

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 568**

51 Int. Cl.:

**C08G 73/02** (2006.01)

**C08G 65/26** (2006.01)

**C08G 77/452** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2016 E 16169100 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3243858**

54 Título: **Polímeros reticulados, métodos para su fabricación y uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUEFFER, STEPHAN y  
GARCIA MARCOS, ALEJANDRA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 732 568 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

Polímeros reticulados, métodos para su fabricación y uso

La presente invención está dirigida a polímeros que llevan los siguientes elementos estructurales por molécula:

- 5 (A) un promedio de al menos dos unidades de (poli)alquilenimina alcoxilada, dicho alquileno que se selecciona entre alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y dicha alcoxilación que se selecciona entre etoxilación, propoxilación, butoxilación y combinaciones de al menos dos de las anteriores,  
 (B) al menos una unidad de polisiloxano, y  
 (C) al menos un enlace que conecta al menos dos unidades de (poli)alquilenimina alcoxilada (A) diferentes que  
 10 llevan al menos una unidad de polisiloxano (B), cada enlace (C) que se selecciona entre espaciadores orgánicos con un intervalo de 4 a 30 átomos de carbono.

Hoy día, el tratamiento de superficie, como la modificación hidrófoba, es un campo de amplio interés comercial. Con la ayuda de agentes de tratamiento de superficie adecuados se pueden modificar las superficies. Una propiedad particular deseada es el denominado tacto sedoso. Solo hay muy pocos agentes versátiles que permiten dar un tacto sedoso a tipos de superficies tan diferentes como los textiles, el cuero y el cuero tratado con álcali.

- 15 Algunos autores sugieren aminosiloxanos como agente de tratamiento de superficie, por ejemplo en los documentos DE 10 2010 062676, WO2013/110413 y WO2009/024386. Sin embargo, los aminosiloxanos son difíciles de manipular y su síntesis es tediosa. Además, deben aplicarse en forma emulsionada. Esto provoca una etapa adicional.

- 20 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un agente de tratamiento de superficie que permita utilizarlo en diversos procesos de tratamiento de superficie para hacer una superficie hidrófoba y proporcionar un tacto sedoso. Dicho agente de tratamiento de superficie debe ser fácil de manipular y estable al almacenamiento.

Por consiguiente, se han encontrado los polímeros definidos al principio, en lo sucesivo también denominados polímeros de la invención o polímeros de acuerdo con la presente invención.

- 25 En el contexto de la presente invención, los términos "(poli)alquilenimina" y "unidades de (poli)alquilenimina" se pueden usar indistintamente.

Los polímeros de la invención se caracterizan por los elementos estructurales (A), (B) y (C). El elemento estructural (A) incluye un promedio de al menos dos unidades de (poli)alquilenimina alcoxilada, dicho alquileno que se selecciona entre alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y dicha alcoxilación que se selecciona entre etoxilación, propoxilación, butoxilación y combinaciones de al menos dos de las anteriores.

- 30 En una realización de la presente invención, dicha unidad de alquilenimina es una unidad de alquilendiamina C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo una 1,2-propilendiamina, preferiblemente una  $\alpha,\omega$ -alquilendiamina C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, 1,6-hexandiamina (también denominada 1,6-hexilendiamina), 1,8-diamina o 1,10-decandiamina, incluso más preferidas son la 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina y 1,6-hexandiamina.

- 35 En otra realización de la presente invención, dicha unidad de alquilenimina es una unidad de polialquilenimina, preferiblemente una unidad de polietilenimina o polipropilenimina.

- 40 El término "polietilenimina" en el contexto de la presente invención no solo se refiere a homopolímeros de polietilenimina, sino también a polialquileniminas que contienen elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH junto con otros elementos estructurales de alquilendiamina, por ejemplo NH-CH<sub>2</sub>. Elementos estructurales CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH, elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-NH, elementos estructurales NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-NH, elementos estructurales NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH o elementos estructurales NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-NH, pero los elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH están en mayoría con respecto a la proporción molar. Las polietileniminas preferidas contienen elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH que están en mayoría con respecto a la proporción molar, por ejemplo asciende al 60 % en moles o más, más preferiblemente que asciende hasta al menos el 70 % en moles, en referencia a todos los elementos  
 45 estructurales de alquilenimina. En una realización especial, el término polietilenimina se refiere a aquellas polialquileniminas que llevan solo uno o cero elementos estructurales de alquilenimina por unidad de polietilenimina que es diferente de NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH.

- 50 El término "polipropilenimina" en el contexto de la presente invención no solo se refiere a homopolímeros de polipropilenimina sino también a polialquileniminas que contienen elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-NH junto con otros elementos estructurales de alquilenimina, por ejemplo elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH, elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH, elementos estructurales NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-NH, elementos estructurales NH-

(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH o elementos estructurales NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-NH pero los elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-NH están en la mayoría con respecto a la proporción molar. Las polipropileniminas preferidas contienen elementos estructurales NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-NH que están en mayoría con respecto a la proporción molar, por ejemplo asciende al 60 % en moles o más, más preferiblemente que asciende hasta al menos el 70 % en moles, en referencia a todos los elementos estructurales de alquilenimina. En una realización especial, el término polipropilenimina se refiere a aquellas polialquileniminas que llevan solamente uno o cero elementos estructurales de alquilenimina por unidad polipropilenimina que es diferente de NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-NH.

