(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 731 284**

(51) Int. Cl.:

C23G 1/06	(2006.01)
C23G 5/06	(2006.01)
C10G 33/04	(2006.01)
C08G 73/02	(2006.01)
C11D 3/37	(2006.01)
C11D 11/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2016** **PCT/EP2016/053210**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016** **WO16135000**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2016** **E 16704635 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019** **EP 3262212**

(54) Título: **Procedimiento para limpiar superficies de metal ensuciadas y sustancias útiles para tal procedimiento**

(30) Prioridad:

25.02.2015 EP 15156517

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HUEFFER, STEPHAN;
GARCIA MARCOS, ALEJANDRA y
REIS-WALTHER, EVA-MARIA

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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).

ES 2 731 284 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para limpiar superficies de metal ensuciadas y sustancias útiles para tal procedimiento

La presente invención se refiere a un procedimiento para limpiar superficies de metal ensuciadas caracterizado porque tal limpieza se lleva a cabo usando una composición que comprende al menos una polietilenimina alcoxilada (B) con una polidispersidad $Q = M_w/M_n$ en el intervalo de desde 3,5 hasta 10 y un peso molecular promedio M_w en el intervalo de desde 2.500 hasta 1.500.000 g/mol, en el que dicha polietilenimina alcoxilada (B) contiene estructura principal y unidades de óxido de alquileno en una razón en peso en el intervalo de desde 1:2 hasta 1:50. Además, la presente invención se refiere a polietileniminas alcoxiladas (B) y a un procedimiento para preparar tales polietileniminas alcoxiladas (B). Además, la presente invención se refiere a usos y aplicaciones de polietileniminas alcoxiladas (B) tal como se definen en la reivindicación 5.

Las polietileniminas alcoxiladas han encontrado numerosas aplicaciones tales como, pero sin limitarse a, dispersar pigmentos, además de cómo agentes desemulsionantes y agentes antiespumantes. Las propiedades como dispersantes de pigmentos pueden usarse en aplicaciones tales como limpieza de superficies duras incluyendo limpieza de superficies de metal, además de limpieza de fibras y aplicaciones de campo petrolero tales como desemulsificación de aceite, véanse, por ejemplo, los documentos US 5 401 439 A, US 4.935.162 y US 5.445.765. El documento US 2013284211 A1 da a conocer una polietilenimina alcoxilada usada como polímero de suspensión de suciedad en una composición de limpieza acuosa.

En particular, se ha notificado que las polietileniminas sirven como componentes en productos de limpieza de metales en la industria del acero, véase el documento WO 2006/058570. Las síntesis de polietileniminas se describen, por ejemplo, en “Hydrophobically Modified Polyethyleneimines and Ethoxylated Polyethyleneimines”, MICHAEL J. SIMONS, 8 de agosto de 2007, Wright State University, páginas 1-60, documentos US 2012/0216949 y EP 1 817 398. Sin embargo, especialmente cuando se trata de ensuciar con suciedad natural, el rendimiento de diversas formulaciones que contienen polietileniminas deja espacio para mejoras.

Por tanto, un objetivo era proporcionar un procedimiento de limpieza de superficies de metal ensuciadas y especialmente de superficies de metal ensuciadas con materia basada en pigmentos naturales. Además, un objetivo de la presente invención era proporcionar materiales que son útiles para desprender especialmente suciedad natural de superficies duras, especialmente superficies de metal. Además, un objetivo era proporcionar un procedimiento para preparar tales materiales.

Por consiguiente, se ha definido el procedimiento definido al comienzo.

En el contexto de la presente invención, el procedimiento definido al comienzo también se denomina “procedimiento de la invención” o “procedimiento según la presente invención”.

El procedimiento de la invención es un procedimiento para limpiar superficies de metal ensuciadas según la reivindicación 1. Tal limpieza puede incluir la eliminación parcial o completa de suciedad, en combinación, si es aplicable, con la eliminación parcial o completa de partes corroídas tales como, por ejemplo, eliminación de herrumbre.

La superficie de metal que va a limpiarse puede estar parcial o completamente ensuciada. En una realización preferida de la presente invención, la superficie de metal respectiva está ensuciada con al menos un pigmento seleccionado de sílice, alúmina, óxido de hierro y hollín, preferiblemente tal pigmento se selecciona de combinaciones de al menos dos de los anteriores.

Los pigmentos pueden ser artificiales o naturales. En una realización preferida de la presente invención, tal pigmento se selecciona de pigmentos naturales. En muchos casos, tales pigmentos naturales tienen una amplia distribución de diámetro de partícula, y son mezclas o combinaciones de diferentes pigmentos.

El procedimiento de la invención puede emplearse con o sin soporte mecánico, preferiblemente sin. Puede aplicarse soporte mecánico mediante una tela o un cepillo o una combinación de al menos dos cepillos. En determinadas realizaciones de la presente invención, el procedimiento de la invención se lleva a cabo con la ayuda de un dispositivo de lavado a presión o un dispositivo de lavado eléctrico o un dispositivo de lavado por corriente de chorro.

El procedimiento de la invención incluye la aplicación de una composición que comprende al menos una polietilenimina alcoxilada (B) con una polidispersidad $Q = M_w/M_n$ en el intervalo de desde 3,5 hasta 10 y un peso molecular promedio M_w en el intervalo de desde 2.500 hasta 1.500.000 g/mol, en el que dicha polietilenimina alcoxilada (B) contiene estructura principal y unidades de óxido de alquileno en una razón en peso en el intervalo de desde 1:2 hasta 1:50.

En el contexto de la presente invención dicha composición también puede denominarse composición de la invención. La composición de la invención puede ser sólida o líquida o estar en forma de una espuma, preferiblemente la composición de la invención es líquida. Tal líquido puede estar en forma de una disolución transparente o de una dispersión o suspensión, preferiblemente una disolución transparente.

La composición de la invención comprende al menos una polietilenimina (A) con una polidispersidad $Q = M_w/M_n$ en el intervalo de desde 3,5 hasta 10, más preferiblemente en el intervalo de desde 4 a 9 e incluso más preferiblemente desde 4,0 hasta 5,5.

El peso molecular promedio M_w de polietilenimina alcoxilada (B) está en el intervalo de desde 2.500 hasta 1.500.000 g/mol, preferiblemente hasta 500.000 g/mol y más preferiblemente hasta 100.000 g/mol. El peso molecular promedio M_w de polietilenimina alcoxilada (B) puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), con ácido fórmico acuoso al 1,5% en peso como eluyente y poli(metacrilato de hidroxietilo) reticulado como fase estacionaria.

Las estructuras principales de polietileniminas alcoxiladas (B) son las polietileniminas (A) respectivas. Las polietileniminas (A) pueden seleccionarse de polietileniminas lineales, ramificadas o altamente ramificadas. En el contexto de la presente invención, las polietileniminas ramificadas (A) se caracterizan por su grado de ramificación (DB). El grado de ramificación puede determinarse, por ejemplo, mediante espectroscopía de ^{13}C-RMN, preferiblemente en D_2O y se define de la siguiente manera:

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

correspondiendo D (dendrítico) a la fracción de grupos amino terciario, correspondiendo L (lineal) a la fracción de grupos amino secundario y correspondiendo T (terminal) a la fracción de grupos amino primario.

Dentro del contexto de la presente invención, las polietileniminas ramificadas (A) son polietileniminas (A) con DB en el intervalo de desde 0,1 hasta 0,95, preferiblemente de 0,25 a 0,90, de manera particularmente preferible en el intervalo de desde el 0,30 hasta el 0,80% y de manera muy particularmente preferible al menos 0,5. La polietilenimina (A) puede ser monomodal, bimodal o multimodal con respecto a la distribución de peso molecular, prefiriéndose bimodal y multimodal. Más adelante se describen más detalles.

Las polietileniminas alcoxiladas (B) están alcoxiladas con al menos un óxido de alquileno, preferiblemente con al menos un óxido de alquileno C_2-C_4. En realizaciones en las que se usan más de un óxido de alquileno para la alcoxilación, las diferentes unidades de alquileno pueden estar dispuesta de manera aleatoria o en bloques.

Ejemplos de óxidos de alquileno C_2-C_4 son óxidos de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de 1,4-butileno y combinaciones de al menos dos de los anteriores. Se prefieren óxido de etileno, óxido de propileno y combinaciones de óxido de etileno y óxido de propileno.

En una realización de la presente invención, la polietilenimina alcoxilada (B) está alcoxilada con óxido de etileno y uno o más óxidos de alquileno C_3-C_4, y en la que los óxidos de alquileno están dispuestos en bloques.

En realizaciones en las que las polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención se han preparado mediante alcoxilación de polietilenimina (A) con una combinación de dos o más óxidos de alquileno C_2-C_4, por ejemplo, en polietileniminas etoxiladas/propoxiladas (B), tales unidades de óxido de alquileno pueden estar dispuestas de manera aleatoria o en bloques en las polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención, prefiriéndose en bloques.

La polietilenimina alcoxilada (B) contiene estructura principal y unidades de óxido de alquileno en una razón en peso en el intervalo de desde 1:2 hasta 1:50.

Las composiciones de la invención pueden ser composiciones basadas en disolvente o acuosas. El término “composiciones basadas en disolvente” se refiere a composiciones en las que la fase continua es un líquido del cual el 50% en volumen o más es un disolvente orgánico o una combinación de disolventes orgánicos. El término “composiciones acuosas” se refiere a composiciones en las que la fase continua es un líquido del cual más del 50% en volumen es agua. Ejemplos de disolventes orgánicos son etanol, isopropanol, propilenglicol (1,2-propanol), etilenglicol, neo-pentilglicol (2,2-dimetilo-1,3-propanodiol). Los disolventes orgánicos en el contexto de la presente invención son líquidos a temperatura ambiental.

En una realización de la presente invención el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde temperatura ambiental hasta 70ºC, preferiblemente desde temperatura ambiental hasta 40ºC.

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención contienen en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 10% en peso de polietilenimina alcoxilada (B).

El procedimiento de la invención conduce a excelentes resultados de limpieza. La suciedad y preferiblemente la suciedad basada en pigmentos, y en particular pigmentos naturales, puede eliminarse fácilmente y hasta un mejor grado a partir de superficies de metal. La herrumbre puede eliminarse al menos parcialmente a partir de la superficie de metal respectiva. Además, se encontró que realizando el procedimiento de la invención se dispersan pigmentos muy bien y su tendencia a la redeposición es baja.

Un aspecto adicional de la presente invención son polietileniminas alcoxiladas (B), también denominadas a continuación en el presente documento polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención o polietileniminas alcoxiladas

(B) según la presente invención o, de manera resumida, polietileniminas alcoxiladas (B). El peso molecular promedio M_w de polietilenimina alcoxilada (B) está en el intervalo de desde 2.500 hasta 1.500.000 g/mol, preferiblemente hasta 500.000 g/mol y más preferiblemente hasta 100.000 g/mol. El peso molecular promedio M_w de la polietilenimina alcoxilada (B) puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), con ácido fórmico acuoso al 1,5% en peso como eluyente y poli(metacrilato de hidroxietilo) reticulado como fase estacionaria.

