas contienen elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH que son en su mayoría con
- 50

respecto a la parte molar, por ejemplo, de 60 % en moles o más, más preferiblemente de al menos 70 % en moles, refiriéndose a todos los elementos estructurales alquilenimina. En una realización especial, la polipropilenimina se refiere a aquellas polialquileniminas que tienen un elemento estructural de alquilénimina cero o uno por molécula que es diferente de  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$ .

- 5 Las ramificaciones pueden ser grupos alquilenamino tales como, pero sin limitación, grupos  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  o grupos  $(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ . Las ramificaciones más largas pueden ser, por ejemplo, grupos  $(\text{CH}_2)_3\text{-N-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ . Las polipropileniminas altamente ramificadas son, por ejemplo, dendrímeros de polipropileno o moléculas relacionadas con un grado de ramificación en el intervalo de 0,25 a 0,95, preferiblemente en el intervalo de 0,30 a 0,80 y particularmente preferiblemente al menos 0,5. El grado de ramificación se puede determinar, por ejemplo, por espectroscopía de  $^{13}\text{C-RMN}$  o  $^{15}\text{N-RMN}$ , preferiblemente en  $\text{D}_2\text{O}$ , y se define de la siguiente manera:

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

con D (dendrítica) 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.

- 15 Dentro del contexto de la presente invención, las polipropileniminas altamente ramificadas son polipropileniminas con DB en el intervalo de 0,25 a 0,95, particularmente preferiblemente en el intervalo de 0,30 a 0,90 y muy particularmente preferiblemente al menos 0,5.

En el contexto de la presente invención, los grupos  $\text{CH}_3$  no se consideran ramas.

Las cadenas principales de polipropilenimina preferidas son aquellas que exhiben poca o ninguna ramificación, así predominantemente cadenas principales lineales o lineales de polipropilenimina.

- 20 En ciertas realizaciones de la presente invención, la cadena principal de polipropilenimina de la polipropilenimina alcoxilada (A) se puede obtener mediante una policondensación catalítica de propanolamina y, opcionalmente, al menos otro aminoalcohol, mediante una policondensación catalítica de propandiol con propanodiamina y, opcionalmente, al menos un diol adicional y / o al menos una diamina adicional, y preferiblemente una policondensación catalítica de propanodiamina y, opcionalmente, al menos una diamina adicional, la última policondensación también se denomina poli- transaminación. Dicho aminoalcohol adicional, dicha diamina adicional y dicho diol adicional, respectivamente, se seleccionan de 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, prefiriéndose 3-aminopropan-1-ol.

- 30 Opcionalmente, hasta 40 % en moles de aminopropanol puede reemplazarse por uno o más aminoalcoholes distintos de 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 otros aminoalcoholes son alcanolaminas lineales, ramificadas o cíclicas, tales como monoetanolamina, N, N-dietanolamina, 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 u 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 u 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 los  $\omega$ -amino- $\alpha$ -alcoholes respectivos son preferidos sobre sus isómeros 1,2, 2-(2-aminoetoxi)etanol, alquilalcanolaminas, por ejemplo, N-n-butiletanolamina, N-n-propiletanolamina, N-etiletanolamina y N-metiletanolamina. Se da preferencia a la monoetanolamina.

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

Los ejemplos de propanodiaminas y propanodioles para ser poli-co-condensados para preparar la cadena principal de polipropilenimina se describen a continuación. Los términos propanodiamina y propileno diamina se usan indistintamente en el contexto de la presente invención. Los ejemplos de propanodiaminas son propano-1,2-diamina y propano-1,3-diamina y mezclas de los mismos, prefiriéndose el propano-1,3-diamina. Ejemplos de los respectivos propanodioles son 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol y mezclas de los mismos, prefiriéndose el 1,3-propilenglicol. Particularmente preferidas son las poli-co-condensaciones de 1,3-propilenglicol con propano-1,3-diamina.

- 55 Opcionalmente, hasta 40 % en moles de la suma de propanodiaminas y propanodioles puede reemplazarse por uno o más dioles alifáticos distintos al propandiol y/o una o más diaminas alifáticas distintas de propanodiamina, en particular hasta 30 % en moles.

Los ejemplos de dioles alifáticos adicionales son dioles alifáticos lineales, ramificados o cíclicos. Ejemplos especiales de dioles alifáticos son etilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, butanodiolos, por ejemplo, 1,4-butilenglicol o butano-2,3-diol o 1,2-butilenglicol, pentanodiolos, por ejemplo, neopentilglicol o 1,5-pentanodiol o 1,2-pentanodiol, hexanodiolos, por ejemplo, 1,6-hexanodiol o 1,2-hexanodiol, heptanodiolos, por ejemplo, 1,7-heptanodiol o 1,2-heptanodiol, octanodiolos, por ejemplo, 1,8-octanodiol o 1,2-octanodiol, nonanodiolos, por ejemplo, 1,9-nonanodiol o 1,2-nonanodiol, decanodiolos, por ejemplo, 1,10-decanodiol o 1,2-decanodiol, undecanodiolos, por ejemplo, 1,11-undecanodiol o 1,2-undecanodiol, dodecanodiolos, por ejemplo, 1,12-dodecanodiol, 1,2-dodecanodiol, tridecanodiolos, por ejemplo, 1,13 - tridecanodiol o 1,2-tridecanodiol, tetradecanodiolos, por ejemplo, 1,14-tetradecanodiol o 1,2-tetradecanodiol, pentadecanodiolos, por ejemplo, 1,15-pentadecanodiol o 1,2-pentadecanodiol, hexadecanodiolos, por ejemplo, 1,16-hexadecanodiol o 1,2-hexadecanodiol, heptadecanodiolos, por ejemplo, 1,17-heptadecanodiol o 1,2-heptadecanodiol, octadecanodiolos, por ejemplo, 1,18-octadecanodiol o 1,2-octadecanodiol, en donde los respectivos  $\alpha$ ,  $\omega$ -dioles son preferibles a sus 1,2 isómeros, 3,4-dimetil-2,5-hexanodiol, poli-THF, dietanolaminas, por ejemplo, butildietanolamina o metildietanolamina, dialcoholaminas y trialcoholaminas. Se le da preferencia al etilenglicol.

Ejemplos de diaminas alifáticas adicionales 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 1,5-diamino-2-metilpentano o 1,2-diaminohexano, 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 se prefieren las  $\alpha$ ,  $\omega$ -diaminas respectivas sobre sus isómeros 1,2, 2,2-dimetilpropano-1, 3-diamina, 4,7,10- trioxatridecan-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, polieteraminas y 3-(metilamino) propilamina. Se da preferencia a 1,2-etilendiamina y 1,4-butanodiamina.

En el contexto de la presente invención, también se están considerando como diaminas compuestos con dos grupos  $\text{NH}_2$  y un grupo amino terciario, tales como, pero sin limitación, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina, se consideran como diaminas.

En una realización particular, la cadena principal de la polipropilenoimina 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 distintos de 1,3-propilenglicol y propano-1,3-diamina, respectivamente.

Los tipos de policondensación o poli-co-condensación descritos anteriormente pueden llevarse a cabo en presencia de hidrógeno, por ejemplo, bajo una presión de hidrógeno de 1 a 10 MPa.

Los tipos de policondensación o poli-co-condensación descritos anteriormente pueden llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 250 °C. Preferiblemente, la temperatura es al menos 100 °C y preferiblemente a lo sumo 200 °C.

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

Los catalizadores adecuados para la policondensación o la poli-co-condensación descrita anteriormente pueden ser preferiblemente homogéneos. Ejemplos preferidos de catalizadores homogéneos para la policondensación o poli-co-condensación descritos anteriormente son complejos de metales 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, particularmente preferiblemente rutenio o iridio. Los metales de transición especificados están presentes en forma de compuestos complejos de metales de transición. Los ligandos adecuados presentes en compuestos de complejo de metal de transición adecuados 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 heterocíclicos de nitrógeno, ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo, arilo, ligandos de olefina, hidruro, haluro, carboxilato, alcoxilato, carbonilo, hidróxido, trialkilamina, dialquilamina, monoalkilamina, compuestos aromáticos de nitrógeno tales como piridina o pirrolidina y polidentatoaminas. Los compuestos del complejo de metal de transición pueden comprender uno o más ligandos diferentes especificados anteriormente.

Los ligandos de fosfina monodentados particularmente adecuados 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 prefieren muy especialmente 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 polidentada particularmente adecuados 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.

5 Además, se puede hacer mención preferiblemente de carbenos heterocíclicos de nitrógeno como ligandos particularmente adecuados para el catalizador para la policondensación o poli-co-condensación descritos anteriormente. En relación con esto, son muy preferidos aquellos ligandos que forman complejos hidrosolubles 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.

10 Los ligandos particularmente adecuados para el catalizador en la policondensación o poli-co-condensación descritos anteriormente que pueden mencionarse son también ciclopentadienilo y sus derivados de mono a pentasustituídos con alquilo, arilo y/o hidroxilo, tal como, por ejemplo, metilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrafenilhidroxociclopentadienilo y pentafenilciclopentadienilo. Otros ligandos particularmente adecuados son indenilo y sus derivados sustituidos como se describe para ciclopentadienilo.

15 Asimismo, ligandos particularmente adecuados 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 descrito anteriormente puede comprender dos o más ligandos diferentes o idénticos descritos anteriormente.

20 Los catalizadores homogéneos pueden usarse directamente en su forma activa o bien pueden producirse a partir de complejos estándar habituales tales como, por ejemplo,  $\text{Ru}(\text{p-cimeno})\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{benceno})\text{Cl}_2]_y$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_y$ , donde y está en cada caso en el intervalo de 1 a 1000,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{alilo})]$ ,  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ru}(\text{acetilacetato})_3]$ ,  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{H}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2\text{H}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{indenil})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{indenil})(\text{CO})_2\text{H}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{indenil})(\text{CO})_2]_2$ , rutenoceno,  $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{COD})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})_2]$ ,

25  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{Cl})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{metilalil})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipiridina})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{COD})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{tetrafenilhidroxil-ciclopentadienilo})(\text{CO})_2\text{H}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{H})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PEt}_3)_4(\text{H})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{P}(\text{n-Pr})_3)_4(\text{H})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_4(\text{H})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{Pn-Octyl})_3)_4(\text{H})_2]$ ,  $[\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,  $\text{KIrCl}_4$ ,  $\text{K}_3\text{IrCl}_6$ ,  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{cicloocteno})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{eteno})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{Cp})\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ ,  $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2]$ ,  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{H})]$ ,  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})]$ ,  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})]$  con la adición de los ligandos correspondientes, preferiblemente los ligandos de fosfina mono o polidentados anteriormente mencionados o los carbenos nitrogenados heterocíclicos antes mencionados, solo en las condiciones de reacción.