Las ramificaciones pueden ser grupos alquilenamino tales como, pero sin limitación, grupos -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> o grupos (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>. Las ramificaciones más largas pueden ser, por ejemplo, grupos -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> o grupos -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Las polietileniminas altamente ramificadas son, por ejemplo, dendrímeros de polietilenimina o moléculas relacionadas con un grado de ramificación en el intervalo de 0,25 a 0,95, preferiblemente en el intervalo de 0,30 a 0,80 y en particular preferiblemente al menos 0,5. El grado de ramificación se puede determinar, por ejemplo, mediante espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C o RMN <sup>15</sup>N, preferiblemente en D<sub>2</sub>O, y se define como sigue:

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

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

En el contexto de la presente invención, las unidades de polietilenimina ramificadas son unidades de polietilenimina con DB en el intervalo de 0,25 a 0,95, de manera particularmente preferible en el intervalo de 0,30 a 0,90 y muy en particular preferiblemente de al menos 0,5. Las unidades de polietilenimina preferidas son aquellas que presentan poca o ninguna ramificación, por lo tanto unidades de polietilenimina lineales o predominantemente lineales.

En el contexto de la presente invención, los grupos -CH<sub>3</sub> no están siendo considerados como ramificaciones.

En una realización de la presente invención, las unidades de polialquilenimina tienen un índice de amina primaria en el intervalo de 1 a 1000 mg KOH/g, preferiblemente de 10 a 500 mg KOH/g, lo más preferido de 50 a 300 mg KOH/g. El índice de amina primaria se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D2074-07.

En una realización de la presente invención, las unidades de polialquilenimina tienen un índice de amina secundaria en el intervalo de 10 a 1000 mg KOH/g, preferiblemente de 50 a 500 mg KOH/g, lo más preferido de 50 a 500 mg KOH/g. El índice de amina secundaria se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D2074-07.

En una realización de la presente invención, las unidades de polialquilenimina tienen un índice de amina terciaria en el intervalo de 1 a 300 mg KOH/g, preferiblemente de 5 a 200 mg KOH/g, lo más preferido de 10 a 100 mg KOH/g. El índice de amina terciaria se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D2074-07.

En una realización de la presente invención, la proporción molar de los átomos de N terciarios se determina mediante espectroscopía de RMN <sup>15</sup>N. En los casos en que el índice de amina terciaria y el resultado de acuerdo con la espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C sean inconsistentes, se dará preferencia a los resultados obtenidos por la espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C.

En una realización de la presente invención, el peso molecular promedio M<sub>w</sub> de dicha unidad de (poli)alquilenimina está en el intervalo de 250 a 100.000 g/mol, preferiblemente de hasta 50.000 g/mol y más preferiblemente de 800 a 25.000 g/mol. El peso molecular promedio M<sub>w</sub> de las unidades de polialquilenimina puede determinarse por cromatografía de permeación en gel (GPC) del intermedio de polialquilenimina respectivo, con el 1,5 % en peso de ácido fórmico acuoso como eluyente y poli (hidroxietil metacrilato) reticulado como fase estacionaria.

Dentro de un polímero respectivo de la invención, las unidades de (poli)alquilenimina pueden ser uniformes o diferentes, preferiblemente son uniformes. En una realización de la presente invención, todas las unidades de (poli)alquilenimina de un polímero específico de la invención son 1,2-propilendiamina, preferiblemente una α,ω-alquilendiamina C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, 1,6-hexandiamina (también conocida como 1,6-hexilendiamina), 1,8-diamina o 1,10-decandiamina, aún más preferida 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina o 1,6-hexandiamina.

En una realización de la presente invención, todas las unidades (poli)alquilenimina de un polímero específico de la invención son unidades de polietilenimina con una distribución estrecha del peso molecular, por ejemplo con una polidispersidad Q = M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> en el intervalo de 1 a 3.

En una realización de la presente invención, todas las unidades (poli)alquilenimina de un polímero específico de la invención son unidades de polipropilenimina con una distribución de peso molecular estrecha, por ejemplo, con una polidispersidad Q = M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> en el intervalo de 1 a 3, preferiblemente de al menos 2.

En una realización de la presente invención, todas las unidades de (poli)alquilenimina de un polímero de la invención específico son unidades de polietilenimina con una amplia distribución de pesos moleculares, por ejemplo, con una polidispersidad  $Q = M_w/M_n$  en el intervalo de más de 3 hasta 15, preferentemente de 3,5 a 8.

- 5 Dichas unidades de (poli)alquilenimina (A) están alcoxiladas, dicha alcoxilación que se selecciona entre etoxilación, propoxilación, butoxilación y combinaciones de al menos dos de las anteriores. Se prefieren el óxido de etileno, el óxido de 1,2-propileno y las mezclas de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Si se aplican mezclas de al menos dos óxidos de alquileo, pueden hacerse reaccionar en etapas o simultáneamente.

En una realización de la presente invención, una unidad de polialquilenimina alcoxilada (A) contiene al menos 6 átomos de nitrógeno por unidad.

- 10 En una realización de la presente invención, la (poli)alquilenimina se alcoxila con 2 a 50 moles de óxido de alquileo por grupo NH, preferiblemente de 5 a 30 moles de óxido de alquileo por grupo NH, incluso más preferiblemente de 5 a 25 moles de óxido de etileno u óxido de 1,2-propileno o combinaciones de los mismos por grupo NH. En el contexto de la presente invención, una unidad  $NH_2$  se cuenta como dos grupos NH. Preferiblemente, todos o casi todos los grupos NH están alcoxilados, y no quedan cantidades detectables de grupos NH.
- 15 Dependiendo de la fabricación de dicha unidad de (poli)alquilenimina alcoxilada, la distribución del peso molecular puede ser estrecha o amplia. Por ejemplo, la polidispersidad  $Q = M_w/M_n$  se encuentra en el intervalo de 1 a 3, preferiblemente de al menos 2, o puede ser mayor que 3 y hasta 20, por ejemplo 3,5 a 15 y aún más preferido en el intervalo de 4 a 5,5.