Las polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención presentan una polidispersidad $Q = M_w/M_n$ en el intervalo de desde 3,5 hasta 10, más preferiblemente en el intervalo de desde 4 hasta 9 e incluso más preferiblemente desde 4,0 hasta 5,5.

La polietilenimina alcoxilada (B) de la invención se selecciona de aquellas con unidades de óxido de alquileno y átomos de N en una razón molar en el intervalo de desde 2:1 hasta 50:1, resultando los átomos de N de las unidades de alquilenimina. Las unidades de alquilenimina son en su mayoría unidades de etilenimina, por ejemplo, al menos el 60% en moles, con respecto al total de unidades de alquilenimina, preferiblemente al menos el 70% en moles.

En la presente invención el peso molecular promedio (promedio en número) de la polietilenimina alcoxilada (B) de la invención está en el intervalo de desde 2.500 hasta 1.500.000 g/mol, determinado mediante GPC, preferiblemente hasta 500.000 g/mol.

En una realización de la presente invención el peso molecular promedio M_w de la polietilenimina alcoxilada de la invención es de hasta 500.000 g/mol y preferiblemente hasta 100.000 g/mol.

Las polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención pueden prepararse convenientemente mediante alcoxilación de polietileniminas (A). Las polietileniminas (A) se describirán en más detalle a continuación.

Las polietileniminas (A) presentan una polidispersidad $Q = M_w/M_n$ en el intervalo de desde 3,5 hasta 10 y un peso molecular promedio M_w en el intervalo de desde 2.000 hasta 1.000.000 g/mol.

Las polietileniminas (A) presentan una polidispersidad $Q = M_w/M_n$ en el intervalo de desde 3,5 hasta 10, más preferiblemente en el intervalo de desde 4 hasta 9 e incluso más preferiblemente desde 4,0 hasta 5,5.

El peso molecular promedio M_w de la polietilenimina (A) puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), con ácido fórmico acuoso al 1,5% en peso como eluyente y poli(metacrilato de hidroxietilo) reticulado como fase estacionaria.

El término “polietileniminas” en el contexto de la presente invención no sólo se refiere a homopolímeros de polietilenimina sino también a polialquileniminas que contienen elementos estructurales de $NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH$ junto con otros elementos estructurales de alquilendiamina, por ejemplo elementos estructurales de $NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH$, elementos estructurales de $NH\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}NH$, elementos estructurales de $NH\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH$, elementos estructurales de $NH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH$ o elementos estructurales de $(NH\text{-}(CH_2)_8\text{-}NH$, pero siendo en su mayoría los elementos estructurales de $NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH$ con respecto a la porción molar. Las polietileniminas preferidas contienen elementos estructurales de $NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH$ que son la mayoría con respecto a la porción molar, por ejemplo, que representan hasta el 60% en moles o más, más preferiblemente que representan hasta al menos el 70% en moles, con respecto a todos los elementos estructurales de alquilenimina. En una realización especial, el término polietilenimina se refiere a las polialquileniminas que sólo portan un o ningún elemento estructural de alquilenimina por molécula que es diferente de $NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH$.

Las ramificaciones pueden ser grupos alquilenamino tales como, pero sin limitarse a, grupos $\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ o grupos $(CH_2)_3\text{-}NH_2$. Las ramificaciones más largas pueden ser, por ejemplo, grupos $\text{-}(CH_2)_3\text{-}N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$ o $\text{-}(CH_2)_2\text{-}N(CH_2CH_2NH_2)_2$. Las polietileniminas altamente ramificadas son, por ejemplo, dendrímeros de polietilenimina o moléculas relacionadas con un grado de ramificación en el intervalo de desde 0,25 hasta 0,95, preferiblemente en el intervalo de desde 0,30 hasta 0,80 y de manera particularmente preferible al menos 0,5. El grado de ramificación puede determinarse por ejemplo mediante espectroscopía de ^{13}C-RMN o ^{15}N-RMN, preferiblemente en D_2O y se define de la siguiente manera:

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

correspondiendo D (dendrítico) a la fracción de grupos amino terciario, correspondiendo L (lineal) a la fracción de grupos amino secundario y correspondiendo T (terminal) a la fracción de grupos amino primario.

Dentro del contexto de la presente invención, las polietileniminas ramificadas (A) son polietileniminas (A) con DB en el intervalo de desde 0,25 hasta 0,95, de manera particularmente preferible en el intervalo de desde el 0,30 hasta el 0,90% y de manera muy particularmente preferible al menos 0,5.

En el contexto de la presente invención, los grupos CH_3 no se consideran ramificaciones.

Las polietileniminas (A) preferidas son aquellas que muestran poco o nada de ramificación, por tanto estructuras principales de polietilenimina lineales o predominantemente lineales.

Las polietileniminas (A) se preparan en un procedimiento semidiscontinuo en un único reactor o en una combinación de un reactor de flujo de pistón y un reactor de tanque semidiscontinuo. En otras realizaciones, las polietileniminas (A) se preparan combinando dos o polietileniminas con diferente peso molecular promedio, por ejemplo, teniendo los máximos de M_w una diferencia en el intervalo de desde 5.000 hasta 1.000.000 g/mol.

Un procedimiento para preparar polietilenimina (A) comprende preferiblemente las siguientes etapas:

(a1) cargar un reactor con agua, una amina o diamina y un iniciador seleccionado de CO_2, ácidos de Bronsted y haluros de alquilo,

(a2) añadir etilenimina y, opcionalmente, al menos una aziridina sustituida en condiciones de polimerización, pero sin adición adicional de iniciador, amina y agua,

(a3) detener la adición de etilenimina y de dicha una aziridina sustituida opcional a una conversión de al menos el 99% o tras de 5 a 30 horas,

(a4) mantener la mezcla de reacción en condiciones de reacción durante al menos 2 horas.

Ejemplos de aminas útiles en la etapa (a1) se seleccionan de monoaminas alifáticas. Ejemplos específicos son metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, 1-propilamina, 2-propilamina. Ejemplos de diaminas son diaminas alifáticas y cicloalifáticas y aromáticas tales como 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, 3,3-dimetilaminopropilamina, isoforonadiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, y determinados oligómeros de etilendiamina tales como dietilentriamina y trietilentetramina. Se da preferencia a metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, 1,2-diaminoetano, dietilentriamina, trietilentetramina o 3,3-dimetilaminopropilamina, especialmente 1,2-diaminoetano (otro término: etilendiamina).

Iniciadores adecuados añadidos en la etapa (a1) son dióxido de carbono, ácidos de Bronsted tales como, pero sin limitarse a, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, y ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico, y además haluro de alquilo tal como, pero sin limitarse a, cloruro de butilo, por ejemplo, n-clorobutano y cloruro de terc-butilo, abarcando también el término haluros de alquilo dihaluros alifáticos tales como 1,2-dicloroetano.

En una realización, en las etapas (a1) y (a2) se usa desde nada hasta el 50% en peso de agua, con respecto a la aziridina total, preferiblemente hasta el 20% en peso.

En una realización, en las etapas (a1) y (a2) se usa en el intervalo de desde el 0,01 hasta 10% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 5% en peso de amina o diamina, respectivamente, con respecto a la aziridina total.

En una realización, en las etapas (a1) y (a2) se usa en total desde 10 ppm hasta el 10% en peso de CO_2, ácido de Bronsted o haluro de alquilo, con respecto a la aziridina total, preferiblemente desde el 2 hasta el 8% en peso.

En la etapa (a2), se añade etilenimina y, opcionalmente, al menos una aziridina sustituida tal como, pero sin limitarse a, 2-metilaziridina, 1-(2-hidroxietil)aziridina y 1-(2-aminoetil)aziridina. En realizaciones en las que se añade una mezcla de etilenimina y al menos una aziridina sustituida en la etapa (a2), el porcentaje molar de etilenimina es de al menos el 50%.

La adición según la etapa (a2) se realiza en condiciones de polimerización. Las condiciones de polimerización se refieren a una temperatura en el intervalo de desde 60 hasta 200ºC, preferiblemente de 88 a 180ºC. La presión está preferiblemente en el intervalo de desde 1 hasta 50 bar, preferiblemente de 2 a 10 bar.

Durante la etapa (a2), no se añade ni iniciador adicional ni amina(s) adicional(es). Tampoco se añade agua. La humedad residual de etilenimina, si la hay, no se cuenta como adición de agua en el contexto de la presente invención.

En una realización de la presente invención, la duración de la etapa (a2) está en el intervalo de desde 2 hasta 30 horas, preferiblemente al menos 5 horas. El contenido en monómero residual es preferiblemente de 1 ppm o menos tras completarse (a2). El contenido en monómero residual puede determinarse con 4-(para-nitrobencil)piridina, según la prueba de Preussmann, véase von Preussmann *et al.*, Arzneimittelforschung 1969, 19, 1059.

En una realización preferida de la presente invención, la síntesis de polietilenimina (A) se realiza en un reactor tubular combinado con un reactor de tanque que se hace funcionar de manera semicontinua.

En una realización de la presente invención, la distribución de peso molecular de polietilenimina (A) es bimodal o multimodal.

En una realización de las presentes polietileniminas (A) tienen un índice de amina primaria en el intervalo de desde 1 hasta 1000 mg de KOH/g, preferiblemente desde 10 hasta 500 mg de KOH/g, lo más preferido desde 50 hasta 300 mg de KOH/g. El índice de amina primaria puede determinarse según la norma ASTM D2074-07.

En una realización de la presente invención las polietileniminas (A) tienen un índice de amina secundaria en el intervalo de desde 10 hasta 1000 mg de KOH/g, preferiblemente desde 50 hasta 500 mg de KOH/g, lo más preferido desde 50 hasta 500 mg de KOH/g. El índice de amina secundaria puede determinarse según la norma ASTM D2074-07.

En una realización de la presente invención las polietileniminas (A) tienen un índice de amina terciaria en el intervalo de desde 1 hasta 300 mg de KOH/g, preferiblemente desde 5 hasta 200 mg de KOH/g, lo más preferido desde 10 hasta 100 mg de KOH/g. El índice de amina terciaria puede determinarse según la norma ASTM D2074-07.

En una realización de la presente invención, la porción molar de átomos de N terciario se determina mediante espectroscopía de ^{15}N-RMN. En casos en los que el índice de amina terciaria y el resultado según espectroscopía de ^{13}C-RMN no son compatibles, se dará preferencia a los resultados obtenidos mediante espectroscopía de ^{13}C-RMN.