30 Para los fines 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.

35 En una realización de la presente invención, la cadena principal sintetizada de acuerdo con policondensaciones o poli-co-condensaciones descritas anteriormente tiene un valor de hidroxilo en el intervalo de 1 a 1,000 mg de KOH/g, preferiblemente de 2 a 500 mg de KOH/g, más preferido de 10 a 300 mg de KOH/g. El valor de hidroxilo puede determinarse de acuerdo con DIN 53240.

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

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

45 En una realización de la presente invención, la cadena principal de alcoxilato (A) sintetizada de acuerdo con policondensaciones o poli-co-condensaciones descritas anteriormente tiene un valor de amina terciaria en el intervalo de 1 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 5 a 200 mg de KOH/g, lo más preferido de 10 a 100 mg de KOH/g. El valor de la amina terciaria se puede determinar de acuerdo con ASTM D2074-07.

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

55 En una realización preferida de la presente invención, la cadena principal de polipropilenoimina de la polipropilenoimina alcoxilada (A) se puede obtener mediante una politransaminación catalítica de propanodiamina y, opcionalmente, al menos una diamina adicional.

Ejemplos de propanodiaminas son propano-1,2-diamina y propano-1,3-diamina y mezclas de los mismos. Particularmente preferidas son las politransaminaciones de propano-1,3-diamina.

Opcionalmente, hasta 40 % en moles de la propanodiamina puede reemplazarse por una o más diaminas alifáticas distintas de propanodiamina, en particular hasta 30 % en moles.

- 5 Ejemplos de diaminas alifáticas adicionales 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 1,5-diamino-2-metilpentano, diaminoheptano, por ejemplo, 1,7-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminooctano, por ejemplo, 1,8-diaminooctano o 1,2-diaminooctano, diaminononano, para ejemplo 1,9-diaminononano o 1,2-diaminononano, diaminododecano, por ejemplo, 1,10-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, diaminoundecano, por ejemplo, 1,11-diaminoundecano o 1,2-diaminoundecano, diaminododecano, por ejemplo, 1,12-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, en donde se prefieren las  $\alpha$ ,  $\omega$ -diaminas respectivas sobre sus isómeros 1,2,3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, isoforonodiamina, 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-butanodiamina.

En el contexto de la presente invención, los compuestos con 2 grupos  $\text{NH}_2$  y un grupo amino terciario, tales como, pero sin limitación, N,N-bis(3-aminopropil) metilamina, también se consideran diaminas.

- En una realización particularmente preferida, la cadena principal de la polipropilendiamina alcoxilada (A) se puede obtener mediante una politransaminación catalítica de propano-1,3-diamina, sin ninguna diamina adicional distinta de la propano-1,3-diamina.

- Los catalizadores adecuados para la politransaminación de propanodiamina y opcionalmente al menos otra diamina alifática son catalizadores particularmente heterogéneos que contienen al menos uno o más metales de transición seleccionados de Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, y Pt, preferiblemente de Co, Ni, Ru, Cu y Pd, y particularmente preferiblemente Co, Ni o Cu, así como mezclas de al menos dos de los anteriores. Los metales anteriores también pueden denominarse metales catalíticamente activos en el contexto de la presente invención.

En una realización de la presente invención, un metal catalíticamente activo puede doparse 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 pueda obtenerse activando una aleación de un metal catalíticamente activo y al menos un metal adicional, en particular aluminio. Los preferidos son Raney-Nickel y Raney-Cobalt.

En una realización, se pueden aplicar catalizadores de Pd soportados o de Pt soportados. Los materiales de soporte preferidos son carbono, por ejemplo, como carbón vegetal, así como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ .

- 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 así llamado componente catalíticamente activo es usualmente un compuesto del metal catalíticamente activo respectivo, por ejemplo, un óxido o un hidróxido, tal como, aunque sin limitación, CoO, CuO, NiO o mezclas de cualquier combinación de los mismos.

- La politransaminación de propanodiamina y, opcionalmente, diamina(s) adicional(es) 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 de 1 a 200 bar e incluso más preferiblemente bajo una presión de hidrógeno en el intervalo de 1 a 100 bar.

- La politransaminación de propanodiamina y, opcionalmente, diaminas adicionales pueden llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 200 °C. Preferiblemente, la temperatura está en el intervalo de 90 a 180 °C y preferiblemente en el intervalo de 120 a 160 °C.

En una realización de la presente invención, la politransaminación de propanodiamina y, opcionalmente, diamina(s) adicional(es) se puede llevar a cabo a una presión en el intervalo de 1 a 400 bar, preferiblemente en el intervalo de 1 a 200 bar y aún más preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 bar.

- Se obtendrá una cadena principal de alcoxilato (A). En realizaciones en las que se ha llevado a cabo una politransaminación de propanodiamina y, opcionalmente, diamina(s) adicional(es), la cadena principal respectiva del alcoxilato (A) no porta ningún grupo hidroxilo. Por lo tanto, su valor de hidroxilo es cero mg KOH/g, determinado según DIN 53240. En el contexto de la presente invención, el término que la cadena principal respectiva del alcoxilato (A) no porta ningún grupo hidroxilo se refiere a la cadena principal respectiva antes de la alcoxilación.

## ES 2 650 075 T3

En realizaciones en las que se ha realizado una politransaminación de diamina(s), la cadena principal respectiva del alcoxilato (A) puede tener un valor de amina primaria en el intervalo de 10 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente de 80 a 800 mg KOH/g, más preferido de 100 a 500 mg de KOH/g. El valor de la amina primaria se puede determinar de acuerdo con ASTM D2074-07.

- 5 En realizaciones en las que se ha llevado a cabo una politransaminación de diamina(s), la cadena principal respectiva del alcoxilato (A) puede tener un valor de amina secundaria en el intervalo de 100 a 2000 mg de KOH/g, preferiblemente de 200 a 1500 mg de KOH/g, lo más preferido de 300 a 1000 g de KOH/g. El valor de amina secundaria se puede determinar de acuerdo con ASTM D2074-07.

- 10 En realizaciones en las que se ha llevado a cabo una politransaminación de diamina(s), la cadena principal respectiva del alcoxilato (A) puede tener grupos amino terciarios en el intervalo de cero a 2 % en moles, refiriéndose al número total de nitrógeno en la respectiva polipropilénimina. Pueden ser el resultado de ramificación o formación de anillo.

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

En una realización preferida de la presente invención, el peso molecular medio numérico  $M_n$  de la cadena principal del alcoxilato (A) está en el intervalo de 300 a 4.000 g/mol, preferiblemente de 400 a 2.000 g/mol, determinado por cromatografía de exclusión por tamaño.

- 20 En una realización preferida de la presente invención, la distribución de masa molar  $M_w/M_n$  de la cadena principal del alcoxilato (A) está en el intervalo de 1,2 a 20, preferiblemente de 1,5 a 7,5.

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

- 25 En una realización de la presente invención, el peso molecular total (promedio en número) de alcoxilato (A) está en el intervalo de 550 a 10.000 g/mol, determinado por GPC.

- 30 La polipropilénimina alcoxilada (A) comprende cadenas laterales alcoxi. Dichas cadenas laterales alcoxi se pueden unir al esqueleto por alcoxilación. Las cadenas laterales de alcoxi se pueden unir a la cadena principal haciendo reaccionar la respectiva polipropilénimina con al menos un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, pentilénóxido, óxido de decenilo, óxido de dodecenilo o mezclas de al menos dos óxidos de alquileo de los anteriores. 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 al azar o en bloque.

- 35 La reacción de la cadena principal con óxido de alquileo puede realizarse, por ejemplo, en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados son, por ejemplo, ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, eterato de  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e hidrotalcita. Los catalizadores preferidos se seleccionan de bases fuertes tales como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, metilato de potasio ( $\text{KOCH}_3$ ) y metilato de sodio ( $\text{NaOCH}_3$ ), preferiblemente de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

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

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

- 50 La polipropilénimina alcoxilada (A) puede estar presente en las formulaciones de acuerdo con la invención como tal o como un derivado. Derivados adecuados son, por ejemplo, obtenidos por cuaternarización o por sulfatación (sulfatación).

- 55 En una realización de la presente invención, la polipropilénimina (A) alcoxilada está cuaternarizada, total o parcialmente, o sulfatada (sulfatada), total o parcialmente. Preferiblemente, la polipropilénimina (A) alcoxilada está cuaternarizada, total o parcialmente, y se sulfatiza, total o parcialmente, en un grado similar a la cuaternarización. La cuaternarización puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar una polipropilénimina alcoxilada (A) con un agente de alquilación tal como un haluro de alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , por ejemplo, con bromuro de metilo, cloruro de etilo,

yoduro de metilo, bromuro de n - butilo, bromuro de isopropilo, o con un di-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfato en presencia de una base, especialmente con sulfato de dimetilo o con sulfato de dietilo. Las bases adecuadas son, por ejemplo, NaOH y KOH.

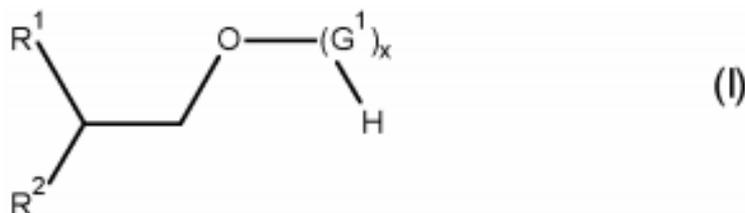
5 La cuaternarización y la sulfatización combinadas se pueden lograr, por ejemplo, haciendo reaccionar primero una polipropilenimina alcoxilada (A) con un di-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfato en presencia de una base, luego acidificando la mezcla de reacción obtenida de la cuaternarización, por ejemplo, con un ácido carboxílico, tal como ácido láctico, o con un ácido mineral como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. En otra realización, se puede hacer reaccionar una polipropilenimina alcoxilada cuaternarizada (A) con un reactivo de sulfatización tal como, pero sin limitación, ácido sulfúrico (preferiblemente de 75 a 100 % de concentración, más preferiblemente de 85 a 98 % de concentración), óleum, SO<sub>3</sub>, ácido cloro sulfúrico, cloruro de sulfurilo, ácido amidosulfúrico y similares. Si se selecciona cloruro de sulfurilo como agente de sulfatación, el cloruro puede eliminarse mediante tratamiento acuoso después de la sulfatización.