- 20 En una realización de la presente invención, la polidispersidad Q de (poli)alquilenimina polialcoxilada (A) está en el intervalo de 2 a 10.

En una realización de la presente invención, la (poli)alquilenimina alcoxilada (A) se selecciona entre polietilenimina polietoxilada, polipropilenimina etoxilada,  $\alpha,\omega$ -hexandiaminas etoxiladas, polietilenimina etoxilada y propoxilada, polipropilenimina etoxilada y propoxilada, y  $\alpha,\omega$ -hexandiaminas etoxiladas y polipropoxiladas.

- 25 En una realización de la presente invención, el peso molecular promedio  $M_n$  (promedio en número) de unidades de polietilenimina alcoxilada (A) está en el intervalo de 2500 a 1.500.000 g/mol, determinado por GPC, preferiblemente de hasta 500.000 g/mol.

En una realización de la presente invención, la (poli)alquilenimina alcoxilada (A) promedio se selecciona entre  $\alpha,\omega$ -hexandiaminas etoxiladas y  $\alpha,\omega$ -hexandiaminas etoxiladas y polipropoxiladas, cada una con un promedio de peso molecular  $M_n$  (promedio en número) en el intervalo de 800 a 500.000 g/mol.

- 30 Los polímeros de la invención contienen además al menos una unidad de polisiloxano (B), en lo sucesivo también denominada unidad (B). La unidad de polisiloxano (B) se basa preferiblemente (y se introduce en los polímeros de la invención) en un  $\alpha,\omega$ -dihidroxi polisiloxano, por ejemplo, una unidad de fórmula general



con todos  $R^1$  y  $R^2$  que son diferentes o preferiblemente idénticos y seleccionados entre

- 35 alquilo  $C_1-C_{10}$ , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, n-hexilo, n-octilo y n-decilo, fenilo, bencilo y cicloalquilo  $C_5-C_8$ .

Incluso más preferiblemente, en polímeros de la invención todos los  $R^1$  y  $R^2$  son  $CH_3$ .

La variable n se selecciona entre 5 y 100, preferiblemente al menos 10 e incluso más preferiblemente entre 10 y 50.

- 40 En una realización de la presente invención, dicha unidad de polisiloxano (B) tiene al menos 10 unidades  $O-Si(R^1R^2)-$ , con  $R^1$  y  $R^2$  que son diferentes o preferiblemente iguales y se seleccionan entre alquilo  $C_1-C_{10}$ , fenilo, bencilo y cicloalquilo  $C_5-C_8$ .

La unidad de polisiloxano (B) está unida a un polímero de la invención a través de un grupo hidroxilo de una cadena lateral de óxido de polialquileo.

- 45 Los polímeros de la invención se forman al unir al menos dos unidades de (poli)alquilenimina alcoxilada diferentes a través de al menos un enlace (C), cada enlace (C) que se selecciona entre espaciadores orgánicos que tienen un intervalo de 4 a 30 átomos de carbono. Preferiblemente, los polímeros de la invención contienen un promedio en el

intervalo de 3 a 15 unidades de (poli)alquilenimina alcoxilada (A) por molécula. Dichas unidades de (poli)alquilenimina se unen a través de enlaces (C). En realizaciones en las que el número de unidades de (poli)alquilenimina por molécula de polímero es de 4 o mayor, dichas moléculas pueden ser lineales como una estrella.

- 5 Ejemplos de enlaces (C) son enlaces diéster, enlaces diéter, enlaces triéster, por ejemplo basados en ácido trimelítico, enlaces diuretano y enlaces triuretano, por ejemplo basados en el derivado de ácido cianúrico de (4,4'-diisocianatofenil) metano o de hexametilendiisocianato.

10 En una realización preferida de la presente invención, el enlace (C) se selecciona entre un espaciador de diéster y un espaciador de diuretano. Dichos espaciadores pueden incorporarse fácilmente y con alto rendimiento. Ejemplos de enlaces diéster son los espaciadores de diéster del ácido dicarboxílico alifáticos, los espaciadores de diéster del ácido dicarboxílico cicloalifáticos y los espaciadores de diéster del ácido dicarboxílico aromáticos, en lo sucesivo denominados también espaciadores de diéster alifáticos, espaciadores de diéster cicloalifáticos y espaciadores de diéster aromáticos, respectivamente.

15 Preferiblemente, el enlace (C) que se selecciona entre un enlace diéster del ácido tereftálico, un enlace diéster del ácido isoftálico, un enlace diéster del ácido adípico, un enlace diéster del ácido ciclohexandicarboxílico, y un enlace diuretano basado en toluileno diisocianato, hexametileno diisocianato y (4,4'-diisocianatofenil) metileno.

20 Los enlaces diéster del ácido ciclohexandicarboxílico se pueden seleccionar entre los enlaces diéster del ácido *cis*-1,2-ciclohexandicarboxílico, los enlaces diéster del ácido *trans*-1,2-ciclohexandicarboxílico, los enlaces diéster del ácido *cis*-1,3-ciclohexandicarboxílico, los enlaces diéster del ácido *cis*-1,4-ciclohexandicarboxílico, y los enlaces diéster del ácido *trans*-1,4-ciclohexandicarboxílico, y combinaciones de al menos dos de los anteriores, con los enlaces diéster del ácido *cis*-1,4-ciclohexandicarboxílico, enlaces diéster del ácido *trans*-1,4-ciclohexandicarboxílico y combinaciones de enlaces diéster del ácido *cis*-1,4-ciclohexandicarboxílico y enlaces diéster del ácido *trans*-1,4-ciclohexandicarboxílico que se prefieren.