En una realización especial de la presente invención, especialmente cuando se desea aplicar polietilenimina alcoxilada (B) de la invención en condiciones ácidas, la polietilenimina alcoxilada (B) puede estar protonada o al menos parcialmente protonada y portar un contraión. Los ejemplos no limitativos de contraiones adecuados son sulfato y monometilsulfato, prefiriéndose monometilsulfato.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a polietileniminas alcoxiladas (B) que tienen como estructura principal una polietilenimina (A) que se ha preparado según el siguiente procedimiento

(a) preparar una polietilenimina (A) de manera semidiscontinua en un reactor, y

(b) hacer reaccionar la polietilenimina (A) con al menos un óxido de alquileno C_2-C_4 en presencia de una base.

Las polietileniminas alcoxiladas de la invención son particularmente útiles para el procedimiento de la invención, y son componentes particularmente útiles de composiciones de la invención.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención, que también se denomina en el contexto de la presente invención procedimiento en dos etapas de la invención. El procedimiento en dos etapas de la invención comprende las etapas de

(a) proporcionar una polietilenimina (A), y

(b) hacer reaccionar la polietilenimina (A) con al menos un óxido de alquileno C_2-C_4 en presencia de una base.

Las polietileniminas (A) y los procedimientos de su fabricación se describieron anteriormente. En la etapa (a), tal polietilenimina (A) puede proporcionarse en masa o en disolución, prefiriéndose en masa.

La etapa (b) del procedimiento en dos etapas de la invención comprende hacer reaccionar la polipropilenimina proporcionada en la etapa (a) con al menos un óxido de alquileno C_2-C_4, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de al menos dos óxidos de alquileno 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 alquileno, pueden hacerse reaccionar por etapas o de manera simultánea.

La etapa (b) del procedimiento en dos etapas de la invención se lleva a cabo en presencia de una base. Bases adecuadas tales como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, alcóxidos de sodio o potasio tales como metilato de potasio ($KOCH_3$), terc-butóxido de potasio, etóxido de sodio y metilato de sodio ($NaOCH_3$), preferiblemente de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. Ejemplos adicionales de catalizadores son hidruros de metales alcalinos e hidruros de metales alcalinotérreos tales como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinos y los alcóxidos de metales alcalinos, dándose particular preferencia a hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. Cantidades de uso típicas para la base son desde el 0,05 hasta el 10% en peso, en particular desde el 0,5 hasta el 2% en peso, basándose en la cantidad total de polietilenimina (A) y óxido de alquileno C_2-C_4.

En una realización de la presente invención, la etapa (b) del procedimiento en dos etapas de la invención se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de desde 90 hasta 240ºC, preferiblemente desde 120 hasta 180ºC, en un recipiente cerrado.

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

En una realización de la presente invención, se introduce(n) óxido(s) de alquileno C_2-C_4 en la polietilenimina (A) y opcionalmente en el catalizador a la presión de vapor del óxido de alquileno o de la mezcla respectiva de óxidos de

alquileno C_2-C_4 a la temperatura de reacción seleccionada. Puede(n) introducirse óxido(s) de alquileno C_2-C_4 en forma pura o, como alternativa, diluirse hasta del 30 al 60% en volumen con un gas inerte tal como un gas raro o nitrógeno. Esta medida proporciona seguridad adicional frente a poliadición de tipo explosivo del óxido de alquileno C_2-C_4.

En caso de introducirse varios óxidos de alquileno C_2-C_4 se formarán cadenas de poliéter en las que las diferentes unidades de óxido de alquileno están distribuidas de manera prácticamente aleatoria. Pueden surgir variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter debido a diferentes velocidades de reacción de óxidos de alquileno C_2-C_4. También pueden lograrse variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter de manera arbitraria introduciendo de manera continua una mezcla de óxidos de alquileno de composición controlada por programa. En caso de hacer reaccionar posteriormente diferentes óxidos de alquileno C_2-C_4, entonces se obtienen cadenas de poliéter con una distribución de tipo bloque de las unidades de óxido de alquileno.

En una realización preferida de la presente invención, la etapa (b) del procedimiento en dos etapas de la invención puede consistir en dos o más subetapas, de las cuales la primera subetapa consiste en emprender inicialmente sólo una alcoxilación incipiente de la polietilenimina (A). En la alcoxilación incipiente, se hace reaccionar la polietilenimina (A) con una porción de la cantidad total de óxido de alquileno C_2-C_4 usado que corresponde a de 0,9 a 1 mol de óxido de alquileno por mol de resto NH. La alcoxilación incipiente se emprende generalmente en ausencia de un catalizador, preferiblemente en una disolución acuosa.

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

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

Después en una segunda subetapa (y opcionalmente, en subetapas posteriores) se realiza la alcoxilación adicional mediante reacción posterior con óxido(s) de alquileno C_2-C_4. La alcoxilación adicional se emprende normalmente en presencia de un catalizador.

La segunda subetapa (y las subetapas posteriores opcionales) puede emprenderse cada una en masa, realización (i), o en un disolvente orgánico, realización (ii). En la realización (i), puede retirarse agua de la disolución acuosa de la polietilenimina alcoxilada (A) de manera incipiente. Tal retirada de agua puede realizarse calentando hasta una temperatura en el intervalo de desde 80 hasta 150ºC a una presión reducida en el intervalo de desde 0,01 hasta 0,5 bar y eliminando el agua por destilación.

En una realización de la presente invención, la reacción posterior con óxido(s) de alquileno C_2-C_4 se realiza normalmente a una temperatura de reacción en el intervalo de desde 70 hasta 200ºC y preferiblemente desde 100 hasta 180ºC.

En una realización de la presente invención, la reacción posterior con óxido(s) de alquileno C_2-C_4 se realiza normalmente 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 alquileno C_2-C_4 está generalmente en el intervalo de desde 0,5 hasta 12 horas.

Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados para la realización (ii) son disolventes orgánicos apróticos polares y no 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-alquil-lactamas tales como N-metilpirrolidona. También es posible usar mezclas de al menos dos de los disolventes orgánicos anteriores. Disolventes orgánicos preferidos son xileno y tolueno.

En la realización (ii), se elimina el agua de la disolución obtenida en la primera etapa, antes o después de la adición de catalizador y disolvente, antes de someterse a óxido de alquileno, realizándose ventajosamente dicha retirada de agua retirando el agua a una temperatura en el intervalo de desde 120 hasta 180ºC, preferiblemente soportado por una corriente de nitrógeno. La reacción posterior con el óxido de alquileno puede realizarse como en la realización (i). En la realización (i), las polietileniminas alcoxiladas (B) según la invención se obtienen directamente en masa y pueden disolverse en agua, si se desea. En la realización (ii), normalmente se sustituye disolvente orgánico por agua. Alternativamente las polietileniminas alcoxiladas (B) según la invención pueden aislarse en masa.

Después de la etapa (b) del procedimiento en dos etapas de la invención se obtiene la polietilenimina alcoxilada (B) según la invención.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a composiciones acuosas que contienen al menos una polietilenimina alcoxilada (B) de la invención. En el contexto de la presente invención, tales composiciones también

se denominan composiciones de la invención o composiciones acuosas de la invención o composiciones (acuosas) según la presente invención. Las composiciones de la invención comprenden

(i) al menos una polietilenimina alcoxilada (B) de la invención,

y, opcionalmente, al menos un componente adicional seleccionado de

(ii) al menos un tensioactivo catiónico,

(iii) al menos un tensioactivo no iónico seleccionado de alcanoles C_1-C_4 polialcoxilados, alcoholes grasos polialcoxilados y fenoles polialcoxilados.

Las polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención se describieron anteriormente.

Los tensioactivos catiónicos (ii) son tensioactivos que portan al menos una carga catiónica neta por molécula. Tal carga catiónica puede ser independiente del valor de pH o a valor de pH bajo, por ejemplo a un valor de pH de 4 o menos. Ejemplos de tensioactivos catiónicos son sales de amonio cuaternario en las que el átomo de N porta al menos un grupo alquilo C_{10}-C_{40} o al menos un grupo alqueno C_{10}-C_{40}, por ejemplo cloruro de laurildimetilbencilamonio, cloruro de lauriltrimetilamonio, cloruro de n-$C_{16}H_{33}$-$N(CH_3)_3$, sales de mono-(alquil C_{10}-C_{25})amonio, y sales de N-dimetil-N-(hidroxi-alquil C_7-C_{25})amonio.

Tensioactivos no iónicos adecuados (iii) se seleccionan de alcanoles C_1-C_4 polialcoxilados y fenoles polialcoxilados. Preferiblemente, los alcanoles C_1-C_4 polialcoxilados y fenoles polialcoxilados se seleccionan de alcanoles C_1-C_4 polietoxilados, alcanoles C_1-C_4 polipropoxilados, fenoles polietoxilados y fenoles polipropoxilados y alcanoles C_1-C_4 alcoxilados con combinaciones de óxido de etileno y óxido de propileno así como fenoles alcoxilados con combinaciones de óxido de etileno y óxido de propileno, cada uno con un grado de polialcoxilación promedio en el intervalo de desde 1 hasta 15, preferiblemente hasta 5. Ejemplos específicos son mono-n-butil éter de tripropilenglicol, mono-n-butil éter de dipropilenglicol, mono-metil éter de tripropilenglicol y monofenil éter de propilenglicol.

Alcoholes grasos polialcoxilados se seleccionan de alcanoles C_6-C_{22} polialcoxilados y alquenoles C_6-C_{22} polialcoxilados, preferiblemente de alcanoles C_8-C_{18} polialcoxilados y alquenoles C_6-C_{22} polialcoxilados, siendo dichos alcanoles C_6-C_{22} ramificados o preferiblemente lineales. El grado de alcoxilación está preferiblemente en el intervalo de desde 1,5 hasta 20. Se prefieren más alcanoles C_6-C_{22} polietoxilados, alcanoles C_6-C_{22} polipropoxilados, alquenoles C_6-C_{22} polietoxilados y alquenoles C_6-C_{22} polipropoxilados.

En una realización de la presente invención, las composiciones acuosas de la invención comprenden

(i) en total en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 10% en peso de polietilenimina (A) y/o polietilenimina alcoxilada (B), preferiblemente hasta el 5% en peso e incluso más preferiblemente del 0,25 al 2% en peso,

(ii) opcionalmente, del 0,01 al 1% en peso de tensioactivo catiónico, preferiblemente del 0,05 al 0,5% en peso,

(iii) opcionalmente, del 0,5 al 20% en peso de tensioactivo no iónico.

Los porcentajes son con respecto a la composición completa de la invención.

Las composiciones de la invención pueden fabricarse mezclando los componentes respectivos con agua. El orden de adición no resulta crítico.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención para la limpieza de superficies duras y para la limpieza de fibras, denominándose a continuación en el presente documento limpieza de superficies duras de la invención y limpieza de fibras de la invención.

