

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 763**

51 Int. Cl.:

C07C 217/08 (2006.01)
C11D 1/44 (2006.01)
C11D 3/30 (2006.01)
C08G 65/02 (2006.01)
C08G 71/02 (2006.01)
A61K 8/45 (2006.01)
A61Q 5/02 (2006.01)
A61Q 19/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2014 PCT/EP2014/065114**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028193**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014 E 14742477 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3039008**

54 Título: **Eteraminas a base de glicerina alcoxilada o trimetilolpropano**

30 Prioridad:

26.08.2013 EP 13181700

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EBERT, SOPHIA;
 LUDOLPH, BJÖRN;
 WIGBERS, CHRISTOF WILHELM;
 MAAS, STEFFEN;
 BOECKH, DIETER;
 HUELSKOETTER, FRANK;
 LOUGHNANE, BRIAN J.;
 EICHSTADT WAUN, AMY;
 CHRISTMAS, KEVIN;
 REES, DARREN y
 SCIALLA, STEFANO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 693 763 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

Eteraminas a base de glicerina alcoxilada o trimetilolpropano

La presente invención se refiere a eteraminas a base de glicerina o trimetilolpropano, en donde las eteraminas contienen al menos un grupo alquileo C4 lineal o ramificado.

5 Debido a la creciente popularidad de los tejidos de fácil cuidado hechos de fibras sintéticas, así como a los costos de energía cada vez mayores y a las crecientes preocupaciones ecológicas de los usuarios de detergentes, el antiguo lavado con agua caliente ahora se mantiene en segundo plano con respecto al lavado de tejidos en agua fría. Muchos detergentes de lavandería disponibles en el mercado incluso se anuncian como adecuados para lavar tejidos a 40°C o 30°C o incluso a temperatura ambiente. Para lograr un resultado de lavado satisfactorio a 10 temperaturas tan bajas, resultados comparables a los obtenidos con lavados con agua caliente, las demandas de detergentes a baja temperatura son especialmente altas.

Se sabe que ciertos aditivos en las composiciones detergentes aumentan el poder detergente de los tensioactivos convencionales para mejorar la eliminación de las manchas de grasa a temperaturas de 60°C e inferiores.

15 También existe la necesidad continua de composiciones de limpieza que eliminen las manchas de grasa de las telas y otros materiales sucios, ya que las manchas de grasa son manchas difíciles de eliminar. Las composiciones de limpieza convencionales dirigidas a la eliminación de grasa utilizan frecuentemente diversos compuestos de amina que tienden a mostrar fuertes impactos negativos sobre la blancura. Como consecuencia, todavía existe la necesidad continua de composiciones de amina mejoradas que proporcionen una eliminación mejorada de la grasa de los tejidos y otros materiales sucios y al mismo tiempo no afecten negativamente la limpieza del barro. Estas 20 composiciones de aminas también deben tener un perfil toxicológico adecuado para que puedan usarse en aplicaciones domésticas.

El documento DE 1 643 426 A1 reza sobre un proceso para la fabricación de una polioxialquilen poliamina en la que un polialcohol con 3 a 8 grupos hidroxilo se hace reaccionar con óxido de alquileo C1-C18 y luego se somete a aminación en presencia de un catalizador.

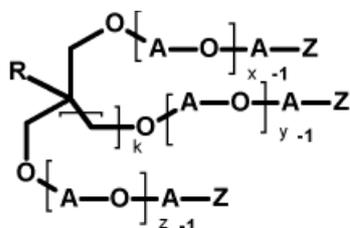
25 El documento EP 1 502 913 A1 describe un proceso para producir polioxialquilen triamina poniendo en contacto un polioxialquilen triol con amoníaco e hidrógeno en presencia de un catalizador. El polioxialquilen triol contiene grupos alquileo que tienen de 2 a 6 átomos de carbono.

30 El documento WO 01/76729 A2 se refiere a una composición que comprende una polieteramina multifuncional con al menos dos grupos amina por molécula, en la que la polieteramina contiene grupos alquileo que tienen 2 y 3 átomos de carbono.

35 El documento US 4.609.683 describe un cuasi propolímero preparado mediante la reacción de isocianatos aromáticos con polioxialquilen triaminas y un anhídrido isatoico. El documento US 5.403.509 describe composiciones detergentes que comprenden mezclas de glicerol alcoxlado que está al menos parcialmente esterificado, por lo que los grupos alquileo se derivan de óxido de etileno y / o óxido de propileno, útil en la formulación de champús, champús corporales, lavados, limpiadores para todo propósito y detergentes de trabajo liviano y pesado.

Un objeto de la presente invención era proporcionar compuestos que mejorarían el desempeño de lavado de los detergentes a bajas temperaturas, es decir, a temperaturas tan bajas como 30°C o incluso más bajas.

Este objetivo se logró con una eteramina de fórmula (I),



Fórmula (I)

40 En la que

R = H o etilo, k = 0 o 1

A representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene átomos de carbono C₂-C₁₈,

A pueden ser iguales o diferentes entre sí,

al menos una A representa un grupo alquileo C₄ lineal o ramificado,

la suma de x, y y z está en el intervalo de 5 a 10, $x \geq 1$, $y \geq 1$ y $z \geq 1$, Z = NH₂ u OH, pero al menos dos Z por molécula son NH₂, preferentemente Z es NH₂.