25 En una realización de la presente invención, los polímeros de la invención tienen un peso molecular promedio  $M_w$  en el intervalo de 2500 a 1.500.000 g/mol, determinado por GPC, preferiblemente de 3000 a 500.000 g/mol y más preferiblemente de 5000 a 500.000 g/mol.

En una realización de la presente invención, la polidispersidad  $Q = M_w/M_n$  de polímeros de la invención está en el intervalo de 2 hasta 20, preferiblemente de 3 a 8.

30 En realizaciones en las que se usa un reactivo que contiene cloro, como un cloruro de ácido o cualquier otro reactivo, con al menos un átomo de cloro por molécula, y en realizaciones en las que se utiliza un catalizador que contiene cloro con al menos un átomo de cloro por molécula utilizado para la reacción de enlace en la fabricación de polímeros de la invención, el contenido de cloro residual puede estar en el intervalo de 100 ppm en peso al 0,1 % en peso, con respecto al polímero de la invención.

35 En realizaciones en las que para la reacción de enlace no se usa ni el reactivo que contiene cloro, como un cloruro de ácido o cualquier otro reactivo, con al menos un átomo de cloro por molécula, ni un catalizador que contiene cloro, con al menos un átomo de cloro por molécula, al fabricar polímeros de la invención, el contenido de cloro residual puede ser de hasta 10 ppm en peso, por ejemplo de 1 a 8 ppm en peso, en referencia al polímero de la invención.

40 Se ha encontrado que los polímeros de la invención son excelentes desemulsionantes, especialmente cuando se aplican al petróleo crudo. Cuando se aplican, la etapa de la demulsificación no lleva mucho tiempo, y se suministra una mezcla de dos fases que se puede separar fácilmente. Un aspecto adicional de la presente invención se refiere, por lo tanto, al uso de polímeros de la invención como desemulsionantes, especialmente para petróleo crudo. Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para desemulsificar petróleo crudo mediante el uso de al menos un polímero de la invención. Se ha encontrado además que los polímeros de la invención son excelentes agentes dispersantes, por ejemplo para pigmentos, y que pueden usarse como dispersantes de pigmentos en preparaciones de pigmentos, por ejemplo para preparar tintas de inyección de tinta.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para preparar polímeros de la invención, en lo sucesivo también denominado proceso de fabricación de la invención. Los términos "preparación" y "fabricación" se usan indistintamente en el contexto de esta invención.

50 El proceso de fabricación de la invención comprende dos etapas,

- (a) proporcionar una (poli)alquilenimina alcoxilada (A),
- (b) hacer reaccionar dicha (poli)alquilenimina alcoxilada (A) con al menos un  $\alpha,\omega$ -dihidroxi-polisiloxano, y

(c) hacer reaccionar el producto de acuerdo con la etapa (b) con al menos un compuesto que lleva al menos dos grupos funcionales por molécula que son reactivos hacia grupos alcohol.

Las (poli)alquileniminas alcoxiladas son conocidas per se, y algunas de ellas pueden obtenerse en el mercado. Si se desea, se pueden sintetizar, por ejemplo, de acuerdo con un proceso comprendiendo las siguientes etapas:

- 5 (a1) proporcionar una amina o diamina y un iniciador seleccionado entre CO<sub>2</sub>, ácidos de Brønsted y haluros de alquilo,  
 (a2) añadir una o más alquileniminas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo etilenimina o propilenimina en condiciones de polimerización,  
 (a3) hacer reaccionar dicha una o más alquileniminas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>,  
 10 (a4) la alcoxilación de la polialquilenimina obtenida después de la etapa (a3) con uno o más óxidos de alquileo, seleccionados entre óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de butileno y mezclas de al menos dos de los anteriores.

Los ejemplos de aminas útiles en la etapa (a1) se seleccionan entre monoaminas alifáticas. Los 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, isoforonodiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,4-bis (3-aminopropil) piperazina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, y ciertos oligómeros de etilendiamina tales como dietilentriamina y triilentetramina. Se da preferencia a la metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, 1,2-diaminoetano, dietilentriamina, triilentetramina o 3,3-dimetilaminopropilamina, especialmente 1,2-diaminoetano (otro término: etilendiamina).

Los iniciadores adecuados que se añaden en la etapa (a1) son dióxido de carbono, ácidos de Brønsted como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico y ácidos orgánicos, como ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico y, además, haluros de alquilo, como por ejemplo, pero no limitado a cloruro de butilo, por ejemplo n-clorbutano y cloruro de terc-butilo, el término haluros de alquilo también abarca dihaluros alifáticos tales como 1,2-dicloroetano.

En una realización, en las etapas (a1) y (a2) se utiliza del cero al 50 % en peso de agua, en referencia a la aziridina total, preferiblemente hasta el 20 % en peso.

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

30 En una realización, en las etapas (a1) y (a2) en total se utiliza desde 10 ppm hasta el 10 % en peso de CO<sub>2</sub>, ácido de Brønsted o haluro de alquilo, en referencia a la aziridina total, preferiblemente del 2 hasta el 8 % en peso.

En la etapa (a2), se añaden una o más alquileniminas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo etilenimina o propilenimina. Ejemplos no limitantes de aziridina sustituida añadida opcionalmente son 1-(2-hidroxietyl) aziridina y 1-(2-aminoetyl) aziridina.