La limpieza de fibras de la invención también puede denominarse lavado de ropa en el contexto de la presente invención. La limpieza de fibras incluye tanto lavado de materiales industriales como aplicaciones de cuidado doméstico. Las composiciones adecuadas para la limpieza de fibras de la invención también pueden denominarse composiciones de detergente para ropa de la invención. Las composiciones de detergente para ropa de la invención pueden ser composiciones líquidas, geles o sólidas, abarcando las realizaciones sólidas, por ejemplo, polvos y pastillas. Las composiciones líquidas pueden envasarse como dosis unitarias.

Las composiciones de detergente para ropa de la invención comprenden preferiblemente al menos un tensioactivo aniónico (C) y al menos un adyuvante (D). Pueden seleccionarse adyuvantes (D) adecuados de citrato, fosfatos, silicatos, carbonatos, fosfonatos, aminocarboxilatos y policarboxilatos.

En una realización de la presente invención, los detergentes para ropa de la invención comprenden, siendo los porcentajes cada vez con respecto al contenido en sólidos total del detergente para ropa respectivo:

(i) en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 15% en peso de polietilenimina alcoxilada (B), preferiblemente hasta el 5% en peso e incluso más preferiblemente del 0,25 al 2,5% en peso,

(ii) en total en el intervalo de desde el 1 hasta el 60% en peso de tensioactivo(s) aniónico(s) (C), preferiblemente del 15 al 25% en peso,

(iii) en total en el intervalo de desde el 1 hasta el 20% en peso de adyuvante, preferiblemente del 2,5 al 15% en peso.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos (C) adecuados son sales de metales alcalinos y de amonio de (alquil C_8-C_{12})sulfatos, de éter-sulfatos de alcohol graso C_{12}-C_{18}, de poliéter-sulfatos de alcohol graso C_{12}-C_{18}, de semiésteres de ácido sulfúrico de alquilfenoles C_4-C_{12} etoxilados (etoxilación: de 3 a 50 mol de óxido de etileno/mol), de ácidos (alquil C_{12}-C_{18})sulfónicos, de ésteres alquílicos de sulfo-ácido graso C_{12}-C_{18}, por ejemplo de ésteres metílicos de sulfo-ácido graso C_{12}-C_{18}, de ácidos (alquil C_{10}-C_{18})arilsulfónicos, preferiblemente de ácidos (n-alquil C_{10}-C_{18})benceno sulfónicos, de carboxilatos de (alquil C_{10}-C_{18})alcoxilo y de jabones tales como por ejemplo ácidos carboxílicos C_8-C_{24}. Se da preferencia a las sales de metales alcalinos de los compuestos anteriormente mencionados, de manera particularmente preferible las sales de sodio.

En una realización de la presente invención, se seleccionan tensioactivos aniónicos (C) de ácidos (n-alquil C_{10}-C_{18})bencenosulfónicos y de poliéter-sulfatos de alcohol graso, que, dentro del contexto de la presente invención, son en particular semiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles C_{12}-C_{18} etoxilados (etoxilación: de 1 a 50 mol de óxido de etileno/mol), preferiblemente de n-alcanoles C_{12}-C_{18}.

Ejemplos de adyuvantes (D) son agentes complejantes, también denominados a continuación en el presente documento agentes complejantes (D), compuestos de intercambio iónico, y agentes de precipitación (D). Ejemplos de adyuvantes (D) son citrato, fosfatos, silicatos, carbonatos, fosfonatos, aminocarboxilatos y policarboxilatos.

Ejemplos de agentes complejantes (D) ("secuestrantes") se seleccionan de agentes complejantes tales como, pero sin limitarse a, citrato, fosfatos, fosfonatos, silicatos y derivados de etilenamina seleccionados de tetraacetato de etilendiamina, pentaacetato de dietilenpentamina, diacetato de metilglicina y diacetato de glutamina. A continuación se describirán agentes complejantes (D) en más detalle.

Ejemplos de agentes de precipitación (D) son carbonato de sodio y carbonato de potasio.

En una realización de la presente invención, el uso según la invención comprende el uso de polietilenimina alcoxilada (B) junto con al menos una enzima (E). Enzimas útiles son, por ejemplo, una o más lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, hemicelulasas, fosfolipasas, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidasas, y combinaciones de al menos dos de los tipos anteriores de las anteriores.

El uso según la invención puede tratar de cualquier tipo de ropa, y de cualquier tipo de fibras. Las fibras pueden ser de origen natural o sintético, o pueden ser mezclas de fibras naturales y sintéticas. Ejemplos de fibras de origen natural son algodón y lana. Ejemplos de fibras de origen sintético son fibras de poliuretano tales como Spandex® o Lycra®, fibras de poliéster o fibras de poliamida. Las fibras pueden ser fibras individuales o partes de materiales textiles tales como artículos de punto, materiales tejidos o materiales no tejidos.

El uso según la invención puede realizarse aplicando polietilenimina alcoxilada (B) como líquido, por ejemplo, como disolución o gel, como espuma o como sólido, en fibras. Se prefiere usar alcoxilato (A) en un baño de lavado. Antes de la aplicación, puede almacenarse en una formulación que puede ser sólida o líquida, prefiriéndose líquida.

Preferiblemente, el uso según la invención puede realizarse para limpiar, por ejemplo, para eliminar la suciedad, eliminar la grasa o similares de ropa. La suciedad o manchas que van a eliminarse pueden ser proteínas, grasa, manteca, aceite, sebo, suciedad no polar tal como hollín y subproductos de combustión incompleta de hidrocarburos, manchas de material particulado tales como pigmentos y arcillas, o mezclas de al menos dos de los anteriores. Se prefiere particularmente el uso según la invención para la retirada de grasa (eliminación de grasa) y retirada de suciedad de arcilla/anti-redeposición.

Se prefiere usar polietilenimina alcoxilada (B) de la invención a una temperatura en el intervalo de desde 15 hasta 90ºC, preferiblemente en el intervalo de desde 20 hasta 60ºC.

El uso según la invención puede realizarse manualmente pero se prefiere aplicar o polietilenimina alcoxilada (B) de la invención de manera mecánica, por ejemplo en una lavadora.

Las composiciones de detergente para ropa según la invención pueden comprender al menos un adyuvante (D). En el contexto de la presente invención, no se hará ninguna distinción entre adyuvantes y tales componentes denominados en otra parte "coadyuvantes". Ejemplos de adyuvantes (D) son agentes complejantes, también denominados a continuación en el presente documento agentes complejantes (D), compuestos de intercambio iónico y agentes de precipitación (D). Se seleccionan adyuvantes de citrato, fosfatos, silicatos, carbonatos, fosfonatos, aminocarboxilatos y policarboxilatos.

En el contexto de la presente invención, el término citrato incluye las sales de mono y di-metales alcalinos y en particular la sal de mono y preferiblemente de trisodio de ácido cítrico, sales de amonio o amonio sustituido de ácido cítrico así como ácido cítrico. Puede usarse citrato como compuesto anhidro o como el hidrato, por ejemplo, como citrato de sodio dihidratado. Las cantidades de citrato se calculan con respecto a citrato de trisodio anhidro.

El término fosfato incluye metafosfato de sodio, ortofosfato de sodio, hidrogenofosfato de sodio, pirofosfato de sodio y polifosfatos tales como tripolifosfato de sodio. Sin embargo, preferiblemente la composición según la invención está libre de fosfatos y polifosfatos, incorporándose hidrogenofosfatos, por ejemplo, libres de fosfato de trisodio, tripolifosfato de pentasodio y metafosfato de hexasodio ("libre de fosfato"). En relación con fosfatos y polifosfatos, debe entenderse que "libre de" significa dentro del contexto de la presente invención que el contenido de fosfato y polifosfato está en total en el intervalo de desde 10 ppm hasta el 0,2% en peso de la composición respectiva, determinado por gravimetría.

El término carbonatos incluye carbonatos de metales alcalinos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, se prefieren las sales de sodio. Se prefiere particularmente Na_2CO_3.

Ejemplos de fosfonatos son hidroxialcanofosfonatos y aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) tiene particular importancia como adyuvante. Se usa preferiblemente como sal de sodio, siendo la sal de disodio neutra y siendo la sal de tetrasodio alcalina (pH 9). Aminoalcanofosfonatos adecuados son preferiblemente etilendiaminatetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminapentametilenfosfonato (DTPMP), y también sus homólogos superiores. Se usan preferiblemente en forma de las sales de sodio de reacción neutra, por ejemplo como sal de hexasodio de EDTMP o como sales de hepta y octa-sodio de DTPMP.

Ejemplos de aminocarboxilatos y policarboxilatos son nitrilotriacetatos, tetraacetato de etilendiamina, pentaacetato de dietilentriamina, hexaacetato de trietilentetraamina, ácido tetraacético de propilendiaminas, etanoldiglicinas, diacetato de metilglicina (MGDA), y diacetato de ácido glutámico (GLDA). El término aminocarboxilatos y policarboxilatos también incluyen sus sales de amonio sustituido o no sustituido respectivas y las sales de metales alcalinos tales como las sales de sodio, en particular del compuesto totalmente neutralizado respectivo.

Los silicatos en el contexto de la presente invención incluyen en particular disilicato de sodio y metasilicato de sodio, alumosilicatos tales como por ejemplo zeolitas y silicatos en lámina, en particular aquellos de la fórmula α-$Na_2Si_2O_5$, β-$Na_2Si_2O_5$ y δ-$Na_2Si_2O_5$.

Las composiciones según la invención pueden contener uno o más adyuvantes seleccionados de materiales que no se mencionaron anteriormente. Ejemplos de adyuvantes son ácido α-hidroxipropiónico y almidón oxidado.

En una realización de la presente invención, el adyuvante (D) se selecciona de policarboxilatos. El término "policarboxilatos" incluye policarboxilatos no poliméricos tales como ácido succínico, disuccinatos de alquilo C_2-C_{16}, disuccinatos de alquenilo C_2-C_{16}, ácido etilendiamina-N,N'-disuccínico, diacetato de ácido tartárico, malonatos de metales alcalinos, monoacetato de ácido tartárico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico y ácido ciclopentanotetracarboxílico.

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

Comonómeros adecuados son ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero adecuado es en particular poli(ácido acrílico), que tiene preferiblemente un peso molecular promedio M_w en el intervalo de desde 2000 hasta 40.000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 10.000 g/mol, en particular de 3000 a 8000 g/mol. También son adecuados policarboxilatos copoliméricos, en particular los de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

También es posible usar copolímeros de al menos un monómero del grupo que consiste en ácidos C_3-C_{10}-mono o C_4-C_{10}-dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados o anhídridos de los mismos, tales como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, con al menos un monómero hidrófila o hidrófobamente modificado tal como se indica a continuación.

Monómeros hidrófobos adecuados son, por ejemplo, isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno, olefinas con 10 o más átomos de carbono o mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno, α-olefina C_{22}, una mezcla de α-olefinas C_{20}-C_{24} y poliisobuteno que tiene en promedio de 12 a 100 átomos de carbono por molécula.