15 Las formulaciones de acuerdo con la invención también contienen al menos un tensioactivo no iónico (B), en el contexto de la presente invención también se denomina tensioactivo (B). El tensioactivo (B) se selecciona de (B1) alquil poliglucósidos, también denominados alquil poliglucósido (B1) o tensioactivo (B1), y

(B2) alcoholes Guerbet C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>-alcoxilados, también denominados alcoholes Guerbet C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> alcoxilados (B2) o tensioactivos (B2).

Los alquil poliglucósidos y los procedimientos para su fabricación son conocidos per se.

20 En una realización de la presente invención, el alquil poliglucósido (B1) se selecciona de entre los de fórmula general (I)



en la que los enteros se definen de la siguiente manera:

R<sup>1</sup> se selecciona de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ramificado o preferiblemente lineal, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, o preferiblemente hidrógeno,

25 R<sup>2</sup> es alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, ramificado o preferiblemente lineal, por ejemplo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, n-pentilo, iso-amilo, n-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, iso-octilo, n-decilo o n-dodecilo.

G<sup>1</sup> seleccionado de monosacáridos con 4 a 6 átomos de carbono,

x en el intervalo de 1,1 a 3.

En una realización de la presente invención, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre sí.

30 En una realización preferida de la presente invención, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan interdependientemente entre sí. Por ejemplo, si R<sup>1</sup> se selecciona de etilo, entonces R<sup>2</sup> se selecciona de n-butilo. En un ejemplo adicional, R<sup>1</sup> se selecciona de alquilo C<sub>3</sub>, lineal o ramificado y R<sup>2</sup> se selecciona de C<sub>5</sub>-alquilo, lineal o ramificado. En un ejemplo adicional, R<sup>1</sup> se selecciona de alquilo C<sub>4</sub>, lineal o ramificado, y R<sup>2</sup> se selecciona de alquilo C<sub>6</sub>, lineal o ramificado.

35 En una realización preferida de la presente invención, R<sup>1</sup> se selecciona de hidrógeno y R<sup>2</sup> se selecciona de alquilo-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> lineal.

En otra realización particularmente preferida de la presente invención, R<sup>1</sup> es n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y R<sup>2</sup> es n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.

40 G<sup>1</sup> se selecciona de monosacáridos, preferiblemente de tetrasas, pentosas y hexosas. Ejemplos de tetrasas son eritrosa, treosa y eritrosa. Ejemplos de pentosas son ribulosa, xilulosa, ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Ejemplos de hexosas son galactosa, manosa y glucosa. Los monosacáridos pueden ser sintéticos o derivados o aislados a partir de productos naturales, en lo sucesivo denominados sacáridos naturales, y se prefieren los sacáridos naturales. Más preferidos son los siguientes monosacáridos naturales: galactosa, xilosa y, en particular, glucosa. Los monosacáridos se pueden seleccionar a partir de cualquiera de sus enantiómeros, siendo preferidos los enantiómeros naturales y las mezclas de enantiómeros naturales.

El número entero  $x$  es un número en el intervalo de 1,1 a 3, se prefiere 1,1 a 2, y en particular, es preferido, de 1,15 a 1,9. En el contexto de la presente invención,  $x$  se refiere a un valor promedio, y  $x$  no es necesariamente un número entero.

5 En una molécula específica de tensioactivo (B1), solo pueden ocurrir grupos completos de  $G^1$ . En moléculas individuales de tensioactivo (B1) puede haber, por ejemplo, solo un resto  $G^1$  o hasta 15 restos  $G^1$  por molécula.

En moléculas individuales de tensioactivo (B1) con 2 o más restos  $G^1$ , los grupos monosacáridos (moléculas de azúcar) se pueden unir en cualquier posición, por ejemplo, en posición 1,6, en posición 1,2 o en posición 1,3 y preferiblemente en posición 1,6 o en posición 1,4. El enlace puede ser  $\alpha$  o  $\beta$ .

Los alcoholes Guerbet  $C_8$ - $C_{14}$ -alcoxilados (B2) y los procedimientos para su fabricación son conocidos *per se*.

10 En una realización de la presente invención, el tensioactivo (B2) se selecciona de alcoholes de Guerbet  $C_8$ - $C_{14}$  alcoxilados que llevan en el intervalo de 3 a 40 unidades de alcóxido por mol, preferiblemente de 5 a 30 unidades de alcóxido por mol e incluso más al menos 8 unidades de alcóxido por mol. Las unidades de alcóxido pueden seleccionarse de unidades de óxido de etileno, unidades de 1,2-óxido de propileno unidades de óxido de 1,3-propileno, unidades de óxido de 1,2-butileno, unidades de óxido de 1,4-butileno y combinaciones de al menos dos de las precedentes. En moléculas con al menos 3 unidades de alcóxido de al menos dos de las anteriores, las diferentes unidades de alcóxido pueden estar dispuestas aleatoriamente o en bloque.

Los respectivos alcoholes originales Guerbet  $C_8$ - $C_{14}$  se pueden seleccionar entre 2-etilhexanol, 2-n-propilheptanol, 2-isopropil-heptanol, 2-n-butiloctanol y 2-n-pentilnonanol, se prefieren 2-etilhexanol, 2-n-propilheptanol y 2-isopropil-heptanol. Se da más preferencia a 2-n-propilheptanol.

20 En muchos casos, el tensioactivo (B2) exhibe una distribución de peso molecular. En una realización de la presente invención,  $M_w/M_n$  de (B2) está en el intervalo de 1,1 a 5.

En una realización de la presente invención, las formulaciones según la invención pueden contener al menos un tensioactivo (B1) y al menos un tensioactivo (B2).

25 Las formulaciones de acuerdo con la invención son formulaciones acuosas. Esto significa que contienen al menos una polipropilenumina (A) alcoxilada y al menos un tensioactivo (B) y agua.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener al menos un disolvente no acuoso tal como, pero sin limitación a etanol, isopropanol, etilenglicol o 1,2-propilenglicol. Sin embargo, se prefiere que el contenido de agua de las formulaciones según la invención supere la suma de los disolventes no acuosos. En otras realizaciones, las formulaciones de acuerdo con la invención no contienen ningún disolvente no acuoso.

30 En una realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención tienen un contenido total de sólidos en el intervalo de 1,1 a 40 % en peso, basado en la formulación total, preferiblemente 6 a 35 % en peso y más preferiblemente 25 a 30 % en peso.

Se ha encontrado que las formulaciones de acuerdo con la invención son más eficientes, por ejemplo, con respecto al lavado de vajillas y el desengrasado, si el tensioactivo (B) está presente en una cantidad comparativamente baja.

35 En una realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención se seleccionan de formulaciones acuosas que contienen

en total en el intervalo de 0,1 a 1,0 % en peso de polipropilenumina alcoxilada (A), preferiblemente de 0,1 a 1,5 % en peso y aún más preferido de 0,2 a 0,5 % en peso,

40 en total en el intervalo de 0,5 a 10,0 % en peso de tensioactivo (B), preferiblemente de 1,0 a 5,0 % en peso e incluso más preferiblemente de 1,0 a 3,0 % en peso, seleccionado de

(B1) alquil poliglucósidos y

(B2) alcoholes Guerbet  $C_8$ - $C_{14}$  alcoxilados

y, opcionalmente, en total en el intervalo de 0,1 a 38,5 % en peso de al menos un tensioactivo (C), seleccionado de tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y tensioactivos de óxido de amina, en el contexto de la presente invención también se refiere a tensioactivos aniónicos (C), tensioactivos anfóteros (C) o tensioactivos de óxido de amina (C), respectivamente, o generalmente denominados tensioactivos (C),

45

porcentajes basados en el peso total de la formulación acuosa respectiva.

Uno o más tensioactivos (C) pueden estar presentes opcionalmente en las formulaciones de acuerdo con la invención y se describen a continuación con más detalle. El tensioactivo (C) es diferente del tensioactivo (B).

Ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados (C) son sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo- $C_8-C_{12}$ , de polietersulfatos de alcohol graso  $C_{12}-C_{18}$ , de semiésteres de ácido sulfúrico de alquilfenoles de  $C_4-C_{12}$  etoxilados (etoxilación: 3 a 50 moles de óxido de etileno/mol), ésteres alquílicos de ácido graso sulfo  $C_{12}-C_{18}$ , por ejemplo, de ésteres metílicos de ácidos grasos sulfo  $C_{12}-C_{18}$ , además de ácidos alquilsulfónicos  $C_{12}-C_{18}$  y de ácidos alquilarilsulfónicos  $C_{12}-C_{18}$ . Se da preferencia a las sales de metales alcalinos de los compuestos mencionados anteriormente, de forma particularmente preferible las sales de sodio.

En una realización de la presente invención, los tensioactivos aniónicos (C) se seleccionan de polietersulfatos de alcoholes grasos que, en el contexto de la presente invención, son en particular los semiésteres de ácido sulfúrico de alcanos  $C_{12}-C_{18}$  etoxilados (etoxilación: 3 a 50 moles de óxido de etileno / mol), preferiblemente de alcanos  $n-C_{12}-C_{18}$ .

Los ejemplos de tensioactivos anfóteros (C) son aquellos que tienen una carga positiva y una carga negativa en la misma molécula en condiciones de uso. Los ejemplos preferidos de tensioactivos anfóteros son los llamados tensioactivos de betaína. Muchos ejemplos de tensioactivos de betaína contienen un átomo de nitrógeno cuaternarizado y un grupo de ácido carboxílico por molécula. Un ejemplo particularmente preferido de tensioactivos anfóteros es la cocamidopropilbetaína (lauramidopropilbetaína).

Ejemplos de tensioactivos de óxido de amina (C) son compuestos de fórmula general (II)



donde  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se seleccionan independientemente entre sí de restos alifáticos, cicloalifático o alquileo  $C_2-C_4$  o alquilamido  $C_{10}-C_{20}$ . Preferiblemente,  $R^3$  se selecciona de alquilo  $C_8-C_{20}$  o alquileo  $C_2-C_4$  alquilamido  $C_{10}-C_{20}$  y  $R^4$  y  $R^5$  son ambos metilo.

Un ejemplo particularmente preferido es lauril dimetilaminóxido, a veces también llamado óxido de lauramina. Otro ejemplo particularmente preferido es el dimetilaminóxido de cocamidilpropilo, algunas veces también llamado óxido de cocamidopropilamina.