35 La adición según la etapa (a2) y la reacción según la etapa (a3) se realizan bajo condiciones de polimerización. Las condiciones de polimerización se refieren a una temperatura en el intervalo de 60 a 200 °C, preferiblemente de 88 a 180 °C. La presión está preferiblemente en el intervalo de 1 a 50 bar, preferiblemente de 2 a 10 bar.

Preferiblemente durante la etapa (a2) y (a3) no se está añadiendo ni más iniciador ni más amina(s). Tampoco se añade agua. La humedad residual de alquilenimina C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, en su caso, no se cuenta como adición de agua en el contexto de la presente invención.

40 En una realización de la presente invención, la duración de las etapas (a2) y (a3) está en el intervalo de 2 a 30 horas, preferiblemente de al menos 5 horas. El contenido de monómero residual es preferiblemente de 1 ppm o menos después de completar (a2). El contenido de comonómero residual se puede determinar con 4-(paranitrobencil) piridina, de acuerdo con la Prueba de Preussmann, ver von Preussmann et al., Arzneimittelforschung 1969, 19, 1059. La relación temporal (a2)/(a3) puede estar en el intervalo de 10:1 a 1:10.

45 En una realización preferida de la presente invención, la síntesis de polialquilenimina se realiza en un reactor tubular combinado con un reactor de tanque operado de manera semicontinua.

En la etapa (a4), la polialquilenimina resulta de la etapa (a3) con uno o más óxidos de alquileo, seleccionados entre óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de butileno y mezclas de al menos dos de los anteriores.

En la etapa (a), dicha polialquilenimina puede proporcionarse en masa o en solución, prefiriéndose en masa.

La etapa (a4) del proceso de la invención en dos etapas comprende hacer reaccionar la polipropilenimina proporcionada en la etapa (a3) con al menos un óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o mezclas de al menos dos óxidos de alquileo de los anteriores. Se prefieren el óxido de etileno, el óxido de 1,2-propileno y las mezclas de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Si se aplican mezclas de al menos dos óxidos de alquileo, pueden hacerse reaccionar en etapas o simultáneamente.

La etapa (a4) del proceso de la invención en dos etapas 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<sub>3</sub>), terc-butóxido de potasio, etóxido de sodio y metilato de sodio (NaOCH<sub>3</sub>), preferiblemente de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. Otros ejemplos de catalizadores son hidruros de metales alcalinos e hidruros de metales alcalinotérreos tales como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinos y a los alcóxidos de metales alcalinos, dando particular preferencia al hidróxido de potasio y al hidróxido de sodio. Las cantidades de uso típicas para la base son del 0,05 al 10 % en peso, en particular del 0,5 al 2 % en peso, en base a la cantidad total de polialquilenimina y óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

En una realización de la presente invención, la etapa (a4) del proceso de la invención en dos etapas se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 90 a 240 °C, preferiblemente de 120 a 180 °C, en un recipiente cerrado.

En una realización de la presente invención, la etapa (a4) del proceso de la invención en dos etapas se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 1 a 10 bar, preferiblemente de 1 a 8 bar.

En una realización de la presente invención, el óxido(s) de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> se introducen en polialquilenimina y, opcionalmente, en el catalizador a la presión de vapor del óxido de alquileo o de la mezcla respectiva de óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> a la temperatura de reacción seleccionada. Los óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> se pueden introducir en forma pura o, como alternativa, se pueden diluir hasta un 30 al 60 % en volumen con un gas inerte, como un gas raro o nitrógeno. Esta medida ofrece una seguridad adicional contra la poliadición similar a una explosión del óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

En caso de que se estén introduciendo varios óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, se forman cadenas de poliéter en las que las diferentes unidades de óxido de alquileo se distribuyen prácticamente al azar. Pueden surgir variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter debido a las diferentes velocidades de reacción de los óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Las variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter también se pueden lograr de manera arbitraria mediante la introducción continua de una mezcla de óxido de alquileo de composición controlada por programa. En caso de que diferentes óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> se hagan reaccionar posteriormente, se obtienen cadenas de poliéter con una distribución de tipo bloque de las unidades de óxido de alquileo.

En una realización preferida de la presente invención, la etapa (a4) puede consistir en dos o más sub-etapas, de las cuales la primera sub-etapa consiste en acometer inicialmente solo una alcoxilación incipiente de polialquilenimina. En la alcoxilación incipiente, la polialquilenimina se hace reaccionar con una porción de la cantidad total de óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> utilizado que corresponde de 0,9 a 1 mol de óxido de alquileo por mol de resto NH. La alcoxilación incipiente generalmente se lleva a cabo en ausencia de un catalizador, preferiblemente en una solución acuosa.

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

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

En una segunda sub-etapa y, opcionalmente, en sub-etapas posteriores, la alcoxilación adicional se efectúa entonces por reacción subsiguiente con óxido(s) de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. La alcoxilación adicional normalmente se realiza en presencia de un catalizador.

La segunda sub-etapa, y las subsiguientes sub-etapas opcionales, pueden realizarse cada una en masa, realización (i), o en disolvente orgánico, realización (ii). En la realización (i), el agua se puede eliminar de la solución acuosa de la polietilenimina (A) incipientemente alcoxilada. Dicha eliminación de agua puede realizarse calentando a una temperatura en el intervalo de 80 a 150 °C bajo una presión reducida en el intervalo de 0,01 a 0,5 bar y destilando el agua.

En una realización de la presente invención, la reacción subsiguiente con óxido(s) de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> se efectúa normalmente a una temperatura de reacción en el intervalo de 70 a 200 °C y preferiblemente de 100 a 180 °C.

En una realización de la presente invención, la reacción subsiguiente con óxido(s) de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> se efectúa

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 subsiguiente con óxido(s) de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> está generalmente en el intervalo de 0,5 a 12 horas.