Monómeros hidrófilos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, y también monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alquileno. A modo de ejemplo, pueden mencionarse: alcohol alílico, isoprenol, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de metoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de metoxipolibutilenglicol, (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (met)acrilato de etoxipolietilenglicol, (met)acrilato de etoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de etoxipolibutilenglicol y (met)acrilato de

etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). En este caso los polialquilenglicoles pueden comprender de 3 a 50, en particular de 5 a 40 y especialmente de 10 a 30 unidades de óxido de alquileno por molécula.

Monómeros que contienen grupo ácido sulfónico particularmente preferidos en este caso son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales de dichos ácidos, tales como sales de sodio, potasio o amonio de los mismos.

Monómeros que contienen grupo fosfonato particularmente preferidos son ácido vinilfosfónico y sus sales.

Además, también pueden usarse polímeros anfóteros como adyuvantes.

Las composiciones según la invención pueden comprender, por ejemplo, en el intervalo de desde en total el 0,1 hasta el 70% en peso, preferiblemente del 10 al 50% en peso, preferiblemente hasta el 20% en peso, de adyuvante(s) (D), especialmente en el caso de formulaciones sólidas. Las formulaciones líquidas según la invención comprenden preferiblemente en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 8% en peso de adyuvante (D). Las formulaciones según la invención pueden comprender uno o más portadores alcalinos. Los portadores alcalinos garantizan, por ejemplo, un pH de al menos 9 si se desea un pH alcalino. Resultan adecuados, por ejemplo, los carbonatos de metales alcalinos, los hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, y los metasilicatos de metales alcalinos anteriormente mencionados, y, adicionalmente, hidróxidos de metales alcalinos. Un metal alcalino preferido es en cada caso potasio, dándose preferencia particular a sodio.

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

La enzima (E) puede incorporarse a niveles suficientes para proporcionar una cantidad eficaz para limpiar. La cantidad preferida está en el intervalo de desde el 0,001% hasta el 5% de enzima activa en peso en la composición de detergente según la invención. Junto con enzimas también pueden usarse sistemas de estabilización de enzimas tales como por ejemplo iones de calcio, ácido bórico, ácidos borónicos, propilenglicol y ácidos carboxílicos de cadena corta. En el contexto de la presente invención, ácidos carboxílicos de cadena corta se seleccionan de ácidos monocarboxílicos con de 1 a 3 átomos de carbono por molécula y de ácidos dicarboxílicos con de 2 a 6 átomos de carbono por molécula. Ejemplos preferidos son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido succínico, $HOOC(CH_2)_3COOH$, ácido adípico y mezclas de al menos dos de los anteriores, así como las sales de sodio y potasio respectivas.

Las composiciones según la invención pueden comprender uno o más agentes blanqueantes (F) (blanqueadores).

Blanqueadores (F) preferidos se seleccionan de perborato de sodio, anhidro o, por ejemplo, como monohidrato o como tetrahidrato o el denominado dihidrato, percarbonato de sodio, anhidro o, por ejemplo, como monohidrato, y persulfato de sodio, en el que el término “persulfato” en cada caso incluye la sal del perácido H_2SO_5 y también el peroxodisulfato.

Con respecto a esto, las sales de metales alcalinos también pueden ser en cada caso hidrogenocarbonato de metal alcalino, hidrogenoperborato de metal alcalino e hidrogenopersulfato de metal alcalino. Sin embargo, en cada caso se prefieren las sales de dimetales alcalinos.

Las formulaciones según la invención pueden comprender uno o más catalizadores de blanqueo. Pueden seleccionarse catalizadores de blanqueo de catalizadores de blanqueo basados en oxaziridinio, sales de metales de transición de potenciación de blanqueo o complejos de metales de transición tales como, por ejemplo, complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno o complejos de carbonilo. También pueden usarse como catalizadores de blanqueo complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípodes que contienen nitrógeno y también complejos de cobalto, hierro, cobre y rutenio-amina.

Las formulaciones según la invención pueden comprender uno o más activadores de blanqueo, por ejemplo tetraacetiletilendiamina, tetraacetilmetilendiamina, tetraacetilglicolurilo, tetraacetilhexilendiamina, fenolsulfonatos acilados tales como por ejemplo n-nonanoil o isononanoiloxibencenosulfonatos, sales de N-metilmorfolinio-acetonitrilo (“sales de MMA”), sales de trimetilamonio-acetonitrilo, N-acilimidas tales como, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (“DADHT”) o sales cuaternarias de nitrilo (sales de trimetilamonio-acetonitrilo).

Las formulaciones según la invención pueden comprender uno o más inhibidores de la corrosión. En el presente caso, esto debe entenderse como que incluye los compuestos que inhiben la corrosión del metal. Ejemplos de inhibidores de la corrosión adecuados son triazoles, en particular benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles,

alquilaminotriazoles, también derivados de fenol tales como, por ejemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucinol o pirogalol.

En una realización de la presente invención, las formulaciones según la invención comprenden en total en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 1,5% en peso de inhibidor de la corrosión.

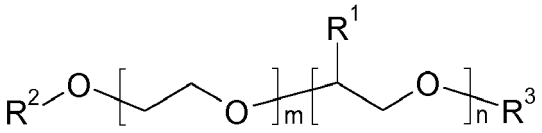
Las formulaciones según la invención pueden comprender uno o más adyuvantes, por ejemplo, sulfato de sodio.

Las formulaciones según la invención pueden comprender al menos un tensioactivo adicional, seleccionado de tensioactivos no iónicos y tensioactivos anfóteros.

Tensioactivos no iónicos

Ejemplos de tensioactivos son en particular tensioactivos no iónicos. Tensioactivos no iónicos preferidos son alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados, copolímeros de di y multibloques de óxido de etileno y óxido de propileno y productos de reacción de sorbitano con óxido de etileno u óxido de propileno, además etoxilatos de alquilfenol, alquilglicósidos, amidas de ácidos grasos polihidroxiladas (glucamidas) y los denominados óxidos de amina.

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



(I)

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

R^1 se selecciona de alquilo C_1-C_{10} lineal, preferiblemente etilo y de manera particularmente preferible metilo,

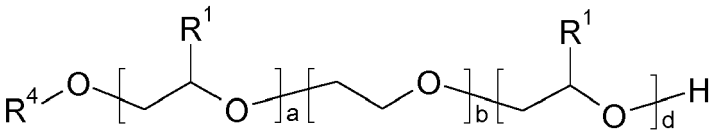
R^2 se selecciona de alquilo C_8-C_{22}, por ejemplo n-C_8H_{17}, n-$C_{10}H_{21}$, n-$C_{12}H_{25}$, n-$C_{14}H_{29}$, n-$C_{16}H_{33}$ o n-$C_{18}H_{37}$,

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

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

En este caso, los compuestos de la fórmula general (I) pueden ser copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios, dándose preferencia a los copolímeros en bloque.

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



(II)

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

R^1 es idéntico o diferente y se selecciona de alquilo C_1-C_4 lineal, preferiblemente idéntico en cada caso y etilo y de manera particularmente preferible metilo,

R^4 se selecciona de alquilo C_6-C_{20}, en particular n-C_8H_{17}, n-$C_{10}H_{21}$, n-$C_{12}H_{25}$, n-$C_{14}H_{29}$, n-$C_{16}H_{33}$, n-$C_{18}H_{37}$,

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

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

d es un número en el intervalo de desde 4 hasta 25.

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

En este caso, los compuestos de la fórmula general (II) pueden ser copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios, dándose preferencia a los copolímeros en bloque.

Tensioactivos no iónicos adecuados adicionales se seleccionan de copolímeros de di y multibloques, compuestos por óxido de etileno y óxido de propileno. Tensioactivos no iónicos adecuados adicionales se seleccionan de ésteres de sorbitano etoxilados o propoxilados. También son adecuados óxidos de amina tales como óxido de laurildimetilamina ("óxido de lauramina") o etoxilatos de alquilfenol o alquil-poliglicósidos o amidas de ácidos grasos polihidroxiladas (glucamidas). Puede encontrarse un resumen de tensioactivos no iónicos adicionales adecuados en los documentos EP-A 0 851 023 y DE-A 198 19 187.

También pueden estar presentes mezclas de dos o más tensioactivos no iónicos diferentes. Ejemplos de tensioactivos anfóteros son alquilbetaínas C_{12}-C_{18} y sulfobetaínas.

Componentes opcionales pueden ser, pero no se limitan a, modificadores de la viscosidad, tensioactivos catiónicos, agentes potenciadores de espuma o reductores de espuma, perfumes, colorantes, blanqueantes ópticos, agentes inhibidores de transferencia de colorante y conservantes.

Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para preparar una composición de detergente según la presente invención, también denominado a continuación en el presente documento procedimiento según la invención. Con el fin de realizar el procedimiento según la invención, se mezclan entre sí los componentes (A) o (B), tensioactivo aniónico (C) y adyuvante(s) (D) tal como se definieron anteriormente y, opcionalmente, componentes adicionales, en presencia de agua. El orden de adición de los diversos componentes no resulta crítico, pero se prefiere añadir el/los detergente(s) en primer lugar y añadir la(s) enzima(s) (E), si se desea, como último componente. El mezclado puede lograrse, por ejemplo, agitando o removiendo. Dicha agitación o remoción puede realizarse hasta que se forma una disolución transparente o una dispersión de aspecto homogéneo.

Si se desean composiciones de detergente sólidas entonces puede retirarse el agua, en su totalidad o en parte, por ejemplo mediante secado por pulverización, por ejemplo con la ayuda de una boquilla de pulverización.

El término limpieza de superficies duras incluye limpieza de superficies de metal y limpieza de porcelana, artículos de vidrio, cerámica, piedra y madera. Se prefiere el lavado de vajilla y se prefiere particularmente el lavado de vajilla automático. Las composiciones para lavado de vajilla automático según la presente invención contienen habitualmente en el intervalo de desde el 0,01 hasta el 5% en peso, preferiblemente del 0,1 al 3% en peso de polietilenimina alcoxilada (B) de la invención.

El uso de polietilenimina alcoxilada (B) de la invención en composiciones de detergente para ropa conduce a un agrisado reducido junto con excelentes resultados de lavado globales, en particular un bajo grado de redeposición de suciedad.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención como desemulsionante. Pueden usarse desemulsionantes para romper emulsiones, por ejemplo, para separar aceite de emulsiones acuosas. Existe una necesidad de desemulsionantes altamente eficaces en diversas aplicaciones, por ejemplo, en tratamiento de residuos y en aplicaciones de campo petrolero.

Las aplicaciones de campo petrolero incluyen el tratamiento de emulsiones de agua en aceite, siendo la parte de aceite, por ejemplo, aceite natural o aceite refinado, por ejemplo, lubricante basado en aceite, gas o queroseno.