5 En una realización preferida, al menos tres A representan un grupo alquileo C₄ lineal o ramificado, en otra realización preferida todos los grupos A representan un grupo alquileo C₄ lineal o ramificado.

La eteramina de fórmula (I) se obtiene mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

a) Hacer reaccionar glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano con óxido de alquileo C₄ y opcionalmente con óxido de alquileo C₂-C₁₈, en donde la relación molar de glicerina y óxido de alquileo C₄ está en el intervalo de 1: 3 a 1: 10,

10 b) Someter a aminación la glicerina alcoxilada con amoniaco.

Alcoxilación

En una realización preferida, la relación molar de glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano y óxido de alquileo C₂-C₁₈ y en particular de óxido de butileno está en el intervalo de 1: 3 a 1: 6.

15 Los trioles alcoxilados se obtienen por reacción de glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano con óxidos de alquileo y pueden ser afectados de acuerdo con los procedimientos de alcoxilación general conocidos en la técnica.

20 La glicerina alcoxilada o el 1,1,1-trimetilolpropano se puede preparar de una manera conocida por reacción de glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo adecuados son óxidos de alquileo C₂-C₁₈ como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno, etc. Preferentemente, el óxido de alquileo C₂-C₁₈ es óxido de etileno, óxido de propileno o mezcla de los mismos.

La glicerina o el 1,1,1-trimetilolpropano se hacen reaccionar con un solo óxido de alquileo o combinaciones de dos o más óxidos de alquileo diferentes. Usando dos o más óxidos de alquileo diferentes, el alcoxilato resultante se puede obtener como una estructura de bloques o una estructura aleatoria.

25 La relación molar de glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano y óxido de alquileo C₄ y opcionalmente óxidos de alquileo C₂-C₁₈ en la que se lleva a cabo la reacción de alcoxilación se encuentra en el intervalo de 1: 3 a 1:10, preferentemente en el intervalo de 1: 3 a 1: 6. En otra realización, la relación molar de glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano y óxido de alquileo C₄ y opcionalmente óxidos de alquileo C₂-C₁₈ en la que se lleva a cabo la reacción de alcoxilación se encuentra en el intervalo de 1: 5 a 1:10.

30 Esta reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de un catalizador en una solución acuosa a una temperatura de reacción de aproximadamente 70 a aproximadamente 200°C y preferentemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 160°C. Esta reacción puede verse afectada a una presión de hasta aproximadamente 10 bar, y en particular hasta aproximadamente 8 bar.

35 Los ejemplos de catalizadores adecuados son catalizadores básicos, tales como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, alcóxidos de metales alcalinos, en particular alcóxidos C₁-C₄ de sodio y potasio, tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio y terc-butóxido de potasio, hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos tales como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinos, y se da particular preferencia al hidróxido de potasio y al hidróxido de sodio. Las cantidades de uso típicas para la base son de 0,05 a 10% en peso, en particular de 0,1 a 2% en peso, en base a la cantidad total de polialquilenimina y óxido de alquileo.

Aminación

La aminación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene cobre, níquel o cobalto.

45 El material catalíticamente activo de los catalizadores, antes de su reducción con hidrógeno, comprende compuestos de aluminio, de cobre, de níquel y de cobalto que contienen oxígeno, y está en el intervalo de 0,2 a 5,0% en peso de compuestos de estaño que contienen oxígeno, calculado como SnO.

50 Las eteraminas de acuerdo con la Fórmula (I) se obtienen por aminación reductora de la glicerina alcoxilada o 1,1,1-trimetilolpropano con amoniaco en presencia de hidrógeno y un catalizador que contiene níquel. Los catalizadores adecuados se describen en el documento WO 2011/067199 A1 y en el documento WO2011/067200 A1, y en el documento EP0696572 B1. Los catalizadores preferentes son catalizadores soportados que contienen cobre, níquel y cobalto, en donde el material catalíticamente activo de los catalizadores, antes de su reducción con hidrógeno, comprende compuestos de aluminio, cobre, níquel y cobalto que contienen oxígeno, y en el intervalo de 0,2 a 5,0% en peso de compuestos de estaño que contienen oxígeno, calculado como SnO. Otros catalizadores preferentes son catalizadores soportados que contienen cobre, níquel y cobalto, en donde el material catalíticamente

activo de los catalizadores, antes de su reducción con hidrógeno, comprende compuestos de aluminio, cobre, níquel, cobalto y estaño que contienen oxígeno y en el intervalo de 0,2 a 5,0% en peso de compuestos de itrio, lantano, cerio y / o hafnio que contienen oxígeno, cada uno calculado como Y_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 y Hf_2O_3 respectivamente. Otro catalizador preferente es un catalizador de zirconio, cobre y níquel, en el que la composición catalíticamente activa comprende de 20 a 85% en peso de compuestos de zirconio que contienen oxígeno, calculados como ZrO_2 , de 1 a 30% en peso de compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculado como CuO , de 30 a 70% en peso de compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculado como NiO , de 0,1 a 5% en peso de compuestos de aluminio y / o manganeso que contienen oxígeno, calculados como Al_2O_3 y MnO_2 , respectivamente.