5 Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados para la realización (ii) son disolventes orgánicos apróticos no polares y polares. Los ejemplos de disolventes apróticos no polares particularmente adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como hexano, ciclohexano, tolueno y xileno. Los 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 utilizar mezclas de al menos dos de los disolventes orgánicos anteriores. Los disolventes orgánicos preferidos son xileno y tolueno.

15 En la realización (ii), la solución obtenida en la primera etapa, antes o después de la adición de catalizador y disolvente, se deshidrata antes de ser sometida a óxido de alquileo, dicha eliminación de agua se realiza ventajosamente eliminando el agua a una temperatura en el intervalo de 120 a 180 °C, preferiblemente soportado por una corriente de nitrógeno. La reacción posterior con el óxido de alquileo se puede efectuar como en la realización (i). En la realización (i), *las polietileniminas alcoxiladas (B)* según la invención se obtienen directamente en masa y pueden disolverse en agua, si se desea. En la realización (ii), el disolvente orgánico se reemplaza normalmente por agua. Las polietileniminas alcoxiladas (A) pueden aislarse alternativamente en masa.

Después de la etapa (a4) del proceso de la invención en dos etapas, se obtiene polialquilenimina alcoxilada (A) de acuerdo con la invención.

20 De una manera análoga, la etapa (a4) puede realizarse con una alquilenimina C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> como material de partida, por ejemplo con 1,2-propilendiamina, preferiblemente con una  $\alpha,\omega$ -alquilendiamina C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, 1,6-hexandiamina (también denominada 1,6-hexilendiamina), 1,8-diamina o 1, 10-decandiamina; son incluso más preferidas 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina y 1,6-hexandiamina.

25 En la etapa (b) del proceso de la invención, dicha (poli)alquilenimina alcoxilada (A) se hace reaccionar con al menos un  $\alpha,\omega$ -dihidroxi polisiloxano.

En una realización de la presente invención, la etapa (b) del proceso de la invención se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 140 °C, preferiblemente de 50 a 120 °C.

30 En una realización de la presente invención, la etapa (b) del proceso de la invención se lleva a cabo en presencia de un disolvente, por ejemplo ésteres. Los ejemplos son di-butiladipato, por ejemplo di-n-butiladipato, y etil levulinato. Un ejemplo preferido es acetato de etilo. En otras realizaciones, la etapa (b) se lleva a cabo en masa.

35 En una realización de la presente invención, la etapa (b) del proceso de la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador, por ejemplo una amina terciaria o un tetraalcoxilato de titanio. Ejemplos de aminas terciarias adecuadas son trietilamina y etil diisopropilamina. Ejemplos de tetraalcoxilatos de titanio adecuados son Ti(O-isoC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> y Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. En muchas realizaciones, la etapa (b) de la presente invención no requiere un catalizador.

En una realización de la presente invención, la relación de números molares de grupos hidroxilo de unidades de polisiloxano a cadenas de óxido de polialquileo de (poli)alquilenimina alcoxilada (A) en la etapa (b) está en el intervalo de 1:100 a 1:10.

40 Aunque es posible elaborar el producto resultante de la etapa (b), se prefiere continuar con la etapa (c) por medio de una reacción en un solo recipiente.

En la etapa (c) del proceso de fabricación de la invención, el producto de acuerdo con la etapa (b) se hace reaccionar con al menos un compuesto que lleva al menos dos grupos funcionales por molécula que son reactivos hacia grupos alcohol.

45 En una realización de la presente invención, los grupos alcohol producto de acuerdo con la etapa (b) y grupos funcionales que son reactivos hacia grupos alcohol en dicho compuesto están en una relación molar en el intervalo de 4:1 a 1:5, preferiblemente de 3:1 a 1:3, e incluso más preferiblemente de 2:1 a 1:2. Un exceso de grupos funcionales puede ser ventajoso para suprimir la reticulación interna.

50 Ejemplos de grupos funcionales que son reactivos hacia grupos alcohol son grupos carboxilo, grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos haluro de ácido carboxílico, especialmente grupos cloruro de ácido carboxílico, y grupos éster carboxílicos, por ejemplo grupos éster alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> tales como grupos éster de nonilo y grupos 2-etilhexilo,

especialmente los respectivos grupos ésteres etílicos y ésteres metílicos. Otros ejemplos de grupos funcionales que son reactivos hacia grupos alcohol son grupos isocianato. Los más preferidos son los grupos éster metílico del ácido carboxílico.

5 Ejemplos de compuestos preferidos que pueden usarse para introducir el enlace (C) son los ésteres dimetílicos y los ésteres dietílicos del ácido tereftálico, del ácido isoftálico, del ácido adípico y del ácido ciclohexanodicarboxílico, y los diisocianatos siguientes: toluileno diisocianato, hexametileno diisocianato y (4,4'-diisocianatofenil) metileno.

10 Los ésteres dimetílicos y dietílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico se pueden seleccionar entre los ésteres respectivos del ácido *cis*-1,2-ciclohexanodicarboxílico, el ácido *trans*-1,2-ciclohexanodicarboxílico, el ácido *cis*-1,3-ciclohexanodicarboxílico, el ácido *trans*-1,3-ciclohexanodicarboxílico, el ácido *cis*-1,4-ciclohexanodicarboxílico y el ácido *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxílico, y combinaciones de al menos dos de las anteriores, siendo preferido el ácido *cis*-1,4-ciclohexanodicarboxílico, el ácido *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxílico y combinaciones del ácido *cis*-1,4-ciclohexanodicarboxílico y el ácido *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxílico.