En una realización de la presente invención, las formulaciones de la invención usadas como desemulsionante(s) contienen habitualmente en el intervalo de desde el 5 hasta el 90% en peso de componente(s) activo(s), preferiblemente del 25 al 75% en peso de componentes activos. Cuando se aplica a emulsión de agua en agua en aplicación de campo petrolero, se prefiere aplicar de 10 a 1.000 ppm de polietilenimina alcoxilada (B) de la invención, con respecto a la cantidad de aceite natural o aceite refinado, según sea el caso, preferiblemente de 150 a 500 ppm.

Puede aplicarse polietilenimina alcoxilada de la invención junto con un disolvente orgánico, por ejemplo un hidrocarburo aromático. Los ejemplos de hidrocarburos aromáticos adecuados son tolueno y xileno, especialmente mezclas de xilenos isoméricos.

Las formulaciones de la invención usadas en aplicaciones de campo petrolero pueden contener uno o más componentes activos distintos de polietilenimina alcoxilada (B) de la invención. Ejemplos de componentes activos distintos de polietilenimina alcoxilada (B) de la invención son ácidos grasos (poli)alcoxilados, especialmente ácidos carboxílicos C_{12}-C_{30} (poli)etoxilados, aminas grasas (poli)alcoxiladas, especialmente alquilaminas C_{10}-C_{30} (poli)etoxiladas, ésteres de polialquilenglicol y resinas de fenol-formaldehído.

Las formulaciones de la invención son particularmente útiles en la rotura de emulsiones, especialmente en aplicaciones de campo petrolero.

La presente invención se explica adicionalmente en los siguientes ejemplos de realización.

Ejemplos de realización

Observaciones generales:

Los porcentajes se refieren a % en a menos que se defina otra cosa.

I. Fabricación de polietileniminas (A)

I.1 Síntesis mediante polimerización

Observaciones generales: las síntesis se realizaron en un reactor tubular que se hizo funcionar de manera continua, de 18 m de longitud, 3,5 mm de diámetro interior. Dicho reactor tubular tenía dos zonas de reacción. En la primera zona de reacción se mantuvo la temperatura a de 125 a 130ºC, en la segunda a 150ºC. La primera zona de reacción estaba en los primeros 12 m, la segunda zona de reacción en los 6 m restantes del reactor tubular. La presión se mantuvo a 0,5 bar por encima de la presión necesaria para mantener la mezcla de reacción líquida, lo cual requiere un mínimo de 1,5 bar.

Se realizó la etapa (a1) en una denominada cámara de mezclado, en la que se mezclaron agua, etilenimina, disolución acuosa de CO_2, y etilendiamina mediante tres mezcladoras estáticas. Después se transfirió la mezcla así obtenida al interior del reactor tubular.

Se usaron los siguientes materiales de partida:

Aziridina, proporcionada como disolución acuosa al 25% en peso

CO_2 como disolución acuosa al 2,5% en peso, 1,2-etilendiamina

1.1.1 Síntesis de polietilenimina (A.1)

Se proporcionó una premezcla a partir de CO_2 como disolución acuosa al 2,5% en peso y 1,2-etilendiamina. Se alimentó el reactor tubular descrito anteriormente con una disolución acuosa de aziridina al 25% en peso a 360 g/h y la premezcla anterior de tal manera que la alimentación dio como resultado la adición de disolución acuosa al 2,5% en peso de CO_2 a 17 g/h y se introdujo 1,2-etilendiamina a 6,2 g/h en el reactor tubular. La alimentación tenía una temperatura de 5ºC en el momento del mezclado. Mediante polimerización primaria exotérmica la temperatura aumentó hasta de 80 a 160ºC cuando entró en la primera zona de reacción. Al final del reactor tubular, se ajustó la presión hasta 5 bar. La conversión de aziridina en el reactor tubular fue del 99% en moles.

Tras haber pasado por el reactor tubular, se transfirió la mezcla de reacción al interior de un reactor de tanque que se hacía funcionar de manera semicontinua que se hizo funcionar a 160ºC. En el mismo, se completó la polimerización, etapa (a3). El tiempo de residencia promedio fue de 2,5 horas en el reactor de tanque con agitación, horas. Cuando el reactor de tanque estaba lleno, se detuvo la reacción enfriando hasta temperatura ambiental y se liberó la presión. Se retiró el agua removed y se obtuvo polietilenimina (A.1).

1.1.2 Síntesis de polietilenimina (A.2)

Se proporcionó una premezcla a partir de CO_2 como disolución acuosa al 2,5% en peso y 1,2-etilendiamina. Se alimentó el reactor tubular descrito anteriormente con una disolución acuosa de aziridina al 25% en peso a 310 g/h y la premezcla anterior de tal manera que la alimentación dio como resultado la adición de disolución acuosa al 2,5% en peso de CO_2 a 4 g/h y se introdujo 1,2-etilendiamina a 3,0 g/h en el interior del reactor tubular. La alimentación tenía una temperatura de 5ºC en el momento del mezclado. Mediante polimerización primaria exotérmica la temperatura aumentó hasta de 80 a 160ºC cuando entró en la primera zona de reacción. Al final del reactor tubular, se ajustó la presión hasta 5 bar. La conversión de aziridina en el reactor tubular fue del 99% en moles.

Tras haber pasado por el reactor tubular, se transfirió la mezcla de reacción al interior de un reactor de tanque que se hacía funcionar de manera semicontinua que se hizo funcionar a 160ºC. En el mismo, se completó la polimerización, etapa (a3). El tiempo de residencia promedio fue de 4 horas en el reactor de tanque con agitación, horas. Cuando el reactor de tanque estaba lleno, se detuvo la reacción enfriando hasta temperatura ambiental y se liberó la presión. Se retiró el agua y se obtuvo polietilenimina (A.2).

1.1.3 Síntesis de polietilenimina (A.3)

Se proporcionó una premezcla a partir de CO_2 como disolución acuosa al 2,5% en peso y 1,2-etilendiamina. Se alimentó el reactor tubular descrito anteriormente con una disolución acuosa de aziridina al 25% en peso a 285 g/h y la premezcla anterior de tal manera que la alimentación dio como resultado la adición de disolución acuosa al 2,5% en peso de CO_2 a 2,8 g/h y se introdujo 1,2-etilendiamina a 2,1 g/h en el interior del reactor tubular. La alimentación tenía una temperatura de 5ºC en el momento del mezclado. Mediante polimerización primaria exotérmica la temperatura aumentó hasta de 80 a 152ºC cuando entró en la primera zona de reacción. Al final del reactor tubular, se ajustó la presión hasta 5 bar. La conversión de aziridina en el reactor tubular fue del 99% en moles.

Tras haber pasado por el reactor tubular, se transfirió la mezcla de reacción al interior de un reactor de tanque que se hacía funcionar de manera semicontinua que se hizo funcionar a 150ºC. En el mismo, se completó la polimerización, etapa (a3). El tiempo de residencia promedio fue de 4 horas en el reactor de tanque con agitación

horas. Cuando el reactor de tanque estaba lleno, se detuvo la reacción enfriando hasta temperatura ambiental y se liberó la presión. Se retiró el agua y se obtuvo polietilenimina (A.3).

1.2 Fabricación mediante mezclado de dos o más polietileniminas con una distribución de peso molecular Q en el intervalo de desde 1,3 hasta 3,0

1.2.1 Fabricación de polietilenimina (A.7)

En un matraz de vidrio de 1 litro, se mezclaron 250 g de polietilenimina (A.1) con 350 g de polietilenimina C-(A.4) a 80ºC con un agitador con hélice a 1200 rpm durante 20 minutos. Se obtuvo polietilenimina (A.7).

1.2.2 Fabricación de polietilenimina (A.8)

En un matraz de vidrio de 1 litro, se mezclaron 250 g de polietilenimina (A.2) con 350 g de polietilenimina C-(A.4) a 80ºC con un agitador con hélice a 1200 rpm durante 20 minutos. Se obtuvo polietilenimina (A.8).

1.2.3 Fabricación de polietilenimina (A.9)

En un matraz de vidrio de 1 litro, se mezclaron 400 g de polietilenimina (A.6) con 280 g de polietilenimina C-(A.4) a 80ºC con un agitador con hélice a 1200 rpm durante 20 minutos. Se obtuvo polietilenimina (A.9).

Las polietileniminas (A) proporcionadas se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: polietileniminas y sus propiedades

	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w/M_n
(A.1)	28.000	6.800	4,1
(A.2)	57.050	12.470	4,6
(A.3)	68.400	13.230	5,2
C-(A.4)	880	620	1,42
C-(A.5)	26.400	13.850	1,9
C-(A.6)	42.040	18.560	2,3
(A.7)	9.770	1.470	6,6
(A.8)	21.480	3.060	7,0
(A.9)	32.400	6.880	4,7

Todos los pesos moleculares se determinaron mediante GPC con ácido fórmico acuoso al 1,5% en peso como eluyente y poli(metacrilato de hidroxietilo) reticulado como fase estacionaria. El patrón interno fue una disolución de terc.-butanol al 0,05% en peso en el ácido fórmico acuoso al 1,5% en peso. Se calibró la columna con la ayuda de muestras de pululano (α-1,4-;α-1,6-glucano) con peso molecular conocido.

II. Síntesis de polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención

II.1 Síntesis

II.1.1 Síntesis de polietilenimina alcoxilada de la invención (B1.1.1)

Se cargó un autoclave de 2 l con 645 g de polietilenimina (A.1) y 32 g de agua y después se purgó con nitrógeno. Después, se calentó el autoclave hasta 90ºC. Se añadió una cantidad de 555 g de óxido de etileno dentro del plazo de 10 horas con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 90ºC. Se enfrió la mezcla así obtenida hasta 80ºC y se retiraron los componentes volátiles a vacío. Se obtuvo una cantidad de 1.245 g de un líquido amarillo altamente viscoso.

Se cargó un autoclave de 2 l con 330 g del líquido amarillo altamente viscoso anterior y 5,6 g de una disolución acuosa de KOH al 50% en peso. Se retiró el agua a 20 mbar. Después, se purgó el autoclave con nitrógeno y posteriormente se calentó hasta 120ºC. Dentro del plazo de 12 horas, se añadieron 1.000 g de óxido de etileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120ºC. Se enfrió la mezcla así obtenida hasta 80ºC y se retiraron los componentes volátiles a vacío. Se obtuvo una cantidad de 1.331 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada de la invención (B1.1.1).

II.1.2 Síntesis de polietilenimina alcoxilada de la invención (B1.1.2)

Se cargó un autoclave de 2 l con 645 g de polietilenimina (A.1) y 32 g de agua y después se purgó con nitrógeno. Después, se calentó el autoclave hasta 90ºC. Se añadió una cantidad de 555 g de óxido de etileno dentro del plazo de 10 horas con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 90ºC. Se enfrió la mezcla así obtenida hasta 80ºC y se retiraron los componentes volátiles a vacío. Se obtuvo una cantidad de 1.245 g de un líquido amarillo altamente viscoso.