Para la etapa de aminación reductora, también se puede usar un catalizador no soportado. El catalizador soportado por ejemplo se obtiene mediante la deposición de los componentes metálicos de las composiciones catalíticas sobre materiales de soporte conocidos por los expertos en la técnica, utilizando técnicas que son bien conocidas en la técnica, entre las que se incluyen, sin limitación, formas conocidas de alúmina, sílice, carbón vegetal, carbono, grafito, arcillas, mordenitas; y tamices moleculares, para proporcionar catalizadores soportados también. Cuando el catalizador es soportado, las partículas de soporte del catalizador pueden tener cualquier forma geométrica, por ejemplo, la forma de esferas, tabletas o cilindros en una versión regular o irregular. El proceso se puede llevar a cabo en un modo continuo o discontinuo, por ejemplo, en autoclave, reactor tubular o reactor de lecho fijo. El diseño del reactor tampoco es estrictamente crítico. La alimentación al mismo puede ser ascendente o descendente, y pueden emplearse características de diseño en el reactor que optimizan el flujo de tapón en el reactor.

Los subproductos que contienen funciones amino secundarias o terciarias pueden formarse en condiciones de reacción de aminación. Las aminas secundarias son por ejemplo obtenidas de una reacción de un diol total o parcialmente aminado con otro diol total y / o parcialmente aminado. Las aminas terciarias se forman, por ejemplo, a través de una reacción de una amina secundaria con otro diol total o parcialmente aminado.

El grado de aminación está entre 67 a 100% y mucho más preferentemente de 85 a 100%.

El grado de aminación se calcula a partir del valor total de amina (AZ) dividido por la suma del valor total de acetilables (AC) y el valor de la amina terciaria (AZ terc.) y se multiplica por 100 ($AZ \text{ Total} \times 100 / (AC + AZ \text{ terc.})$).

El valor total de amina (AZ) se determina de acuerdo con DIN 16945.

El valor total de los acetilables (AC) se determina de acuerdo con DIN 53240.

Las aminas secundarias y terciarias se determinan de acuerdo con ASTM D2074-07.

El valor del hidroxilo se calcula a partir de (valor total de acetilables + valor de amina terciaria) - valor total de amina.

En otra realización preferente, las eteraminas de la invención también pueden reaccionar adicionalmente con un ácido. El ácido se puede seleccionar del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido láctico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, cloruro de hidrógeno, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido valérico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido glucárico, ácido tartárico, ácido málico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido ftálico, ácido oleico, ácido esteárico y mezclas de los mismos. En una realización alternativa, las eteraminas de la invención pueden, en forma protonada, tener un tensioactivo como un contraión, tal como se obtiene de por ejemplo ácido alquilbencenosulfónico lineal.

Aplicaciones:

Las mezclas de eteramina de la invención se pueden usar para el cuidado personal, especialmente en formulaciones de champú y lavado corporal, así como en composiciones de limpieza.

También se pueden usar como agentes de curado para resinas epoxi o como reactivos en la producción de polímeros, pero también en poliuretanos, poliureas, resinas epoxi, poliamidas.

Las eteraminas de la invención han demostrado ser efectivas para eliminar manchas, particularmente grasa, de material sucio. Las composiciones de limpieza con eteramina inventiva tampoco tienen los negativos de limpieza que se ven con las composiciones de limpieza de amina convencionales para las manchas blanqueables hidrófilas, tal como café, té, vino o partículas. Adicionalmente, para la eliminación de manchas de tela blanca, las composiciones limpiadoras con eteraminas de la invención no provocan los negativos de blancura que las composiciones limpiadoras de aminas comercialmente disponibles causan.

Una ventaja adicional de las composiciones de limpieza que comprenden las eteraminas de la invención es su capacidad para eliminar manchas de grasa en soluciones de limpieza con agua fría, seguido de lavado con agua fría. Sin limitarse a la teoría, las soluciones de agua fría tienen el efecto de hacer que las grasas se endurezcan o solidifiquen, lo que hace que las grasas sean más resistentes a la eliminación, especialmente de los tejidos. Las composiciones de limpieza con mezclas de eteramina de acuerdo con Fórmula (I), sin embargo, son sorprendentemente efectivas cuando se usan en la limpieza con agua fría.

Como se usa en el presente documento, la frase "composición de limpieza" incluye composiciones y formulaciones

5 diseñadas para limpiar material sucio. Dichas composiciones incluyen, entre otras, composiciones y detergentes para la limpieza de la ropa, composiciones suavizantes de telas, composiciones para mejorar la tela, composiciones para refrescar la ropa, prelavado de la ropa, tratamiento previo para la ropa, aditivos para la ropa, productos para rociar, agente o composición para limpieza en seco, aditivo de enjuague de ropa, tratamiento de telas para enjuague posterior, auxiliar de planchado, formulación de dosis unitaria, formulación de administración retardada, composición líquida para el lavado de platos a mano, detergente contenido sobre o en un sustrato poroso o lámina no tejida, agente de lavado automático de platos, limpiador de superficies duras, y otras formas adecuadas que pueden ser evidentes para un experto en la técnica en vista de las enseñanzas del presente documento. Dichas composiciones pueden usarse como un tratamiento previo al lavado, o un tratamiento posterior al lavado, pueden agregarse durante el enjuague o el ciclo de lavado de la operación de lavado, o usarse en aplicaciones de limpieza para el cuidado del hogar. Las composiciones de limpieza pueden tener una forma seleccionada de dosis unitaria líquida, en polvo, monofásica o multifásica, bolsa, tableta, gel, pasta, barra o escamas.