En una realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención comprenden al menos un tensioactivo aniónico (C) y al menos un tensioactivo de óxido de amina (C).

En una realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o más ingredientes adjuntos. Los ejemplos de ingredientes adjuntos son enzimas, por ejemplo, proteasas, lipasas, celulasas, hemicelulasas. Otros ejemplos de ingredientes adjuntos son tinturas y fragancias. Los ejemplos de tintes son Azul ácido 9, Amarillo ácido 3, Amarillo ácido 23, Amarillo ácido 73, Amarillo pigmentado 101, Verde ácido 1, Verde disolvente 7 y Verde ácido 25. Otros ejemplos de ingredientes adjuntos son modificadores de la reología, por ejemplo, espesantes, o NaCl. Otros ejemplos de ingredientes adjuntos son biocidas, por ejemplo, 1,2-bencisotiazolin-3-ona ("BIT") (comercialmente disponible como grados Proxel® de Avecia Lim.) o sales de metales alcalinos de los mismos; otros biocidas adecuados son 2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("MIT") y 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("CIT"), también 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, cloruros de benzalconio y 4,4'-dicloro-2-hidroxi-difenil éter. Otros ejemplos de ingredientes adjuntos son estabilizadores, tales como absorbentes de UV, por ejemplo, benzofenona, benzotriazolil butilfenol sulfonato sódico y ESQ como citrato de Tris(tetrametilhidroxipiperidinol). Otros tipos de estabilizadores son antioxidantes tales como, pero sin limitación, tocoferol BHT, antioxidantes fenólicos tales como pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato) y antioxidantes no fenólicos tales como didodecil 3,3'-tiodipropionato.

En una realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener al menos un disolvente orgánico, preferiblemente seleccionado de disolventes orgánicos miscibles en agua tales como etanol, isopropanol, etilenglicol y 1,2-propanodiol.

En una realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención tienen un valor de pH en el intervalo de 5 a 10, preferiblemente de 6 a 9.

En una realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención exhiben una viscosidad dinámica a 23 °C en el intervalo de 500 a 2200 mPa·s (viscosímetro Brookfield, eje No. 2, 50 rpm).

Preferiblemente, las formulaciones de acuerdo con la invención están libres de agentes blanqueadores tales como peróxidos.

Un aspecto adicional de la presente invención es el uso de formulaciones según la invención para limpiar superficies duras. Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para limpiar superficies duras usando al menos una formulación de acuerdo con la presente invención.

Las superficies duras como se usan en el contexto de la presente invención se definen como superficies de materiales insolubles en agua y, preferiblemente, no hinchables. Además, las superficies duras como se usan en el contexto de la presente invención son insolubles en acetona, alcohol blanco (aguarrás mineral) y alcohol etílico. Las

- superficies duras como se usan en el contexto de la presente invención preferiblemente también exhiben resistencia contra la destrucción manual tal como el rascado con las uñas. Preferiblemente, tienen una dureza de Mohs de 3 o más. Ejemplos de superficies duras son cristalería, azulejos, piedra, porcelana, esmalte, hormigón, cuero, acero, otros metales como hierro o aluminio, además madera, plástico, en particular resinas de melamina, polietileno, polipropileno, PMMA, policarbonatos, poliésteres como PET, además de poliestireno y PVC, y además, superficies de silicio (obleas). Particularmente ventajosas son las formulaciones según la invención cuando se usan para limpiar superficies duras que son al menos parte de objetos estructurados. En el contexto, tales objetos estructurados se refieren a objetos que tienen, por ejemplo elementos convexos o cóncavos, muescas, surcos, esquinas o elevaciones como protuberancias.
- 5
- 10 Las superficies duras preferidas se seleccionan de superficies duras que forman parte de una vajilla, vidrio, cubertería o utensilios de cocina. Los utensilios de cocina son, por ejemplo, pero no están limitados a ollas, woks, partes de barbacoa sucias con grasa, además, sartenes y prensas de ajo.
- En una realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención sirven como concentrado, y para la aplicación de lavado de vajillas a mano se pueden diluir con agua, por ejemplo, en una
- 15 relación volumétrica formulación /agua de 1:1 a 1:1,000.
- Cuando se usan para aplicaciones de lavado manual de vajillas, las formulaciones de acuerdo con la invención muestran excelentes propiedades. En particular, muestran excelentes propiedades desengrasantes.
- Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de formulaciones de acuerdo con la invención, en el contexto de la presente invención también denominado procedimiento de formulación de acuerdo con la invención. El procedimiento de formulación según la invención comprende el paso de mezclar
- 20 (A) al menos una polipropilenimina alcoxilada,
- (B) al menos un tensioactivo no iónico, seleccionado de
- (B1) alquil poliglucósidos y
- (B2) alcoholes Guerbet C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> alcoxilados,
- 25 y, opcionalmente,
- (C) al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos (C), tensioactivos anfóteros (C) o tensioactivos de óxido de amina (C) y, opcionalmente,
- (D) al menos un ingrediente adjunto.
- En una realización de la presente invención, el procedimiento de formulación de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 50 °C, preferiblemente a temperatura ambiente.
- 30 La etapa de mezclado puede realizarse mediante batido, o preferiblemente mediante agitación.
- En una realización preferida, el procedimiento de formulación de acuerdo con la invención se lleva a cabo mezclando al menos un tensioactivo no iónico (B) con agua y, opcionalmente, con al menos un tensioactivo (C), y luego añadiendo polipropilenimina alcoxilada (A).
- 35 Un aspecto adicional de la presente invención son las polipropileniminas alcoxiladas con una cadena principal de polipropilenimina lineal que no contiene grupos hidroxilo, en el contexto de la presente invención también se denominan copolímeros de injerto según la invención.
- Los copolímeros de injerto de acuerdo con la invención comprenden cadenas laterales alcoxi y una cadena principal lineal de polipropilenimina. Las polipropileniminas como se definen en el contexto de la presente invención también se pueden considerar como polipropileno poliaminas. Tienen al menos 6 átomos de N por molécula en forma de grupos amino, por ejemplo, como grupos NH<sub>2</sub> o como grupos amino secundarios.
- 40
- El término polipropilenimina en el contexto de la presente invención no se referirá únicamente a homopolímeros de polipropilenimina sino también a polialquileniminas que contienen elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH o elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH, elementos estructurales NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-NH, elementos estructurales de NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH, o elementos estructurales, (NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-NH pero los elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH o los elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-NH o los elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-NH son en su mayoría con respecto a la proporción molar. Las polipropileniminas preferidas contienen elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH que son en su mayoría con respecto a la proporción molar, por ejemplo, de 60 % en moles o más, más preferiblemente de al menos 70 % en moles, refiriéndose a todos los elementos estructurales de alquilenos. En una realización especial, la polipropilenimina se refiere a que tiene un elemento estructural de alquilénimina cero o uno por molécula que es diferente de NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH.
- 45
- 50

La cadena principal de los copolímeros de injerto según la invención no presenta ningún grupo hidroxilo. Por lo tanto, su valor de hidroxilo es cero mg KOH/g, determinado según DIN 53240. En el contexto de la presente invención, el término que la cadena principal de un copolímero de injerto de acuerdo con la invención no lleva ningún grupo hidroxilo se refiere a la cadena principal respectiva antes de la alcoxilación.

- 5 La cadena principal de los copolímeros de injerto según la invención puede tener un valor de amina primaria en el intervalo de 10 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente de 80 a 800 mg de KOH/g, más preferiblemente de 100 a 500 mg de KOH/g. El valor de la amina primaria se puede determinar de acuerdo con ASTM D2074-07.

- 10 La cadena principal de los copolímeros de injerto según la invención puede tener un valor de amina secundaria en el intervalo de 100 a 2000 mg de KOH/g, preferiblemente de 200 a 1500 mg de KOH/g, más preferiblemente de 300 a 1000 g de KOH/g. El valor de amina secundaria se puede determinar de acuerdo con ASTM D2074-07.

La cadena principal de los copolímeros de injerto de acuerdo con la presente invención preferiblemente no contiene ningún grupo amino terciario.

En una realización de la presente invención, la proporción molar de átomos de N terciarios se determina por espectroscopía de  $^{15}\text{N}$  RMN.

- 15 En una realización preferida de la presente invención, el peso molecular medio numérico  $M_n$  de la cadena principal de los copolímeros de injerto según la invención está en el intervalo de 300 a 4.000 g/mol, preferiblemente de 400 a 2.000 g/mol, determinado por cromatografía de exclusión por tamaño.

En una realización preferida de la presente invención, la distribución de masa molar  $M_w/M_n$  de la cadena principal de los copolímeros de injerto de acuerdo con la invención está en el intervalo de 1,2 a 20, preferiblemente de 1,5 a 7,5.

- 20 En una realización preferida de la presente invención, la densidad de carga catiónica de una cadena principal de copolímeros de injerto según la invención está en el intervalo de 4 a 22 meq/g de materia seca, preferiblemente en el intervalo de 6 a 18 meq/g de materia seca, determinada a un valor de pH en el intervalo de 3 a 4, por titulación.

En una realización de la presente invención, el peso molecular total (promedio numérico) de los copolímeros de injerto de acuerdo con la invención está en el intervalo de 550 a 10.000 g/mol, determinado por GPC.

- 25 En una realización de la presente invención, los copolímeros de injerto según la invención pueden tener un número de color Hazen en el intervalo de 10 a 800, preferiblemente en el intervalo de 50 a 650 y más preferiblemente en el intervalo de 100 a 500. El número de color Hazen se puede determinar según DIN en ISO 6271-1 o 6271-2.

En una realización de la presente invención, los copolímeros de injerto según la invención tienen un contenido de metal en el intervalo de 1 a 5 ppm, determinado, por ejemplo, por espectroscopía de absorción atómica.

- 30 En una realización de la presente invención, los copolímeros de injerto según la invención tienen unidades de óxido de alquileo y unidades de alquilénimina en una relación molar en el intervalo de 1:1 a 100:1, preferiblemente 2:1 a 50:1.

- 35 En una realización de la presente invención, los copolímeros de injerto según la invención exhiben un valor de base en el intervalo de 0,5 a 5 mg de KOH/g. El valor de base se determina ventajosamente esencialmente de acuerdo con ASTM D4739-1 1.

En una realización de la presente invención, los copolímeros de injerto según la invención se seleccionan entre aquellos que tienen una cadena principal de polipropilenimina con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 300 a 4.000 g/mol, preferiblemente de 400 a 2.000 g/mol.