Se cargó un autoclave de 2 l con 82,6 g del líquido amarillo altamente viscoso anterior y 5,5 g de una disolución acuosa de KOH al 50% en peso. Se retiró el agua a 20 mbar. Después, se purgó el autoclave con nitrógeno y posteriormente se calentó hasta 120ºC. Dentro del plazo de 12 horas, se añadieron 1.195 g de óxido de etileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120ºC. Se enfrió la mezcla así obtenida hasta 80ºC y se retiraron los componentes volátiles a vacío. Se obtuvo una cantidad de 1.273 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada de la invención (B1.1.2).

II.1.3 Síntesis de polietilenimina alcoxilada de la invención (B1.1.3)

Se cargó un autoclave de 2 l con 645 g de polietilenimina (A.1) y 32 g de agua y después se purgó con nitrógeno. Después, se calentó el autoclave hasta 90ºC. Se añadió una cantidad de 730 g de óxido de propileno dentro del plazo de 10 horas con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 90ºC. Se enfrió la mezcla así obtenida hasta 80ºC y se retiraron los componentes volátiles a vacío. Se obtuvo una cantidad de 1.356 g de un líquido amarillo altamente viscoso.

Se cargó un autoclave de 2 l con 155 g del líquido amarillo altamente viscoso anterior y 5,5 g de una disolución acuosa de KOH al 50% en peso. Se retiró el agua a 20 mbar. Después, se purgó el autoclave con nitrógeno y posteriormente se calentó hasta 130ºC. Dentro del plazo de 12 horas, se añadieron 1.126 g de óxido de propileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 130ºC. Se enfrió la mezcla así obtenida hasta 80ºC y se retiraron los componentes volátiles a vacío. Se obtuvo una cantidad de 1.282 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada de la invención (B1.1.3).

II.1.4 Síntesis de polietilenimina alcoxilada de la invención (B1.1.4)

Se cargó un autoclave de 2 l con 645 g de polietilenimina (A.1) y 32 g de agua y después se purgó con nitrógeno. Después, se calentó el autoclave hasta 90ºC. Se añadió una cantidad de 555 g de óxido de etileno dentro del plazo de 10 horas con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 90ºC. Se enfrió la mezcla así obtenida hasta 80ºC y se retiraron los componentes volátiles a vacío. Se obtuvo una cantidad de 1.245 g de un líquido amarillo altamente viscoso.

Se cargó un autoclave de 2 l con 124 g del líquido amarillo altamente viscoso anterior y 5,3 g de una disolución acuosa de KOH al 50% en peso. Se retiró el agua a 20 mbar. Después, se purgó el autoclave con nitrógeno y posteriormente se calentó hasta 120ºC. Dentro del plazo de 12 horas, se añadieron 560 g de óxido de etileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120ºC. Después, se añadieron 569 g de óxido de propileno con agitación dentro del plazo de 12 horas y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120ºC. Se enfrió la mezcla así obtenida hasta 80ºC y se retiraron los componentes volátiles a vacío. Se obtuvo una cantidad de 1.295 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada de la invención (B1.1.4).

II.1.5 Síntesis de polietilenimina alcoxilada de la invención (B1.1.5)

Se cargó un autoclave de 2 l con 645 g de polietilenimina (A.1) y 32 g de agua y después se purgó con nitrógeno. Después, se calentó el autoclave hasta 90ºC. Se añadió una cantidad de 555 g de óxido de etileno dentro del plazo de 10 horas con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 90ºC. Se enfrió la mezcla así obtenida hasta 80ºC y se retiraron los componentes volátiles a vacío. Se obtuvo una cantidad de 1.245 g de un líquido amarillo altamente viscoso.

Se cargó un autoclave de 2 l con 66 g del líquido amarillo altamente viscoso anterior y 5,3 g de una disolución acuosa de KOH al 50% en peso. Se retiró el agua a 20 mbar. Después, se purgó el autoclave con nitrógeno y posteriormente se calentó hasta 120ºC. Dentro del plazo de 12 horas, se añadieron 759 g de óxido de etileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120ºC. Después, se añadieron 692 g de óxido de propileno con agitación dentro del plazo de 12 horas y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120ºC. Se enfrió la mezcla así obtenida hasta 80ºC y se retiraron los componentes volátiles a vacío. Se obtuvo una cantidad de 1.295 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada de la invención (B1.1.5).

Se sintetizaron polietileniminas alcoxiladas adicionales de la invención de manera acorde. Las propiedades se resumen en la tabla 2.

Tabla 2: propiedades de polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención

Muestra	Material de partida	índice de amina [mmol/g]	(A) M_w/M_n	AO 1	AO 2	(B) M_w/M_n	razón molar óxido de alquileno / NH
(B.1.1)	(A.1)	19,1	4,1	EO	-	3,9	7
(B.1.2)	(A.1)	19,1	4,1	EO	-	3,7	20
(B.1.3)	(A.1)	19,1	4,1	PO	-	4,0	12
(B.1.4)	(A.1)	19,1	4,1	EO	PO	3,9	10/7
(B.1.5)	(A.1)	19,1	4,1	EO	PO	4,3	24/16
(B.2.1)	(A.2)	18,7	4,6	EO	-	4,5	7
(B.2.2)	(A.2)	18,7	4,6	EO	-	4,2	20

(B.2.3)	(A.2)	18,7	4,6	PO	-	4,1	12
(B.3.1)	(A.3)	18,5	5,2	EO	-	4,7	7
(B.3.2)	(A.3)	18,5	5,2	EO	-	5,0	20
(B.3.3)	(A.3)	18,5	5,2	EO	PO	5,0	10/7
(B.3.4)	(A.3)	18,5	5,2	EO	PO	5,5	24/16
C-(B.4.1)	C-(A.4)	20,5	1,4	EO	-	1,4	7
C-(B.4.2)	C-(A.4)	20,5	1,4	EO	-	1,3	20
C-(B.4.3)	C-(A.4)	20,5	1,4	PO	-	1,4	12
C-(B.4.4)	C-(A.4)	20,5	1,4	EO	PO	1,5	10/7
C-(B.4.5)	C-(A.4)	20,5	1,4	EO	PO	1,7	24/16
C-(B.5.1)	C-(A.5)	19,3	1,9	EO	-	1,9	7
C-(B.5.2)	C-(A.5)	19,3	1,9	EO	-	2,0	20
C-(B.5.3)	C-(A.5)	19,3	1,9	PO	-	2,2	12
C-(B.6.1)	C-(A.6)	19,0	2,3	EO	-	2,4	20
C-(B.6.2)	C-(A.6)	19,0	2,3	EO	PO	2,6	24/16
(B.7.1)	(A.7)	19,6	6,6	EO	-	5,3	7
(B.7.2)	(A.7)	19,6	6,6	EO	-	5,0	20
(B.7.3)	(A.7)	19,6	6,6	EO	PO	5,7	10/7
(B.7.4)	(A.7)	19,6	6,6	EO	PO	5,9	24/16
(B.8.1)	(A.8)	19,4	7,0	EO	-	6,0	20
(B.8.2)	(A.8)	19,4	7,0	EO	PO	6,4	10/7
(B.8.3)	(A.8)	19,4	7,0	EO	PO	6,7	24/16
(B.8.4)	(A.8)	19,4	7,0	EO	-	6,0	7
(B.8.5)	(A.8)	19,4	7,0	PO	-	6,2	12
(B.9.1)	(A.9)	19,5	4,7	EO	-	4,3	7
(B.9.2)	(A.9)	19,5	4,7	EO	-	4,2	20
(B.9.3)	(A.9)	19,5	4,7	PO	-	4,5	12
C-(B.6.3)	C-(A.6)	19,1	2,3	PO	-	2,4	24
(B.3.5)	(A.3)	18,5	5,2	PO	-	4,9	24

Explicaciones con respecto a la tabla 2:

AO: óxido de alquileno

Las polietileniminas alcoxiladas C-(B.4.1), C-(B.4.2) y así sucesivamente son materiales para comparación.

El índice de amina es el índice de amina primaria y se refiere a la polietilenimina (A) respectiva.

III. Pruebas como desemulsionantes

En un recipiente de 2 litros, se disolvieron 35 ppm (en masa) de polietilenimina polialcoxilada (B) de la invención según la tabla 3 en una cantidad de 10 veces de tolueno y después se mezclaron con 1 litro de emulsión de aceite crudo/agua (aceite en agua) con agitación vigorosa, condiciones: agitador de ancla, 1200 rpm, durante 5 minutos a 40ºC. La emulsión de aceite crudo/agua procedía de África del norte (muestras II, III) o África occidental (muestra (I)), véase la tabla 3. Después, se transfirieron tres alícuotas de 100 ml de la emulsión respectiva al interior de 3 tubos graduados y se dejaron sedimentar. Se determinó la cinética midiendo el volumen de la fase acuosa después de 3, 5, 8, 15 y 30 minutos. Los resultados se resumen en la tabla 3. Como comparaciones adicionales, se repitieron las pruebas sin la adición de ninguna polietilenimina alcoxilada (B).

Tabla 3: cinética de separación de emulsión de aceite crudo/agua (aceite en agua)

(B)	emulsión de aceite crudo / agua	3 min [ml]	5 min [ml]	8 min [ml]	15 min [ml]	30 min [ml]
-	I	-	-	2	2	4
C-(B.6.2)	I	-	4	10	15	25
(B.1.5)	I	2	6	12,5	17	30
(B.3.4)	I	2	6	14	20	35
(B.8.3)	I	4	8	18	25	40
C-(B.6.3)	I	2	5	10	17	27,5
(B.3.5)	I	5	10	15	25	38
-	II	-	4	6	10	17
C-(B.6.2)	II	2	6	10	20	35
(B.1.5)	II	2	8	15	25	40
(B.3.4)	II	2	10	20	30	45
(B.8.3)	II	4	15	25	40	47

C-(B.6.3)	II	2	5	13	20	33
(B.3.5)	II	5	8	17,5	25	40
-	III	-	-	4	9	14
C-(B.6.2)	III	2	4	8	18	28
(B.1.5)	III	3	7,5	14	21	32
(B.3.4)	III	3	8	16	25	36
(B.8.3)	III	4	8,5	21	30	44
C-(B.6.3)	III	2	6,5	13	21	27,5
(B.3.5)	III	5	10	15	25	38

IV. Prueba en composiciones de detergente para ropa

Se sometieron a prueba las capacidades contra el agrisado de polietileniminas alcoxiladas (B) preparando disoluciones de lavado usando agua con una dureza de 14ºdH (2,5 mmol/l; Ca:Mg:HCO_3 4:1:8) que contenían 5 g/l del detergente de prueba T (véase la tabla 4) y el 1,0-2,5% de las polietileniminas alcoxiladas (B) (véase la tabla 1).