10 Las composiciones de limpieza descritas en el presente documento pueden incluir de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, en algunos ejemplos, de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 5%, y en otros ejemplos, de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3%, en peso de la composición de una eteramina de fórmula I.

Sistema tensioactivo

20 Las composiciones de limpieza comprenden un sistema tensioactivo en una cantidad suficiente para proporcionar las propiedades de limpieza deseadas. En algunas realizaciones, la composición de limpieza comprende, en peso de la composición, de aproximadamente 1% a aproximadamente 70% de un sistema tensioactivo. En otras realizaciones, la composición de limpieza líquida comprende, en peso de la composición, de aproximadamente 2% a aproximadamente 60% del sistema tensioactivo. En realizaciones adicionales, la composición de limpieza comprende, en peso de la composición, de aproximadamente 5% a aproximadamente 30% del sistema tensioactivo.

25 El sistema tensioactivo puede comprender un tensioactivo detergente seleccionado de tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos zwitteriónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos anfólicos y mezclas de los mismos. Los expertos en la técnica entenderán que un tensioactivo detergente abarca cualquier tensioactivo o mezcla de tensioactivos que proporcione beneficios de limpieza, eliminación de manchas o lavado al material sucio.

Aditivos de limpieza adjuntos

30 Las composiciones de limpieza de la invención también pueden contener aditivos de limpieza adjuntos. Los aditivos de limpieza adjuntos adecuados incluyen adyuvantes, estructurantes o espesantes, agentes de eliminación / antiredeposición de suciedad de arcilla, agentes de liberación de suciedad poliméricos, agentes de dispersión poliméricos, agentes de limpieza de grasas poliméricas, enzimas, sistemas de estabilización de enzimas, compuestos blanqueadores, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, 35 abrillantadores, colorantes, agentes de coloración, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, agentes quelantes, supresores de espuma, suavizantes y perfumes.

Procedimientos de uso

40 La presente invención incluye procedimientos para limpiar material sucio. Como apreciarán los expertos en la técnica, las composiciones de limpieza de la presente invención son adecuadas para su uso en aplicaciones de pretratamiento de ropa, aplicaciones de limpieza de ropa y aplicaciones de cuidado doméstico.

Tales procedimientos incluyen, pero no se limitan a, las etapas de poner en contacto composiciones limpiadoras en forma pura o diluida en solución de lavado, con al menos una porción de un material sucio y luego opcionalmente enjuagar el material sucio. El material sucio puede someterse a una etapa de lavado antes de la etapa de enjuague opcional.

45 Para su uso en aplicaciones de pretratamiento de lavandería, el procedimiento puede incluir poner en contacto las composiciones de limpieza descritas en el presente documento con tela sucia. Después del tratamiento previo, la tela sucia se puede lavar en una lavadora o enjuagar.

50 Los procedimientos de lavado a máquina pueden comprender tratar la ropa sucia con una solución de lavado acuosa en una lavadora que tiene disuelta o dispensada en ella una cantidad eficaz de una composición de limpieza de lavado a máquina de acuerdo con la invención. Una "cantidad efectiva" de la composición de limpieza significa de aproximadamente 20 g a aproximadamente 300 g de producto disuelto o dispersado en una solución de lavado de volumen de aproximadamente 5 litros a aproximadamente 65 litros. Las temperaturas del agua pueden oscilar de aproximadamente 5°C a aproximadamente 100°C. La relación de agua y material sucio (por ejemplo, tejido) puede ser de aproximadamente 1: 1 a aproximadamente 20: 1. En el contexto de una composición de lavandería de tela, los niveles de uso también pueden variar dependiendo no solo del tipo y la severidad de la suciedad y manchas, sino también de la temperatura del agua de lavado, el volumen de agua de lavado y el tipo de lavadora (por ejemplo, lavadora automática de tipo japonés de eje vertical, de carga vertical, carga frontal, carga superior).

5 Las composiciones de limpieza de la presente invención se pueden usar para el lavado de tejidos a temperaturas de lavado reducidas. Estos procedimientos de lavado de tela comprenden las etapas de administrar una composición de limpieza de ropa al agua para formar un líquido de lavado y agregar una tela de lavado a dicho líquido de lavado, en donde el líquido de lavado tiene una temperatura de más de 0°C a aproximadamente 30°C, o a aproximadamente 25°C, o a aproximadamente 15°C. La tela se puede poner en contacto con el agua antes de, o después de, o simultáneamente con, el contacto de la composición de limpieza de ropa con agua.

10 Otro procedimiento incluye poner en contacto un sustrato no tejido impregnado con una realización de la composición de limpieza con material sucio. Tal como se usa en el presente documento, "sustrato no tejido" puede comprender cualquier hoja o banda no tejida de forma convencional que tenga un peso base, calibre (espesor), absorbencia y características de resistencia adecuadas. Los ejemplos no limitativos de sustratos no tejidos adecuados disponibles comercialmente incluyen aquellos comercializados con los nombres comerciales SON-TARA® por DuPont y POLYWEB® por James River Corp.