15 En realizaciones de la etapa (c) en la que se forman enlaces de diéster, se puede aplicar un catalizador, por ejemplo un ácido de Lewis. Ejemplos de ácidos de Lewis adecuados son haluros de boro, por ejemplo, BF<sub>3</sub>, éterato, trialcóxidos de aluminio, tales como, pero no limitado a Al(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, además de tetraalcóxidos de titanio tales como tetraetoxilato de titanio y tetraisopropóxido de titanio.

20 En una realización preferida de la etapa (c) en la que se forman enlaces diéster, se aplica una combinación de catalizadores, por ejemplo, una combinación de al menos uno de los ácidos de Lewis anteriores y una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico, por ejemplo, una combinación de un ácido de Lewis y acetato de sodio o acetato de potasio.

La cantidad de catalizador que se prefiere está en el intervalo del 0,01 al 10 % en peso de catalizador, en referencia a la suma de producto según la etapa (b) y el compuesto que lleva al menos dos grupos funcionales por molécula que son reactivos hacia grupos alcohol.

25 En realizaciones de la etapa (c) en las que se forma un enlace diuretano, se prefiere el uso de un catalizador. Los catalizadores preferidos son aminas terciarias, por ejemplo trietanolamina, trimetilamina, trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, y amina de sebo metilidihidrogenada, en particular trietanolamina.

30 La etapa (c) se puede realizar en presencia de un disolvente. En realizaciones de la etapa (c) en las que se forma un enlace diuretano, se prefiere el uso de un disolvente. Un ejemplo particularmente preferido de disolventes adecuados es acetato de etilo. Un intervalo de concentraciones adecuadas de isocianato en el disolvente es de 1:10 a 1:5.

En otras realizaciones de la etapa (c), especialmente en realizaciones en las que se forma un enlace diéster, no se emplea ningún disolvente, y dichas etapas (c) se realizan en masa.

35 La etapa (c) del proceso de fabricación de la invención puede realizarse con la eliminación de los subproductos, si corresponde. Por ejemplo, en realizaciones en las que se emplea un dicloruro de ácido carboxílico, el HCl formado se elimina ventajosamente en presencia de una base, por ejemplo una amina o hidróxido de sodio. El metanol o el etanol formado en realizaciones en las que se usan ácido dimetílico o éster dietílico del ácido carboxílico se pueden eliminar por destilación, por ejemplo con una trampa Dean-Stark.

40 En una realización de la presente invención, la etapa (c) del proceso de fabricación de la invención se realiza a una temperatura en el intervalo de 20 a 200 °C. En realizaciones de la etapa (c) en las que se forma un enlace diéster, se prefiere una temperatura en el intervalo de 120 a 180 °C. En realizaciones de la etapa (c) en las que se forma un enlace diuretano, se prefiere una temperatura en el intervalo de 20 a 140 °C.

45 En una realización de la presente invención, la etapa (c) del proceso de fabricación de la invención se realiza a una presión en el intervalo de 3 mbar a 3 bar. Especialmente en las realizaciones de la etapa (c) en las que se forma un enlace diéster, se prefiere una presión por debajo de la presión normal para facilitar la eliminación del alcohol. La formación de un enlace diuretano se realiza preferiblemente a presión normal.

En una realización de la presente invención, la etapa (c) del proceso de fabricación de la invención se realiza durante un período de tiempo en el intervalo de 30 minutos a 6 horas, preferiblemente de 1 a 3 horas.

50 Los polímeros de la invención y especialmente los polímeros obtenidos de acuerdo con el proceso de fabricación de la invención son excelentes como desemulsionantes, especialmente para el petróleo crudo, y como dispersantes de pigmentos, especialmente en tintas de inyección de tinta. Otro aspecto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de polímeros de la invención como desemulsionante, especialmente para la desemulsificación de petróleo

crudo, especialmente la desemulsificación de emulsiones de agua en aceite a base de petróleo crudo. Otro aspecto de la presente invención es un proceso para la demulsificación de petróleo crudo, especialmente de emulsiones de agua en aceite a base de petróleo crudo, aplicando al menos un polímero de la invención. Otro aspecto de la presente invención es un proceso para dispersar pigmentos y para formar una dispersión de pigmento, especialmente para el uso de una tinta de inyección de tinta, utilizando al menos un polímero de la invención.

Otro aspecto de la presente invención es el uso de polímeros de la invención para la fabricación de cuero, especialmente para el recurtido. Otro aspecto de la presente invención es un proceso para fabricar cuero mediante el uso de al menos un polímero de la invención en la etapa de recurtido, dicho proceso que también se denomina proceso de recurtido de la invención. El cuero fabricado mediante el uso de un polímero de la invención es muy suave y presenta una buena nivelación, es decir, una distribución uniforme de los colorantes.

Para llevar a cabo el proceso de recurtido de acuerdo con la invención, como materiales de partida pueden usarse productos semiacabados curtidos convencionalmente, es decir, por ejemplo con agentes de curtido al cromo, agentes de curtido minerales, agentes de curtido poliméricos, aldehídos, sintanos o agentes de curtido de resina. Para llevar a cabo el proceso de recurtido de acuerdo con la invención, se permite que al menos un polímero de acuerdo con la invención actúe sobre productos semiacabados, es decir, se efectúa el tratamiento con al menos un polímero de acuerdo con la invención.