Tabla 4: composición de detergente de prueba T

Formulación de base líquida para lavado de ropa	
Ácido (n-alquil C_{10}-C_{13})-bencenosulfónico	5,7%
Oxoalcohol $C_{13/15}$ etoxilado con 7 moles de etileno	5,4%
1,2-propilenglicol	6%
etanol	2%
Jabón potásico de coco	2,4%
KOH	3,1%
Lauril éter sulfato	7,7%
Alcoxilato de polialquilenimina según la tabla 5	1 o 2%
Agua	hasta el 100%

Se seleccionaron materiales textiles de prueba en cuadrados de 10 cm x 10 cm de diferentes algodones (wfk10A como algodón convencional, wfK12A como tela de tela de rizo de algodón, wfk80A como material de punto de algodón, EMPA 221 como material textil de algodón, cretona, blanqueado sin blanqueante óptico, camiseta de Brantic, marca Kapart) y materiales textiles sintéticos (wfk20A, wfk30A, EMPA406). Se realizó la prueba en un dispositivo launder-O-meter (tipo LP2 de SDL Atlas, Inc.) con vasos de precipitados con un tamaño de 1 l. La suciedad era una mezcla de dos materiales textiles de 2,5 g de EMPA 101 (aceite de oliva/negro de carbono sobre algodón, adquirido en EMPA Testmaterials, St Gallen, Suiza) y de dos de 2,5 g de SBL 2004 (material textil fibroso sucio “Formula 2004” que simula manchas de grasa de sebo, adquirido de wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Alemania). Como suciedad fibrosa adicional se añadieron 300 mg de una pasta de pigmento-aceite al baño de lavado (véase a continuación, tabla 5).

El primer ciclo se realizó usando los vasos de precipitados de dispositivo launder-O-meter que contenían la disolución de lavado de prueba (0,25 l) más materiales textiles de prueba y suciedad fibrosa, a 40ºC durante 20 min (razón de material textil frente a baño de 1:10). Tras el lavado, se separaron los materiales textiles de prueba y la suciedad fibrosa. Se repitió el procedimiento usando los materiales textiles de prueba lavados y realizando 3 ciclos en total. Se usó nueva suciedad fibrosa para cada ciclo. Después de los 3 ciclos, se aclararon los materiales textiles de prueba en agua, seguido por secado a temperatura ambiental ambiente durante la noche.

Se midió el agrisado de los materiales textiles de algodón y sintéticos determinando el grado de blancura (valores de reflectancia) tras el lavado usando un espectrómetro de reflectancia esférico (tipo SF 500 de Datacolor, EE.UU., intervalo de longitud de onda de 360-700 nm, geometría óptica de d/8º) con un filtro de corte de UV a 460 nm.

Después se cuantificaron las propiedades contra el agrisado de los detergentes sometidos a prueba tras la adición del 1,0 al 2% de las polietileniminas alcoxiladas (B) respectivas (véase la tabla 5). Los valores de reflectancia disminuyen con el agrisado visible de los materiales textiles, cuanto mayor es el valor de reflectancia, mejor es el rendimiento contra el agrisado del detergente. Por motivos de simplicidad, en la tabla 3 se representan los valores de delta de reflectancia de algodón (ΔR). Los valores de ΔR de algodón representan la diferencia entre la reflectancia tras el lavado del detergente de prueba T que contiene las polietileniminas alcoxiladas (B) correspondientes (R1) y la reflectancia tras el lavado del detergente de prueba sin las polietileniminas alcoxiladas (B) para la suma de los 5 materiales textiles de algodón diferentes. Un valor de $\Delta R > 10$ significa una contribución y efecto claramente visibles de las sustancias de la invención y un valor de $\Delta R > 5$ ya es significativo por encima de la desviación estándar. De manera correspondiente, una contribución de peso molecular amplia muestra efectos mejorados y muy estables para evitar el agrisado y la deposición de manchas de una gran variedad.

Tal como se muestra en la tabla 3, las polietileniminas alcoxiladas (B) de la invención (1 a 8) tienen un efecto positivo sobre la acción de lavado secundario, impidiendo la redeposición de la suciedad retirada del baño de lavado en los materiales textiles.

En resumen, las polietileniminas alcoxiladas (B) según la presente invención funcionan mejor que las polietileniminas alcoxiladas comparativas con una estrecha distribución de peso molecular. Sin desear limitarse a ninguna teoría, esto puede explicarse con un perfil de dispersión superior que tiene que corresponder a una gran variedad de polvo/arcilla y suciedades a la que tiene que enfrentarse una formulación de detergente.

Selecciones de pigmentos de arcilla/suciedad:

Para fines de prueba, el 23% en peso de cada una de 4 muestras de arcilla naturales diferentes (caolín bruto) así como el 3% de bauxita de Jamaica y el 3% de ceniza de una pista de tenis se molieron en un molino de bolas durante un periodo de 30 minutos. Después, se añadió aceite de oliva en una razón de 1/3 en peso. Se obtuvo una pasta.

Las arcillas se seleccionaron de la siguiente manera:

a) Caolín/("alúmina") de Alemania, Kaolin Mine Hirschau-Schnaittenbach,

b) Caolín de EE.UU. (CE Minerals Inc, Georgia),

c) Caolín de EE.UU. (English Indian Clays Ltd, Kerala),

d) Caolín de Brasil (Fa. Omnia, MIRAGLOSS 90 DRY).

Después, se sometieron a prueba los detergentes de prueba según la tabla 4 en dichos algodones ensuciados, véase anteriormente. Se determinó fotométricamente la eficacia de limpieza mediante determinación de la reflectancia. Los resultados se resumen en la tabla 5.

Tabla 5: resultados de prueba con composiciones de detergente para ropa de la invención y detergentes para ropa comparativos

Entrada	(B) (tabla 2)	Algodón, delta de reflectancia (%), (B) al 1,0% en peso	Algodón, delta de reflectancia (%), (B) al 2% en peso
C-IV-1	C-(B.4.2)	8	13
C-IV-2	C-(B.5.1)	10	13
C-IV-3	C-(B.5.2)	7	12
C-IV-4	C-(B.5.3)	5	9
C-IV-5	C-(B.6.1)	9	12
C-IV-6	C-(B.6.2)	12	16
IV-7	(B.2.1)	14	19
IV-8	(B.2.2)	17	23
IV-9	(B.2.3)	13	17
IV-10	(B.3.1)	17	22
IV-11	(B.3.2)	17	25
IV-12	(B.3.3)	19	27
IV-13	(B.3.4)	19	29
IV-14	(B.8.1)	22	31
IV-15	(B.8.2)	25	30
IV-16	(B.8.3)	24	31
IV-17	(B.8.4)	22	29
IV-18	(B.8.5)	18	25

El valor de pH de las formulaciones de detergente de prueba líquidas era de aproximadamente 8,5. Delta de reflectancia de algodón se representa como promedio de una repetición de 2 veces.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para limpiar superficies de metal ensuciadas caracterizado porque tal limpieza se lleva a cabo usando una composición que comprende al menos una polietilenimina alcoxilada (B) con una polidispersidad Q = M_w/M_n en el intervalo de desde 3,5 hasta 10 y un peso molecular promedio M_w en el intervalo de desde 2.500 hasta 1.500.000 g/mol, en el que dicha polietilenimina alcoxilada (B) contiene estructura principal y unidades de óxido de alquileno en una razón en peso en el intervalo de desde 1:2 hasta 1:50.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que tal superficie de metal está ensuciada con al menos un pigmento seleccionado de sílice, alúmina, óxido de hierro y hollín.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que tal procedimiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde temperatura ambiental hasta 70ºC.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suciedad se deriva de pigmentos naturales.

5. Polietilenimina alcoxilada (B) con una polidispersidad Q = M_w/M_n en el intervalo de desde 3,5 hasta 10 y un peso molecular promedio M_w en el intervalo de desde 2.500 hasta 1.500.000 g/mol, en la que dicha polietilenimina alcoxilada (B) contiene estructura principal y unidades de óxido de alquileno en una razón en peso en el intervalo de desde 1:2 hasta 1:50.

6. Polietilenimina alcoxilada (B) según la reivindicación 5, en la que la distribución de peso molecular de dicha polietilenimina alcoxilada (B) es bimodal o multimodal.

7. Polietilenimina alcoxilada (B) según la reivindicación 5 o 6, en la que dicha polietilenimina alcoxilada (B) tiene una estructura principal a partir de una polietilenimina con una polidispersidad Q = M_w/M_n en el intervalo de desde 3,5 hasta 10 y un peso molecular promedio M_w en el intervalo de desde 2.000 hasta 1.000.000 g/mol y que está alcoxilada con uno o más óxidos de alquileno C_2-C_4.

8. Polietilenimina alcoxilada (B) según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en la que dicha polietilenimina alcoxilada (B) está alcoxilada con óxido de etileno y uno o más óxidos de alquileno C_3-C_4, y en la que los óxidos de alquileno están dispuestos en bloques.

9. Procedimiento para preparar una polietilenimina alcoxilada (B) según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 que comprende las etapas de

(a) preparar una polietilenimina (A) de manera semidiscontinua en un reactor, y

(b) hacer reaccionar la polietilenimina (A) con al menos un óxido de alquileno C_2-C_4 en presencia de una base.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la polietilenimina (A) tiene un índice de amina primaria en el intervalo de desde 10 hasta 500 mg de KOH/g, determinado según la norma ASTM D2074-07.

11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en el que se realiza la etapa (a) realizando las siguientes etapas:

(a1) cargar un reactor con agua, una amina o diamina y un iniciador seleccionado de CO_2, ácidos de Bronsted y haluros de alquilo,

(a2) añadir etilenimina y, opcionalmente, al menos una aziridina sustituida en condiciones de polimerización, pero sin adición adicional de iniciador, amina y agua,

(a3) detener la adición de etilenimina y de dicha al menos una aziridina sustituida opcional a una conversión de al menos el 99% o después de 5 a 30 horas,

(a4) mantener la mezcla de reacción en condiciones de reacción durante al menos 120 minutos.

12. Composición acuosa que comprende

(i) al menos una polietilenimina alcoxilada (B) según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, y, opcionalmente, al menos un componente adicional seleccionado de

(ii) al menos un tensioactivo catiónico,

(iii) al menos un tensioactivo no iónico seleccionado de alcanoles C_1-C_4 polialcoxilados, alcoholes grasos polialcoxilados y fenoles polialcoxilados, y

(iv) al menos un tensioactivo no iónico.

13. Uso de al menos una polietilenimina alcoxilada (B) según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 para limpiar superficies duras o fibras.

14. Uso de al menos una polietilenimina alcoxilada (B) según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 como desemulsionante.