También se incluyen procedimientos de lavado a mano y lavado a mano combinado con lavadoras semiautomáticas.

Procedimientos de lavado de vajilla a máquina

15 Se incluyen los procedimientos para lavar la vajilla a máquina o lavar a mano los platos sucios, vajilla, cubiertos u otros utensilios de cocina. Un procedimiento para el lavado de vajilla a máquina comprende tratar platos sucios, vajilla, cubiertos u otros utensilios de cocina con un líquido acuoso que tiene disuelto o dispensado en el mismo una cantidad eficaz de una composición de lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención. Por una cantidad eficaz de la composición de lavado de vajillas a máquina se entiende de aproximadamente 8 g a aproximadamente 60 g de producto disuelto o dispersado en una solución de lavado de volumen de aproximadamente 3 litros a aproximadamente 10 litros.

20 Un procedimiento para lavar los platos a mano comprende la disolución de la composición de limpieza en un recipiente que contiene agua, y luego se pone en contacto con platos sucios, vajillas, cubiertos u otros utensilios de cocina con el líquido para lavar platos, luego se friegan a mano, se limpian o enjuagan los platos sucios, vajillas, cubiertos, u otros utensilios de cocina. Otro procedimiento para el lavado de vajillas a mano comprende la aplicación directa de la composición de limpieza sobre platos sucios, vajillas, cubiertos u otros utensilios de cocina, luego se friegan a mano, se limpian o enjuagan los platos sucios, vajillas, cubiertos, u otros utensilios de cocina. En algunos ejemplos, una cantidad efectiva de composición de limpieza para el lavado de vajillas a mano es de aproximadamente 0,5 ml a aproximadamente 20 ml diluido en agua.

30 Envasado para las composiciones

Las composiciones de limpieza descritas en el presente documento pueden envasarse en cualquier recipiente adecuado, incluidos los construidos a partir de papel, cartón, materiales plásticos y cualquier laminado adecuado. Un tipo de envase opcional se describe en la solicitud europea No. 94921505.7.

Aditivo de Bolsas de múltiples compartimientos

35 Las composiciones de limpieza descritas en el presente documento también pueden envasarse como una composición de limpieza de múltiples compartimientos.

Ejemplos de síntesis

En los ejemplos, se utilizan las siguientes abreviaturas:

BuO óxido de butileno

40 PO óxido de propileno

Ejemplo 1: 1 mol de glicerina + 3 moles de BuO + 3 moles de PO, aminados

a) 1 mol de glicerina + 3 moles de BuO + 3 moles de PO

45 En una autoclave de 3,5 litros se mezclaron 95,0 g de glicerina y 1,0 g de terc-butilato de potasio. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó hasta 140°C. Se añadieron 223,0 g de óxido de butileno dentro de 90 minutos. La mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 horas a 140°C. Luego, se añadieron 179,7 g de óxido de propileno en porciones dentro de 1 hora. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 3 horas adicionales a 140°C. La mezcla de reacción se destiló con nitrógeno y los compuestos volátiles se removieron al vacío a 80°C. El catalizador se eliminó mediante la adición de 4,9 g de silicato de magnesio sintético (Macrosorb MP5plus, Ineos Silicas Ltd.) agitación a 100°C durante 2 horas y filtración.

50 Se obtuvo un aceite amarillento (490,0 g, valor hidroxilo: 314,5 mgKOH/g).

b) 1 mol de glicerina + 3 moles de BuO + 3 moles de PO, aminados

En una autoclave de 9 litros se mezclaron 350 ml de la mezcla de triol resultante del ejemplo 1-a, 1200 ml de THF y 1500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en el documento EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tabletas de 3x3 mm. La autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando la autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h at 205°C, la presión total se mantuvo a 280 bar mediante la purga de hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar la autoclave, se recogió el producto final, se filtró y se ventiló el exceso de amoníaco y se destiló en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 350-400 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados analíticos de la eteramina del ejemplo 1

Valor de amina total mg KOH/g	Acetilables totales mg KOH/g	Valor de amina secundaria y terciaria mg KOH/g	Valor de amina terciaria mg KOH/g	Valor de hidroxilo mg KOH/g	Grado de aminación en %	Amina primaria en % de la amina total
352,30	357,43	3,43	0,75	5,88	98,77	99,03

10 Ejemplo 2: 1 mol de glicerina + 3 moles de PO + 3 moles de BuO, aminados

a) 1 mol de glicerina + 3 moles de PO + 3 moles de BuO

En una autoclave de 3,5 litros se mezclaron 88,1 g de glicerina y 0,9 g terc-butolato de potasio. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó hasta 140°C. Se añadieron 166,6 g de óxido de propileno dentro de 1 hora. La mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 3 horas a 140°C. Luego, se añadieron 206,8 g óxido de butileno en porciones dentro de 1 hora. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 3 horas adicionales a 140°C. La mezcla de reacción se destiló con nitrógeno y los compuestos volátiles se removieron al vacío a 80°C. El catalizador se eliminó mediante la adición de 4,4 g Macrosorb MP5plus, agitación a 100°C durante 2 horas y filtración.