- 40 En otra realización, los copolímeros de injerto según la invención pueden derivarse, por ejemplo, mediante cuaternarización o mediante sulfatación.

- 45 En una realización de la presente invención, la polipropilenimina alcoxilada (A) se cuaternariza, total o parcialmente, o se sulfata, total o parcialmente. Preferiblemente, la polipropilenimina alcoxilada (A) está cuaternarizada, total o parcialmente, y se sulfata, total o parcialmente, en un grado similar a la cuaternarización. La cuaternarización puede realizarse, 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 dialquilo  $C_1-C_4$  en presencia de una base, especialmente con sulfato de dimetilo o con sulfato de dietilo. Las bases adecuadas son, por ejemplo, NaOH y KOH.

- 50 La cuaternarización y la sulfatación combinadas se pueden lograr, 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 cuaternarización, por ejemplo, con un ácido carboxílico, tal como ácido láctico, o con un ácido mineral como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. En otra realización, se puede hacer reaccionar una polipropilenimina alcoxilada (A) cuaternarizada con un reactivo de sulfatación tal como, pero sin limitación, ácido sulfúrico (preferiblemente de 75 a 100 % de concentración, más preferiblemente de 85 a 98 % de

concentración), óleum, SO<sub>3</sub>, ácido cloro sulfúrico, cloruro de sulfurilo, ácido amidosulfúrico y similares. Si se selecciona cloruro de sulfurilo como agente de sulfatación, el cloruro puede eliminarse mediante tratamiento acuoso después de la sulfatación.

5 Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de los copolímeros de injerto de acuerdo con la invención, que en lo sucesivo también se denominará procedimiento de acuerdo con la invención. En una realización, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende los siguientes pasos:

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

(b) hacer reaccionar la polipropilenimina obtenida según el paso (a) con al menos un óxido de alquileo.

10 Los pasos anteriores también se denominan paso (a) o paso (a) del procedimiento de acuerdo con la invención y como paso (b) o paso (b) del procedimiento según la invención, respectivamente.

En una realización preferida de la presente invención, el paso (a) del procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse por una politransaminación (policondensación) de propanodiamina y, opcionalmente, por lo menos una diamina adicional en presencia de un catalizador.

15 Ejemplos de propanodiaminas son propano-1,2-diamina y propano-1,3-diamina y mezclas de los mismos. Particularmente preferidas son las policondensaciones de propano-1,3-diamina.

Opcionalmente, hasta 40 % en moles de la propanodiamina puede reemplazarse por una o más diaminas alifáticas distintas de propanodiamina, en particular hasta 30 % en moles.

20 Ejemplos de diaminas alifáticas adicionales son diaminas lineales, ramificadas o cíclicas. Ejemplos especiales son etilenodiamina, butilenodiamina, por ejemplo, 1,4-butilenodiamina o 1,2-butilenodiamina, diaminopentano, por ejemplo, 1,5-diaminopentano o 1,2-diaminopentano, diaminohexano, por ejemplo, 1,6-diaminohexano o 1,2-diaminohexano o 1,5-diamino-2-metilpentano, 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, diaminododecano, por ejemplo, 1,10-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, diaminoundecano, por ejemplo, 1,11-diaminoundecano o 1,2-diaminoundecano, diaminododecano, por ejemplo, 1,12-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, 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.

30 En el contexto de la presente invención, los compuestos con 2 grupos NH<sub>2</sub> y un grupo amino terciario, tales como, pero sin limitación, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina, también se consideran diaminas.

En una realización particularmente preferida, la cadena principal del copolímero de injerto de acuerdo con la invención puede obtenerse mediante una politransaminación de propano-1,3-diamina, sin diamina adicional distinta de propano-1,3-diamina, en presencia de un catalizador

35 Los catalizadores adecuados para el paso (a) del procedimiento según la invención son catalizadores particularmente heterogéneos que contienen al menos uno o más metales de transición seleccionados de Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt, preferiblemente de Co, Ni, Ru, Cu y Pd, y particularmente preferible Co, Ni o Cu, así como mezclas de al menos dos de los anteriores. Los metales anteriores también pueden denominarse metales catalíticamente activos en el contexto de la presente invención.

40 En una realización de la presente invención, un metal catalíticamente activo puede doparse 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 pueda obtenerse activando una aleación de un metal catalíticamente activo y al menos un metal adicional, en particular aluminio. Los preferidos son Raney-Nickel y Raney-Cobalt.

45 En una realización del procedimiento según la invención, se pueden aplicar catalizadores de soportados con Pd o soportados con Pt. Los materiales de soporte preferidos son carbono, por ejemplo, como carbón vegetal, así como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>.

50 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 así llamado componente catalíticamente activo es usualmente un compuesto del metal catalíticamente activo respectivo, por ejemplo, un óxido o un hidróxido, tal como, aunque sin limitación, CoO, CuO, NiO o mezclas de cualquier combinación de los mismos.

El paso (a) del procedimiento según la invención 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 de 1 a 200 bar e incluso más preferiblemente bajo una presión de hidrógeno en el intervalo de 1 a 100 bar.

5 El paso (a) del procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 200 °C. Preferiblemente, la temperatura está en el intervalo de 90 a 180 °C y preferiblemente en el intervalo de 120 a 160 °C.

En una realización de la presente invención, el paso (a) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo a una presión en el intervalo de 1 a 400 bar, preferiblemente en el intervalo de 1 a 200 bar e incluso más preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 bar.

10 Durante el paso (a) del procedimiento de acuerdo con la invención, se prefiere eliminar el amoníaco desarrollado.

15 El paso (b) del procedimiento según la invención comprende hacer reaccionar la polipropilenimina obtenida en el paso (a) 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 los anteriores. 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 al azar o en bloque.

20 El paso (b) del procedimiento según la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados se seleccionan, por ejemplo, de bases fuertes tales como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, alcóxidos de sodio o potasio tales como metilato de potasio ( $\text{KOCH}_3$ ), tert-butóxido de potasio, etóxido de sodio y metilato de sodio ( $\text{NaOCH}_3$ ), preferiblemente de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. Otros ejemplos 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 metal alcalino y a los alcóxidos de metal alcalino, prefiriéndose especialmente el hidróxido de potasio y el hidróxido de sodio. Las cantidades de uso típicas para la base son de 0,05 a 10 % en peso, en particular de 0,5 a 2 % en peso, basado en la cantidad total de polipropilenimina y óxido de alquileo.

25 En una realización de la presente invención, el paso (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 90 a 240 °C, preferiblemente de 120 a 180 °C, en un recipiente cerrado.

En una realización de la presente invención, el paso (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 1 a 10 bar, preferiblemente de 1 a 8 bar.

30 En una realización de la presente invención, se introducen óxido(s) de alquileo en polipropilenimina del paso (a) y opcionalmente en el 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. Los óxidos de alquileo se pueden 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 seguridad adicional contra la poliadición tipo explosión del óxido de alquileo.

35 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 distribuirán de forma prácticamente aleatoria. Las variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter pueden surgir debido a las diferentes velocidades de reacción de los óxidos de alquileo. Las variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter se pueden lograr arbitrariamente introduciendo también una mezcla de óxido de alquileo de composición controlada por programa. En caso de que posteriormente se hagan reaccionar óxidos de alquileo diferentes, se obtienen cadenas de poliéter con una distribución de tipo bloque de las unidades de óxido de alquileo.

40 En una realización preferida de la presente invención, el paso (b) puede consistir en dos o más subpasos, de las cuales el primer subpaso consiste en realizar inicialmente solo una alcoxilación incipiente de la polipropilenimina resultante del paso (a). En la alcoxilación incipiente, la polipropilenimina resultante del paso (a) se hace reaccionar con una porción de la cantidad total de óxido de alquileo utilizada que corresponde a 1 mol de óxido de alquileo por mol de resto NH. La alcoxilación incipiente generalmente se lleva a cabo en ausencia de un catalizador, preferiblemente en una solución acuosa.

En una realización de la presente invención, la alcoxilación incipiente puede realizarse a una temperatura de reacción de 70 a 200 °C, preferiblemente de 80 a 160 °C.

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

En un segundo subpaso y, opcionalmente, en subpasos posteriores, la alcoxilación adicional se efectúa luego por reacción subsiguiente con óxido de alquileo. La alcoxilación adicional típicamente se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