Se obtuvo un aceite amarillento (410,0 g, valor hidroxilo: 336,5 mgKOH/g).

20 a) 1 mol de glicerina + 3 moles de PO + 3 moles de BuO, aminados

En una autoclave de 9 litros 350 ml de la mezcla de triol resultante del ejemplo 2-a, 1200 ml de THF y 1500 g de amoníaco se mezclaron en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en el documento EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tabletas de 3x3 mm. La autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando la autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 horas a 205°C, la presión total se mantuvo a 280 bar mediante la purga de hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar la autoclave, se recogió el producto final, se filtró y se ventiló el exceso de amoníaco y se destiló en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 300-350 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la Tabla 2.

30 Tabla 2. Resultados analíticos de la eteramina del ejemplo 2

Valor de amina total mg KOH/g	Acetilables totales mg KOH/g	Valor de amina secundaria y terciaria mg KOH/g	Valor de amina terciaria mg KOH/g	Valor de hidroxilo mg KOH/g	Grado de aminación en %	Amina primaria en % de la amina total
373,88	377,50	1,33	0,66	4,28	99,21	99,64

Ejemplo 3: 1 mol de glicerina + 6 moles de BuO, aminados

a) 1 mol de glicerina + 6 moles de BuO

En una autoclave de 3,5 litros se mezclaron 103,4 g de glicerina y 1,2 g de terc-butolato de potasio. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó hasta 140°C. Se añadieron 485,5 g de óxido de butileno dentro de las 2 horas. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 7 horas adicionales a 140°C. La mezcla de reacción se destiló con nitrógeno y los compuestos volátiles se removieron al vacío a 80°C. El catalizador se eliminó mediante la adición de 5,9 g Macrosorb MP5plus, agitación a 100°C durante 2 horas y filtración.

Se obtuvo un aceite amarillento (589,0 g, valor hidroxilo: 285,0 mgKOH/g).

a) glicerina + 6 moles de BuO, aminados

5 En una autoclave de 9 litros se mezclaron 500 g de la mezcla de triol resultante del ejemplo 3-a, 1200 ml de THF y 1500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en el documento EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tabletas de 3x3 mm. La autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando la autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h at 205°C, la presión total se mantuvo a 280 bar mediante la purga de hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar la autoclave, se recogió el producto final, se filtró y se ventiló el exceso de amoníaco y se destiló en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 450 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la Tabla 3.

10 Tabla 3. Resultados analíticos de la eteramina del ejemplo 3.

Valor de amina total mg KOH/g	Acetilables totales mg KOH/g	Valor de amina secundaria y terciaria mg KOH/g	Valor de amina terciaria mg KOH/g	Valor de hidroxilo mg KOH/g	Grado de aminación en %	Amina primaria en % de la amina total
313,30	327,30	1,54	0,22	14,22	95,66	99,51

Ejemplo 4: 1 mol de glicerina + 4,2 moles de PO + 1,8 moles de BuO, aminados

a) 1 mol de glicerina + 4,2 moles de PO + 1,8 moles de BuO

15 En una autoclave de 3,5 litros se mezclaron 88,9 g de glicerina y 0,9 g terc-butilato de potasio. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó hasta 140°C. Se añadieron 235,4 g óxido de propileno dentro de 1,5 hora. La mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 3 horas a 140°C. Luego, se añadieron 125,2 g de óxido de butileno en porciones dentro de 1 hora. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 horas adicionales a 140°C. La mezcla de reacción se destiló con nitrógeno y los compuestos volátiles se removieron al vacío a 80°C. El catalizador se eliminó mediante la adición de 4,7 g Macrosorb MP5plus, agitación a 100°C durante 2 horas y filtración.

20 Se obtuvo un aceite amarillento (470,0 g, valor hidroxilo: 312,1 mgKOH/g).

b) 1 mol de glicerina + 4,2 moles de PO + 1,8 moles de BuO, aminados

25 En una autoclave de 9 litros se mezclaron 350 ml de la mezcla de triol resultante del ejemplo 4-a, 1200 ml de THF y 1500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en el documento EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tabletas de 3x3 mm. La autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando la autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h at 205°C, la presión total se mantuvo a 280 bar mediante la purga de hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar la autoclave, se recogió el producto final, se filtró y se ventiló el exceso de amoníaco y se destiló en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 350-400 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la Tabla 4.

30 Tabla 4. Resultados analíticos de la eteramina del ejemplo 4.

Valor de amina total mg KOH/g	Acetilables totales mg KOH/g	Valor de amina secundaria y terciaria mg KOH/g	Valor de amina terciaria mg KOH/g	Valor de hidroxilo mg KOH/g	Grado de aminación en %	Amina primaria en % de la amina total
343,96	347,12	3,26	0,76	3,92	99,31	99,05

Ejemplo 5 (comparativo): 1 mol de glicerina + 6 moles de PO, aminados

a) 1 mol de glicerina + 6 moles de PO

35 En una autoclave de 2 litros se mezclaron 276,3 g de glicerina y 2.6 g terc-butilato de potasio. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó hasta 140°C. Se añadieron 1044,0 g óxido de propileno dentro de 10 horas. La mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 9.5 horas a 140°C. La mezcla de reacción se destiló con nitrógeno y los compuestos volátiles se removieron al vacío a 80°C. El catalizador se eliminó mediante la adición de 21,1 g Macrosorb MP5plus, agitación a 100°C durante 2 horas y filtración.

Se obtuvo un aceite amarillo claro (1300,0 g, valor hidroxilo: 320,2 mgKOH/g).

b) 1 mol de glicerina + 6 moles de PO, aminados

5 En una autoclave de 9 litros se mezclaron 750 ml de la mezcla de polirol resultante del ejemplo 5-a, 1000 ml de THF y 1500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en el documento EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tabletas de 3x3 mm. La autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando la autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h at 205°C, la presión total se mantuvo a 250 bar mediante la purga de hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar la autoclave, se recogió el producto final, se filtró y se ventiló el exceso de amoníaco y se destiló en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperaron 10 720 g de una mezcla de eteramina de color bajo. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5.

Valor de amina total mg KOH/g	Acetilables totales mg KOH/g	Valor de amina secundaria y terciaria mg KOH/g	Valor de amina terciaria mg KOH/g	Valor de hidroxilo mg KOH/g	Grado de aminación en %	Amina primaria en % de la amina total
368,70	380,00	2,85	0,00	11,30	97,03	99,23

Utilización como aditivos en detergentes para ropa.

15 Se adquirieron muestras de tinción técnica de algodón de punto azul que contenía grasa de vaca, grasa de cerdo, grasa de salchicha, grasa de tocino y mantequilla Anchor de Warwick Equest Ltd. y se lavaron en lavadoras convencionales de Europa occidental (Miele Waschmaschine Sofronic W 2241), seleccionando un ciclo de lavado de 59 minutos sin calentamiento (lavado a 18°C) y usando 75 g de la composición de detergente líquido LA1 (tabla 8) junto con o sin 1,25 g de aditivo de eteramina y algo de ácido clorhídrico para reajustar el pH después de la adición de la eteramina. La dureza del agua fue de 2,5 mM (Ca²⁺ : Mg²⁺ fue 3:1). Se utilizó la medición colorimétrica estándar para obtener los valores de L*, a* y b* para cada mancha antes y después del lavado. A partir de los 20 valores de L*, a* y b* se calculó el nivel de tinción.

La eliminación de manchas de las muestras se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Índice de eliminación de manchas (SRI)} = (\Delta E_{\text{inicial}} - \Delta E_{\text{lavado}}) * 100 / \Delta E_{\text{inicial}}$$

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

ΔE_{lavado} = nivel de manchas después del lavado.

25 Se han llevado a cabo seis réplicas para cada tipo de mancha. A continuación, se presentan los valores promediados. El nivel de mancha corresponde a la cantidad de grasa en el tejido. El nivel de manchas del tejido antes del lavado ($\Delta E_{\text{inicial}}$) es alto, en el proceso de lavado las manchas disminuyen y el nivel de manchas después del lavado es menor (ΔE_{lavado}). Cuanto mejor se hayan eliminado las manchas, menor será el valor para ΔE_{lavado} y mayor será la diferencia con respecto a $\Delta E_{\text{inicial}}$. Por lo tanto, el valor del índice de eliminación de manchas aumenta con un mejor desempeño de lavado. 30

Tabla 8: composición de detergente líquido LA1

Ingrediente de la composición de detergente líquido LA1	Porcentaje en peso
Sulfonato de alquil benceno ¹	7,50%
AE3S ²	2,60%
AE9 ³	0,40%
NI 45-7 ⁴	4,40%
Ácido cítrico	3,20%
Ácido graso C1218	3,10%
Polímero anfifílico ⁵	0,50%
Dispersante zwitteriónico ⁶	1,00%

ES 2 693 763 T3

Ingrediente de la composición de detergente líquido LA1	Porcentaje en peso
Polietilenimina etoxilada ⁷	1,51 %
Proteasa ⁸	0,89%
Enymes ⁹	0,21%
Quelante ¹⁰	0,28%
Abrillantador ¹¹	0,09%
Disolvente	7,35%
Hidróxido de sodio	3,70%
Fragancia y tinturas	1,54%
Agua, agente de relleno, tensioactivo	Hasta equilibrio

¹ Alquilbenenosulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono alifático media C11-C12 suministrada por Stepan, Northfield Illinois, EE.UU.

² AE3S es sulfato de alquil etoxi C12-15 (3) suministrado por Stepan, Northfield, Illinois, EE.UU.

³ AE9 es etoxilato de alcohol C12-14, con un grado promedio de etoxilación de 9, suministrado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE.UU.

⁴ NI 45-7 es etoxilato de alcohol C14-15, con un grado promedio de etoxilación de 7, suministrado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE.UU.

⁵ El copolímero de injerto aleatorio es un copolímero de óxido de polietileno injertado con acetato de polivinilo que tiene una estructura principal de óxido de polietileno y múltiples cadenas laterales de acetato de polivinilo. El peso molecular de la estructura principal de óxido de polietileno es aproximadamente 6000 y la relación en peso de óxido de polietileno y acetato de polivinilo es aproximadamente 40 a 60 y no más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.