- El segundo subpaso - y los subsiguientes subpasos opcionales - pueden realizarse cada uno a granel, en la realización (i), o en un disolvente orgánico, en la realización (ii). En la realización (i), se puede eliminar agua de la solución acuosa de la polipropilenimina incipientemente alcoxilada obtenida en el primera subpaso. Tal eliminación de agua se puede hacer calentando a una temperatura en el intervalo de 80 a 150 °C a una presión reducida en el intervalo de 0,01 a 0,5 bar y destilando el agua.
- En una realización de la presente invención, la reacción posterior con óxido(s) de alquileo se realiza típicamente a una temperatura de reacción en el intervalo de 70 a 200 °C y preferiblemente de 100 a 180 °C.
- En una realización de la presente invención, la posterior reacción con óxido (s) de alquileo se realiza típicamente a una presión de hasta 10 bar y, en particular, hasta 8 bar.
- 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 de 0,5 a 12 horas.
- Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados para la realización (ii) son disolventes orgánicos apróticos no polares y polares. Los ejemplos de disolventes apróticos no polares particularmente adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como hexano, ciclohexano, tolueno y xileno. Ejemplos de disolventes apróticos polares particularmente adecuados son éteres, en particular éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano, además N,N-dialquilamidas tales como dimetilformamida y dimetilacetamida, y N-alquilactámas tales como N-metilpirrolidona. También es posible usar mezclas de al menos dos de los disolventes orgánicos anteriores. Los disolventes orgánicos preferidos son xileno y tolueno.
- En la realización (ii), la solución obtenida en el primer paso, antes o después de la adición de catalizador y disolvente, se deshidrata antes de someterse a óxido de alquileo, efectuándose ventajosamente dicha eliminación de agua eliminando el agua a una temperatura en el intervalo de 120 a 180 °C, preferiblemente soportada por una corriente de nitrógeno. La reacción posterior con el óxido de alquileo puede efectuarse como en la realización (i). En la realización (i), el copolímero de injerto de acuerdo con la invención se obtiene directamente a granel y puede disolverse en agua, si se desea. En la realización (ii), el disolvente orgánico normalmente se elimina y se reemplaza por agua. Los copolímeros de injerto según la invención pueden aislarse alternativamente a granel.
- Habiendo realizado el paso (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene el copolímero de injerto de acuerdo con la invención.
- El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender los siguientes pasos de elaboración tales como la purificación del copolímero de injerto según la invención.
- En otra realización, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende los siguientes pasos:
- (a') proporcionar una polipropilenimina con una cadena principal lineal de polipropilenimina que está libre de grupos hidroxilo,
- (b') hacer reaccionar la polipropilenimina de acuerdo con el paso (a') con al menos un óxido de alquileo.
- Las polipropileniminas con una cadena principal lineal de polipropilenimina que está libre de grupos hidroxilo se han descrito anteriormente.
- El paso (b') del procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar análogamente al paso (b) del procedimiento de acuerdo con la invención.
- Los copolímeros de injerto de acuerdo con la invención son particularmente útiles como ingrediente para las formulaciones de acuerdo con la invención.
- Si se desea, es posible cuaternarizar copolímeros de injerto de acuerdo con la invención o sulfatarlos. En particular, es posible cuaternarizarlos y sulfatarlos.
- La cuaternarización puede realizarse, por ejemplo, haciendo reaccionar un copolímero de injerto según la invención con un agente de alquilación tal como un haluro de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo, con bromuro de metilo, cloruro de etilo, yoduro de metilo, bromuro de n-butilo, bromuro de isopropilo, o con un di-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfato, opcionalmente en presencia de una base, especialmente con sulfato de dimetilo o con sulfato de dietilo. Las bases adecuadas son, por ejemplo, NaOH y KOH. La temperatura para la cuaternarización puede seleccionarse en el intervalo de 50 a 100 °C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 80 °C. En la mayoría de los casos, el reactivo de alquilación reacciona cuantitativamente, pero se puede aplicar un acceso si se desea la cuaternarización completa.
- La cuaternarización y la sulfatación combinadas se pueden lograr, por ejemplo, haciendo reaccionar primero una polipropilenimina alcoxilada (A) con un di-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfato en presencia de una base, luego acidificando la mezcla de reacción obtenida de la cuaternarización, por ejemplo, con un ácido carboxílico, tal como ácido láctico, o con un ácido mineral como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. En otra realización, se puede hacer reaccionar una polipropilenimina alcoxilada cuaternarizada (A) con un reactivo de sulfatación tal como, pero sin limitación, ácido

sulfúrico (preferiblemente de 75 a 100 % de concentración, más preferiblemente de 85 a 98 % de concentración), óleum, SO<sub>3</sub>, ácido clorosulfúrico, cloruro de sulfurilo, ácido amidosulfúrico y similares. Si se selecciona cloruro de sulfurilo como agente de sulfatación, el cloruro puede eliminarse mediante tratamiento acuoso después de la sulfatación.

- 5 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 de copolímero de injerto según la invención, cuaternarizado o no. Las temperaturas adecuadas para la sulfatación están en el intervalo de cero a 100 °C, preferiblemente de 5 a 50 °C.

- 10 Un aspecto adicional de la presente invención son las polipropileniminas obtenidas de acuerdo con el paso (a) del procedimiento de acuerdo con la invención descrita anteriormente. Las polipropileniminas de acuerdo con la presente invención no soportan ningún grupo hidroxilo, y su valor de hidroxilo es cero. Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para preparar polipropilenimina, comprendiendo dicho procedimiento el paso (a) del procedimiento según la invención descrito anteriormente.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de trabajo.

Observaciones generales: los porcentajes son % en peso, a menos que se indique expresamente lo contrario.

- 15 Los valores de amina se determinaron de acuerdo con ASTM D2074-07.

Principios de prueba de la prueba de placa limpia: Cap. Nitsch et al. SOFW Journal, 128, p. 23 ff. 2002.

NI: litros de norma

EO: unidad de óxido de etileno, PO: unidad de óxido de propileno

El valor de amina se determinó de acuerdo con DIN 53176.

- 20 La densidad de carga de las polipropileniminas alcoxiladas (A) siempre se determinó por titulación tal como se describe a continuación (ver también: Horn, Prog. Colloid & Polym. Sci. 1978, 65, 251):

- 25 1 g de la polipropilenimina alcoxilada (A) en cuestión se disolvió en 100 ml de agua desmineralizada. Se usó una solución tampón y HCl acuoso para establecer un pH de 4,0, determinado potenciométricamente. Se añadieron tres ml de una solución acuosa de azul de toluidina (50 mg/l de agua) y se tituló la solución de N/400-KPVS (sulfato de polivinilo de potasio) (Wako) con una concentración de 0,0004 meq/ml hasta que cambió el color 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 N/400-KPVS [ml]

- 30 I. Síntesis de copolímeros de injerto según la invención

I.1 Paso (a): síntesis de polipropileniminas lineales

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

- 35 Un recipiente de acero de 300 ml conectado a un reactor tubular con un diámetro interior de 27 mm se cargó con 200 ml de 1,3-propilendiamina ("1,3-PDA"). Desde allí, 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 en comprimidos de ZrO<sub>2</sub> (3-3 cm) que estaban ubicados en el reactor tubular. La temperatura de reacción fue 160 °C. En la parte superior del reactor tubular, el gas se separó de la fase líquida y el líquido volvió a circular en el recipiente de acero. La reacción se continuó durante 2 horas. Se obtuvo L-PPI.1. Sus propiedades se resumen en la Tabla 1.

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

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

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

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

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

- 45 En un reactor tubular con un diámetro interior de 27 mm, se alimentó 1,3-PDA continuamente, junto con 10 NI/h de gas hidrógeno, sobre un catalizador de lecho fijo que consistía en Co como metal activo. La presión era de 50 bar, la

temperatura de 170 °C. Se alimentó 1,3-PDA al reactor con 0,8 kg/L<sub>cat</sub>·h. Se obtuvo un producto bruto. Después de destilar el 1,3-PDA sin reaccionar, el dímero y el trímero de 1,3-PDA del producto bruto, se obtuvo 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

5 En un reactor tubular con un diámetro interno de 27 mm, se alimentó 1,3-PDA continuamente, junto con 10 NI/h de gas de hidrógeno, sobre un catalizador de lecho fijo que consiste en Co como el metal activo. La presión era 50 bar, la temperatura 160 °C. Se alimentó 1,3-PDA al reactor con 0,8 kg/L<sub>cat</sub>·h. Se obtuvo un producto bruto. Después de destilar el 1,3-PDA sin reaccionar, el dímero y el trímero de 1,3-PDA del producto bruto, se obtuvo L-PPI.4 como un líquido incoloro. Sus propiedades se resumen en la Tabla 1.

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

En un reactor tubular con un diámetro interno de 27 mm, se alimentó 1,3-PDA continuamente, junto con 10 NI/h de gas hidrógeno, sobre un catalizador de lecho fijo que consiste en Co como el metal activo. La presión era a 50 bar, la temperatura a 160 °C. Se alimentó 1,3-PDA al reactor con 0,6 kg/L<sub>cat</sub>·h. El producto bruto así obtenido mostró el 7 % del 1,3-PDA restante basado en el % de área de GC factorizado. Después de separar por destilación el 1,3-PDA sin reaccionar, el dímero y el trímero de 1,3-PDA del producto bruto, se obtuvo L-PPI.6 como un líquido incoloro. Mn: 302 g/mol, Mw: 533 g/mol y Mw/Mn: 1,8

Tabla 1: polipropileniminas lineales y sus propiedades

| No.                            | PAV | SAV | PAV/SAV | M <sub>n</sub> [g/mol] | Mw/Mn |
|--------------------------------|-----|-----|---------|------------------------|-------|
| 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   |
| PAV: valor de amina primaria   |     |     |         |                        |       |
| SAV: valor de amina secundaria |     |     |         |                        |       |

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

20 NI: litro de norma

1.2 Paso (b): alcoxilación de polipropileniminas lineales

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

25 Se cargó un 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. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 110 °C. Se añadió 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 estaban presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90 °C. Copolímero de injerto según la invención Se obtuvo GC.1 como un aceite amarillo altamente viscoso (522 g).

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

30 Se cargó un autoclave de 2 litros con 76,9 g de GC.1 y 1,6 g de KOH (gránulos, KOH al 50 % en peso, resto de agua). El autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) a 120 °C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. Luego, el autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140 °C bajo una presión de 1 bar. Se añadió 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 estaban presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90 °C. Copolímero de injerto según la invención Se obtuvo GC.2 como un sólido ceroso ligeramente amarillo (399,5 g).

35

## ES 2 650 075 T3

### I.2.3 Alcoxilación con relación molar EO/NH de 20:1

Se cargó un autoclave de 2 litros con 64,0 g de GC.1 y 2,6 g de KOH (gránulos, 50 % en peso de KOH, resto de agua). El autoclave se calentó a presión reducida (10 mbar) a 120 °C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. Luego, el autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140 °C bajo una presión de 1 bar. Se añadió 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 estaban presentes, se eliminaron a presión reducida (10 mbar) a 90 °C. Copolímero de injerto según la invención Se obtuvo GC.3 como un sólido ceroso ligeramente amarillo (630,6 g). Valor de la amina: 57,2 mg de KOH/g.

### I.2.4 Alcoxilación con una relación molar EO/PO/NH de 10:7:1

Un autoclave de 2 litros se cargó con 225,6 g de GC.2 y 0,8 g de KOH (gránulos, 50 % en peso de KOH, el resto agua). El autoclave se calentó bajo presión reducida (10 mbar) a 120 °C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. Luego, el autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140 °C bajo una presión de 1 bar. Una cantidad de 187,9 g de óxido de propileno se agregó 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 estaban presentes, se eliminaron bajo presión reducida (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto según la invención GC.4 se obtuvo como un sólido ceroso ligeramente amarillo (405 g). Valor de amina: 58,3 mg de KOH/g.

### I.2.5 Alcoxilación con una relación molar EO/PO/NH de 24:16:1

Un autoclave de 2 litros se cargó con 242,8 g de GC.3 y 1,1 de KOH (gránulos, 50 % en peso de KOH, el resto agua). El autoclave se calentó bajo presión reducida (10 mbar) a 120 °C y se agitó durante dos horas para eliminar el agua. Luego, el autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140 °C bajo una presión de 1 bar. La cantidad 46,1 g de óxido de etileno se agregó y se le permitió reaccionar durante 3 horas. Luego, una cantidad de 242,9 g de óxido de propileno se agregaron 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 estaban presentes, se eliminaron bajo presión reducida (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto según la invención GC.5 se obtuvo como sólido café claro (506 g). Valor de amina: 28,6 mg de KOH/g.