⁶ Un compuesto que tiene la siguiente estructura general: bis((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-bis((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n), en donde n = de 20 a 30, y x = de 3 a 8, o variantes sulfatadas o sulfonadas de los mismos.

⁷ Polietilenimina (MW = 600) con 20 grupos etoxilatos por -NH.

⁸ Las proteasas pueden ser suministradas por Genencor International, Palo Alto, California, EE.UU. (Por ejemplo, Purafect Prime®) o por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca (por ejemplo, Liquanase®, Coronase®).

⁹ Natalase®, Mannaway® son todos productos de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.

¹⁰ Los quelantes adecuados son, por ejemplo, el ácido dietilentetraamina pentaacético (DTPA) suministrado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE.UU. o hidroxietano difosforato (HEDP) o ácido dietilentriaminopenta (metilfosfónico) suministrado por Solutia, St Louis, Missouri, EE.UU.;

¹¹ Abrillantador fluorescente 1 es Tinopal® AMS, Abrillantador fluorescente 2 suministrado por Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza.

Tabla 9: resultados

Mancha	A	B	C	D
Grasa de Carne	75,3	80,2	78,8	75,1
Grasa de cerdo	70,2	77,7	77,7	72,7
Grasa de Salchicha	72,9	79,5	77,0	75,9
Grasa de tocino	74,5	79,1	80,3	75,3
Mantequilla Anchor	60,6	69,1	66,9	63,6
A: composición de detergente líquido LA1 (tabla 8) sin aditivo de eteramina adicional				
B: composición de detergente líquido LA1 (tabla 8) con la eteramina descrita en el Ejemplo 1 (1 mol de glicerina + 3 moles de BuO + 3 moles de PO, aminados)				
C: composición de detergente líquido LA1 (tabla 8) con la eteramina descrita en el Ejemplo 3 (1 mol de glicerina + 6 moles de BuO, aminados)				
D: composición de detergente líquido LA1 (tabla 8) con la eteramina descrita en el Ejemplo Comparativo 5 (1 mol de glicerina+ 6 moles de PO, aminados)				

Las tres eteraminas en la prueba tienen una relación molecular de óxido de alquileo: glicerol de 6: 1. Para todas las cinco manchas de grasa, se observa un efecto de limpieza superior de las eteraminas que contienen óxido de butileno (B y C) respecto del óxido de no butileno que contiene eteramina (D) y respecto de la composición detergente líquida sin eteramina (A).

5

10

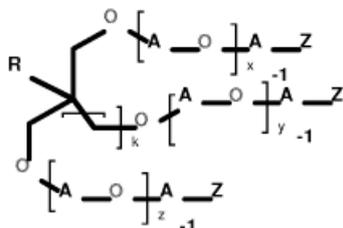
15

20

25

REIVINDICACIONES

1. Una eteramina de fórmula (I),



Fórmula (I)

5 en la que

R = H o etilo, k = 0 o 1

A representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene átomos de carbono C₂-C₁₈,

A pueden ser iguales o diferentes entre sí,

al menos un A representa un grupo alquileo C₄ lineal o ramificado,

10 la suma de x, y y z está en el intervalo de 5 a 10,

$x \geq 1$, $y \geq 1$ y $z \geq 1$,

Z = NH₂ u OH, pero al menos dos Z por molécula son NH₂.

2. La eteramina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que al menos tres A representan un grupo alquileo C₄ lineal o ramificado.

15 3. La eteramina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que todos los grupos A representan un grupo alquileo C₄ lineal o ramificado.

4. La eteramina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que Z es NH₂.

5. La eteramina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la eteramina de fórmula (I) se hace reaccionar con un ácido.

20 6. Un proceso de fabricación de una eteramina de fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende las siguientes etapas:

a) Hacer reaccionar glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano con óxido de alquileo C₄ y opcionalmente con óxido de alquileo C₂-C₁₈, en donde la relación molar de glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano y óxido de alquileo C₄ está en el intervalo de 1: 3 a 1: 10,

25 b) Someter a aminación la glicerina alcoxilada o 1,1,1-trimetilolpropano alcoxlado con amoniaco.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la relación molar de glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano y óxido de alquileo C₄ está en el intervalo de 1: 3 a 1: 6.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que el óxido de alquileo C₂-C₁₈ es óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de los mismos.

30 9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la aminación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene cobre, níquel o cobalto.

10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el material catalíticamente activo de los catalizadores, antes de su reducción con hidrógeno, comprende compuestos de aluminio, de cobre, de níquel y de cobalto que contienen oxígeno, y está en el intervalo de 0,2 a 5,0% en peso de los compuestos de estaño que contienen oxígeno, calculado como SnO.

35

11. Uso de la polieteramina de las reivindicaciones 1 a 5 en el cuidado personal.

12. Uso de la polieteramina de las reivindicaciones 1 a 5 en formulaciones de champú y lavado corporal.

13. Uso de la polieteramina de las reivindicaciones 1 a 5 como agente de curado para resinas epoxi o como reactivo en la producción de polímeros.

14. Uso de la polieteramina de las reivindicaciones 1 a 5 en poliuretanos, poliureas y como adhesivos termoplásticos de poliamida.