### I.2.6 Alcoxilación con una relación molar BuO/NH de 1:1

Un autoclave de 2 litros se cargó con 193,7 g de L-PPI.1 y 9,7 g de agua. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 110 °C. Una cantidad de 293,6 g de 1-2-óxido de butileno se agregó en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla se agito a 110 °C durante 3 horas. El agua y los compuestos volátiles si estaban presentes, fueron eliminados al vacío (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.6 se obtuvo como un aceite amarillo altamente viscoso (460 g).

### I.2.7 Alcoxilación con una relación molar BuO/NH de 3:1

Un autoclave de 2 litros se cargó con 232,4 g de GC.6 y 2,0 de KOH (gránulos, 50 % en peso de KOH, el resto agua). El autoclave se calentó bajo presión reducida (10 mbar) a 120 °C y se agito durante dos horas para eliminar el agua. Luego, el autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140 °C bajo una presión reducida de 1 bar. Una cantidad de 280 g de 1-2,óxido de butileno se agregó en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agito a 140 °C durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles si estaban presentes, se eliminaron bajo presión reducida (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto según la invención GC.7 se obtuvo como sólido café claro (475,1 g). Valor de amina: 200,8 mg de KOH/g.

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

Un autoclave de 2 litros se cargó con 204,4 g de L-PPI.1 y 10,2 g de agua. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 110 °C. Una cantidad de 249,6 g de óxido de propileno se agregó en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agito a 110 °C durante 3 horas. El agua y los compuestos volátiles si estaban presentes, se eliminaron al vacío (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.8 se obtuvo como un aceite amarillo altamente viscoso (453 g).

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

Un autoclave de 2 litros se cargó con 73,8 g de GC.8 y 2,7 de KOH (gránulos, 50 % en peso de KOH, el resto agua). El autoclave se calentó bajo presión reducida (10 mbar) a 120 °C y se agito durante dos horas para eliminar el agua. Luego, el autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140 °C bajo una presión reducida de 1 bar. Una cantidad de 608,6 g de óxido de propileno se agregaron en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agito a 140 °C durante cinco horas. El agua y los compuestos volátiles si estaban presentes, se eliminaron bajo presión reducida (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.9 se obtuvo como aceite viscoso amarillo (660,4 g). Valor de amina: 54,4 mg de KOH/g.

## ES 2 650 075 T3

### 1.2.10 Alcoxilación con una relación molar EO/PO/NH de 24: 16:1

Un autoclave de 2 litros se cargó con 281,9 g de GC.9 y 1,2 g de KOH (gránulos, 50 % en peso de KOH, el resto agua). El autoclave se calentó bajo presión reducida (10 mbar) a 120 °C y se agito durante dos horas para eliminar el agua. Luego, el autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140 °C bajo una presión de 1 bar. Una cantidad de 305,2 g de óxido de etileno se agregaron en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agito a 140 °C durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles si estaban presentes, se eliminaron bajo presión reducida (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.10 se obtuvo como aceite viscoso amarillo (547,4 g). Valor de amina: 28,1 mg de KOH/g.

### 1.2.11 Alcoxilación con una relación molar EO/NH de 30:1

Un autoclave de 2 litros se cargó con 424,0 g de GC.3 y 1,0 g de KOH (gránulos, 50 % en peso de KOH, el resto agua). El autoclave se calentó bajo presión reducida (10 mbar) a 120 °C y se agito durante dos horas para eliminar el agua. Luego, el autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140 °C bajo presión reducida de 1 bar. Una cantidad de 201,1 g de óxido de etileno se agregó durante dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agito a 140 °C durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles si estaban presentes, se retiraron bajo presión reducida (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.11 se obtuvo como aceite viscoso café claro (603 g). Valor de amina: 39,3 mg de KOH/g.

### 1.2.12 Alcoxilación con una relación molar EO/NH de 40:1

Un autoclave de 2 litros se cargó con 210,0 g de GC.11 y 0,6 g de KOH (gránulos, 50 % en peso de KOH, el resto agua). El autoclave se calentó bajo presión reducida (10 mbar) a 120 °C y se agito durante dos horas para eliminar el agua. Luego, el autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140 °C bajo presión de 1 bar. Una cantidad de 67,6 g de óxido de etileno se agregó en 30 minutos. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agito a 140 °C durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles si estaban presentes, se eliminaron bajo presión reducida (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.12 se obtuvo como sólido café claro (275 g). Valor de amina: 30,9 mg de KOH/g.

### 1.2.13 Alcoxilación con una relación molar EO/NH de 1:1

Un autoclave de 2 litros se cargó con 190,9 g de L-PPI.2 y 9,5 g de agua. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 110 °C. Una cantidad de 191,8 g de óxido de etileno se agregó en dos horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agito a 110 °C durante 3 horas. El agua y los compuestos volátiles si estaban presentes, se eliminaron al vacío (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.13 se obtuvo como un aceite amarillo altamente viscoso (340 g).

### 1.2.14 Alcoxilación con una relación molar EO/NH de 20:1

Un autoclave de 2 litros se cargó con 60,0 g de GC.13 y 1,3 de KOH (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y luego se calentó a 140 °C bajo presión de 1 bar. Una cantidad de 571,3 g de óxido de etileno se agregó en 3 horas. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agito a 140 °C durante tres horas. El agua y los compuestos volátiles si estaban presentes, se eliminaron bajo presión reducida (10 mbar) a 90 °C. El copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.14 se obtuvo como sólido café claro (624,4 g). Tensión superficial (1 g/l, 25 °C): 60,3 en mN/m, determinada de acuerdo con el EN 14370.

### 1.2.15 Cuaternarización de una polipropilenimina alcoxilada

En un recipiente de reacción de 250 ml con una entrada de nitrógeno, se calentó una cantidad de 160 g GC.3 a 70 °C bajo una corriente de nitrógeno constante. 20,56 de dimetil sulfato se agregaron gota a gota, la temperatura se mantuvo en 70 a 75 °C. Después de que la adición de dimetil sulfato se había completado la mezcla de reacción así obtenida se agito durante dos horas a 70 °C bajo nitrógeno y luego se enfrió a temperatura ambiente. Luego, el valor del pH (medido 10 % en agua) se ajustó a 9,4 con 3,2 g de hidróxido de sodio (50 % en agua). 178 g de copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.15 se obtuvieron como un sólido café (valor de amina: 0,0 mg KOH/g). El grado de cuaternarización fue del 100 %.

### 1.2.16 Sulfatación de polipropilénimina alcoxilada cuaternarizada

1,6 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (96 %) se agregaron a 70,0 g de GC.15 a 60 °C bajo atmosfera de nitrógeno. La temperatura se elevó a 90 °C y la mezcla se estableció bajo vacío (15 mbar) durante 3 horas. Después de enfriar a 60 °C el pH se ajustó con 1,5 g de hidróxido de sodio (50 % de solución en agua) a 9,4. Una cantidad de 65 g de copolímero de injerto de acuerdo con la invención GC.16 se obtuvo como un sólido café.

II. Elaboración de las formulaciones de referencia, formulaciones de acuerdo con la invención y de formulaciones comparativas

II.1 Elaboración de las formulaciones de referencia

Se utilizaron los siguientes ingredientes:

(A.1): GC.3

(A.2): GC.5

5 (B1.1): n-alquil-C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-poliglucósido, x = 1,4, relación molar de n-alquil-C<sub>8</sub>-poliglucósido a n-alquil-C<sub>10</sub>-poliglucósido 45: 55.

(B2.1): n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CH(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)-CH<sub>2</sub>-EO<sub>8</sub>

(C.1): C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-SO<sub>3</sub>Na

(C.2): cocamido propil betaina

10 (C.3): óxido de n-dodecil dimetil amina

Las formulaciones de referencia fueron hechas al mezclar la mitad de un litro de agua con las cantidades respectivas de los tensioactivos (B) y (C) con 50 ml de etanol y agregar agua a un kg. La composición de las formulaciones de referencia RF.1 a RF.14 y los ensayos con tales formulaciones de referencia se han resumido en la Tabla 2.

15 Tabla 2: Formulaciones de referencia y sus propiedades

|                    | C-RF.1 | RF.2 | RF.3 | RF.4 | RF.5 | RF.6 | RF.7 | RF.8 |
|--------------------|--------|------|------|------|------|------|------|------|
| (B1.1)             | ----   | 4,5  | 2    | 1    | ---  | ---  | 2    | ---  |
| (B2.1)             | ---    | ---  | ---  | ---  | 4,5  | 2,5  | 2,5  | ---  |
| (C.1)              | 21     | 16,5 | 20   | 20   | 16,5 | 18,5 | 17,5 | 21   |
| (C.2)              | 7      | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | ---  |
| (C.3)              | ---    | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | 7    |
| Valor de pH        | 7      | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 8    |
| Ensayo de aceite 1 | 37     | 51   | 43   | 42   | 50   | 46   | 58   | 40   |
| Ensayo de aceite 2 | 28     | 45   | 35   | 36   | 44   | 41   | 51   | 25   |
| Placas limpias 1   | 16     | 22   | 20   | 20   | 23   | 21   | 23   | 17   |
| Placas limpias 2   | 20     | 25   | 24   | 22   | 27   | 25   | 26   | 19   |
| Placas limpias 3   | 13     | 19   | 19   | 17   | 21   | 19   | 21   | 16   |

Todas las cantidades en % en peso, con base en el peso total de la respectiva formulación de referencia.

Tabla 2 (Continuación)

|             | RF.9 | RF.10 | RF.11 | RF.12 | RF.13 | RF.14 |
|-------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (B1.1)      | 4,5  | 2     | 1     | ---   | ---   | 2     |
| (B2.1)      | ---  | ---   | ---   | 4,5   | 2,5   | 2,5   |
| (C.1)       | 16,5 | 20    | 20    | 16,5  | 18,5  | 17,5  |
| (C.2)       | ---  | ---   | ---   | ---   | ---   | ---   |
| (C.3)       | 7    | 7     | 7     | 7     | 7     | 7     |
| Valor de pH | 8    | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     |
| Ensayo de   | 55   | 48    | 40    | 49    | 46    | 53    |

## ES 2 650 075 T3

|                    |    |    |    |    |    |    |
|--------------------|----|----|----|----|----|----|
| aceite 1           |    |    |    |    |    |    |
| Ensayo de aceite 2 | 40 | 38 | 36 | 38 | 36 | 46 |
| Placas limpias 1   | 23 | 20 | 18 | 21 | 19 | 22 |
| Placas limpias 2   | 25 | 23 | 24 | 27 | 26 | 27 |
| Placas limpias 3   | 23 | 21 | 19 | 23 | 20 | 21 |

Ensayo de aceite 1: el ensayo de aceite de oliva a 45 °C, en ml de aceite de oliva

Ensayo de aceite 2: el ensayo de aceite de oliva a 25 °C, en ml de aceite de oliva

Placas limpias 1: número de placas limpias, manteca, 50 °C

Placas limpias 2: número de placas limpias, suciedad ITWII, 45 °C

5 Placas limpias 3: número de placas limpias, suciedad ITWII, 22 °C

Para elaborar formulaciones de acuerdo con la invención o formulaciones comparativas, la cantidad de (A) u óxido de polietileno etoxilado se agregó a la respectiva formulación de referencia.

La composición de las formulaciones de acuerdo con la invención y las formulaciones comparativas se han resumido en la tabla 3.

10 La siguiente polietilenimina etoxilada se utilizó para propósitos comparativos: óxido de polietileno etoxilado, 20 grupo EO/NH,  $M_n$ : 30,000 g/mol.

III. Ensayo de lavado de plato a mano de las formulaciones de acuerdo con la invención y de las formulaciones comparativas.

III.1 Ensayo con aceite de oliva

15 En un vaso de 2500 ml, se colocaron 1000 g de agua destilada junto con 1 g de la formulación de referencia correspondiente, la formulación de acuerdo con la invención o la formulación comparativa, respectivamente. La solución resultante se calentó entonces a 45 °C o a 25 °C al utilizar un agitador magnético con una placa de calentamiento y un termómetro de contacto ajustable. La generación de espuma tuvo lugar al agitar 2 minutos de  
20 corrido con una velocidad rotacional de 400 vueltas por minuto. Luego, se agregaron 0,40 ml de aceite de oliva paso a paso automáticamente en intervalos de un minuto utilizando un Dosimat 665 de Metrohm con una unidad de dosificación intercambiable de 20 ml. Se alcanzó al final de la evaluación cuando la superficie de la solución del lavado de platos estuvo completamente libre de espuma. Finalmente, tuvo lugar el registro de la cantidad de aceite de oliva en ml agregado a este punto. Entre más aceite de oliva se tenga que agregar, más eficiente es la respectiva formulación de lavado de platos.

25 III.2 Ensayo de placa limpia

Este es un procedimiento adecuado para líquidos y para lavado de platos y recomendado por IKW, que determina la estabilidad de la espuma en la presencia de suelo mezclado y/o grasa.

Las placas se ensucian utilizando dos diferentes tipos de suciedades de ensayo (IKWII y Manteca). Ver las condiciones de ensayo en las tablas dadas a continuación.

30 Suciedad IKWII: 60 5 en peso de grasa, 30 % en peso de carbohidratos, 10 % en peso de proteínas.

Cada placa se ensucio con 1,7 g de grasa (placas limpias) o 5,0 g de suciedad IKWII (placas limpias 2, placas limpias 3).

35 El agua aplicada tuvo una dureza 16° dH. Se colocó una cantidad de 5 litros de agua junto con 2 g (placas limpias 2, placas limpias 3) o 1 g (placas limpias 1) de la formulación de referencia correspondiente, la formulación de acuerdo con la invención o la formulación comparativa, respectivamente, en un balde con agitador.

## ES 2 650 075 T3

Tabla 3: Formulaciones de acuerdo con la invención, formulaciones comparativas, y sus propiedades.

|                    | C-AF.1 | C-AF.2 | AF.3 | AF.4 | C-AF.5 | AF.6 | C-AF.7 | AF.8 |
|--------------------|--------|--------|------|------|--------|------|--------|------|
| (A): GC.3          |        | ---    | 0,35 | 0,16 | ---    | 0,35 | ---    | 0,35 |
| PEI                | 0,35   | 0,35   | ---  | ---  | 0,35   | ---  | 0,35   | ---  |
| RF                 | C-RF.1 | RF.3   | RF.3 | RF.4 | RF.5   | RF.5 | RF.7   | RF.7 |
| Ensayo de aceite 1 | 41     | 68     | 72   | 65   | 65     | 60   | 71     | 73   |
| Ensayo de aceite 2 | 33     | 61     | 70   | 62   | 60     | 65   | 69     | 72   |
| Placas limpias 1   | 18     | 27     | 30   | 26   | 25     | 27   | 28     | 32   |
| Placas limpias 2   | 22     | 29     | 31   | 28   | 28     | 30   | 31     | 33   |
| Placas limpias 3   | 16     | 26     | 29   | 24   | 26     | 28   | 29     | 32   |

Todas las cantidades en % en peso, con base en la formulación total

Una diferencia de dos placas se considera como significativa

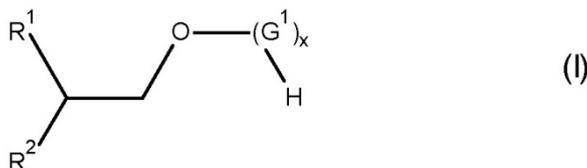
5 Tabla 3 (Continuación):

|                    | AF.9 | AF.10 | C-AF.11 | AF.12 | AF.13 | C-AF.14 | AF.15 |
|--------------------|------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|
| (A): GC.5          | 0,35 | 2,0   | ---     | 0,35  | 0,16  | ---     | 0,35  |
| PEI                | ---  | ---   | 0,35    | ---   | ---   | 0,35    | ---   |
| RF                 | RF.9 | RF.10 | RF.10   | RF.10 | R.10  | R.14    | R.14  |
| Ensayo de aceite 1 | 64   | 63    | 70      | 74    | 68    | 71      | 73    |
| Ensayo de aceite 2 | 61   | 51    | 66      | 71    | 65    | 70      | 71    |
| Placas limpias 1   | 26   | 24    | 28      | 31    | 27    | 29      | 31    |
| Placas limpias 2   | 27   | 25    | 29      | 32    | 29    | 31      | 32    |
| Placas limpias 3   | 25   | 22    | 28      | 31    | 28    | 30      | 31    |

Si los ensayos anteriores se repitieran con formulaciones acuosas de acuerdo con la invención que comprende cualquiera de los otros copolímeros de injerto de acuerdo con la invención se obtendrían también excelentes resultados.

## REIVINDICACIONES

1. Formulación acuosa que comprende  
 (A) al menos una polipropilenimina alcoxilada, y  
 (B) al menos un tensioactivo no iónico, seleccionado de
- 5 (B1) alquil poliglucósidos y  
 (B2) alcoholes Guerbet C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> alcoxilados
2. Formulación acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona de aquellas con una cadena de polipropilenimina con un peso molecular M<sub>n</sub> en el intervalo de 300 a 4,000 g/mol.
- 10 3. Formulación acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona de aquellas con unidades de óxido de etileno y N átomos en una relación molar en el intervalo de 1:1 a 100:1.
4. Formulación acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona de de polipropileniminas alcoxiladas (A) con una cadena de polipropilenimina lineal.
- 15 5. Formulación acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la polipropilenimina alcoxilada (A) se selecciona de polipropilenimina alcoxilada (A) con una cadena de polipropilenimina lineal que no lleva grupos hidroxilo.
6. Formulación acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** los alquil poliglucósidos (B1) se seleccionan de los compuestos de acuerdo con la formula general (I)
- 20



en la que los enteros se definen como sigue:

R<sup>1</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado

R<sup>2</sup> es alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado

- 25 G<sup>1</sup> se selecciona de monosacáridos con 4 a 6 átomos de carbono  
 x en el intervalo de 1,1 a 3.

7. Formulación acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** los alcoholes Guerbet C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> Guerbet alcoxilados (B2) se seleccionan de alcoholes Guerbet C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> Guerbet alcoxilados en el intervalo de 3 a 40 unidades de alcolxido por mol.
- 30 8. Formulación acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** contiene al menos un tensioactivo (C), seleccionado de tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y tensioactivos de óxido de amina.
9. Formulación acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** contiene  
 (A) en total en el intervalo de 0,1 a 1,0 % en peso de polipropilenimina alcoxilada,  
 35 (B) en total en el intervalo de 0,5 a 5,0 % en peso de tensioactivo no iónico, seleccionado de  
 (B1) alquil poliglucósidos y  
 (B2) alcoholes Guerbet C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> alcoxilados  
 (C) opcionalmente, en total en el intervalo de 0,1 a 38,5 % en peso de al menos un tensioactivo, seleccionado de tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y tensioactivos de óxido de amina,
- 40 los porcentajes son basados en el peso total de la respectiva formulación acuosa.

10. Uso de una formulación acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes para limpiar superficies duras, seleccionado de superficies duras de las que son parte loza, vidrios, cubertería, o utensilios de cocina.
- 5 11. Procedimiento de fabricación de al menos una formulación acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 mediante la mezcla de al menos un tensioactivo (B) no iónico con agua, y opcionalmente, con al menos un tensioactivo (C) y luego agregar polipropilenimina alcoxilada (A).
12. Polipropilenimina alcoxilada con una cadena de polipropilenimina lineal que no lleva grupos hidroxilos.
13. Polipropilenimina alcoxilada de acuerdo con la reivindicación 12, seleccionada de aquellas que tienen unidades de óxido de alquileo y N átomos en una relación molar en el intervalo de 1:1 a 100:1.
- 10 14. Polipropilenimina alcoxilada de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, seleccionada de aquellas que tienen una cadena de polipropilenimina con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 300 a 4,000 g/mol.
15. Procedimiento de fabricación de una polipropilenimina alcoxilada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende las siguientes etapas:
- 15 (a) hacer reaccionar propanodiamina y opcionalmente al menos una diamina alifática adicional en presencia de un catalizador bajo la formación de una polipropilenimina que está libre de grupos hidroxilo.
- (b) hacer reaccionar la polipropilenimina obtenida de acuerdo con el paso (a) con al menos un óxido de alquileo.
16. Procedimiento de fabricación de una polipropilenimina alcoxilada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende los siguientes pasos:
- (a') suministrar una polipropilenimina con una cadena de polipropilenimina lineal que está libre de grupos hidroxilo,
- 20 (b') hacer reaccionar la polipropilenimina de acuerdo con el paso (a') con al menos un óxido de alquileo.