El proceso de recurtido de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en condiciones por lo demás habituales. De manera conveniente, se seleccionan una o más etapas de tratamiento, es decir, de 2 a 6, y el lavado con agua puede efectuarse entre las etapas de tratamiento. La temperatura en las etapas de tratamiento individuales es en cada caso de 5 a 60 °C, preferiblemente de 20 a 45 °C. De manera conveniente, se emplean una o más composiciones adicionales que se usan habitualmente durante la recurtido, por ejemplo, lubricantes, agentes de curtido poliméricos y agentes engrasantes a base de acrilato y/o metacrilato, agentes de recurtido a base de agentes de curtido vegetal, rellenos, tintes para cuero o emulsionantes.

Una duración de 10 minutos a 12 horas ha demostrado ser útil para el proceso de recurtido de acuerdo con la invención, y se prefieren de una a tres horas. El proceso de recurtido según la invención puede llevarse a cabo en cualquier recipiente deseado habitual en el curtido, por ejemplo, mediante tambores en barriles o en tambores rotados.

En una realización del proceso de recurtido de acuerdo con la invención, en total se usan del 0,01 al 10 % en peso de polímero de acuerdo con la invención, basado en el peso rebajado, y se prefiere del 0,5 al 5 % en peso.

Los polímeros de la invención y especialmente los polímeros obtenidos de acuerdo con el proceso de fabricación de la invención son excelentes como aditivos en limpiadores de superficies duras y para revestimiento de ladrillos y hormigón. Otro aspecto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de polímeros de la invención como aditivos en un limpiador de superficies duras. Otro aspecto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de polímeros de la invención como revestimiento para hormigón o ladrillos. Preferiblemente, se aplican aproximadamente de 1 a 200 g de polímero o polímero de acuerdo con el proceso de fabricación de la invención por metro cuadrado. La aplicación se puede realizar impregnando o pulverizando o con una cuchilla de rodillo.

Además, los polímeros de la invención y especialmente los polímeros obtenidos de acuerdo con el proceso de fabricación de la invención son muy adecuados para la fabricación de textiles, incluidos los no tejidos, las aplicaciones cosméticas y las aplicaciones para el cuidado de la ropa, que incluyen el cuidado del hogar y el cuidado de la lavandería industrial e institucional.

Otro aspecto de la presente invención está dirigido hacia el uso de polímeros de la invención para la fabricación o el tratamiento de textiles, en lo que en el presente documento se hace referencia como método de tratamiento de textiles de la invención. Los textiles que pueden fabricarse o tratarse con polímeros de acuerdo con la presente invención se ilustran mediante (i) fibras naturales tales como algodón, lino, seda y lana; (ii) fibras sintéticas tales como poliéster, poliamida, poliacrilonitrilo, polietileno, polipropileno y poliuretano; y (iii) fibras inorgánicas tales como fibra de vidrio y fibra de carbono. Preferiblemente, el método de tratamiento textil de la invención se aplica a un tejido producido a partir de cualquiera de los materiales fibrosos mencionados anteriormente o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el textil es un tejido que contiene algodón tal como algodón o una mezcla de algodón y poliéster.

El método de tratamiento textil de la invención se puede realizar, por ejemplo, impregnando, pulverizando, empapando, cepillando, enjuagando, sumergiendo y acolchando. Después de la etapa de tratamiento real, las etapas opcionales son enjuague y/o postratamiento térmico. Dicho postratamiento térmico puede efectuarse en un horno de secado o con vapor caliente.

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

## Ejemplos de trabajo

Observaciones generales:

Los porcentajes se refieren al % en peso, a menos que se defina específicamente de otra manera.

I. Fabricación de polietileniminas

### 5 I.1 Síntesis por polimerización

Observaciones generales: las síntesis se realizaron en un reactor tubular de funcionamiento continuo, longitud 18 m, diámetro interno 3,5 mm. Dicho reactor tubular tenía dos zonas de reacción. En la primera zona de reacción, la temperatura se mantuvo entre 125 y 130 °C, en la segunda, a 150 °C. 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 que requiere un mínimo de 1,5 bar.

La etapa (a1) se realizó en la denominada cámara de mezcla, en la que el agua, la etilenimina, una solución acuosa de CO<sub>2</sub>, y etilendiamina se mezclaron a través de tres mezcladores estáticos. La mezcla así obtenida se transfirió entonces al reactor tubular.

15 Se utilizaron los siguientes materiales de partida:

Aziridina, proporcionada como solución acuosa al 25 % en peso  
CO<sub>2</sub> como solución acuosa al 2,5 % en peso  
1,2-etilendiamina

#### 1.1.1 Síntesis de polietilenimina (PEI. 1)

20 Un reactor de 2 litros con intercambiador de calor de placas, se cargó con 88 g de 1,2-etilendiamina y 27 g de CO<sub>2</sub> (en forma de hielo seco). Se introdujo una solución acuosa al 60 % en peso de aziridina a una velocidad de 270 g/h. A través de la polimerización primaria exotérmica, la temperatura aumentó a 140 °C. La temperatura se mantuvo a 140 °C. En total, se añadió una cantidad de 980 g de la solución de aziridina. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se agitó durante otras dos horas a 145 °C.

25 A continuación se detuvo la reacción enfriando a temperatura ambiente y liberando la presión. Se eliminó el agua y se obtuvo polietilenimina (PEI. 1).

#### 1.1.2 Síntesis de polietilenimina (PEI. 2)

Se proporcionó una premezcla a partir de CO<sub>2</sub> como solución acuosa al 2,5 % en peso y 1,2-etilendiamina.

30 El reactor tubular descrito anteriormente se introdujo a 360 g/h al 25 % en peso de una solución acuosa de aziridina y la mezcla previa anterior de una manera que la alimentación produjo la adición de 17 g/h al 2,5 % en peso de solución acuosa de CO<sub>2</sub> y se introdujeron 6,2 g/h de 1,2-etilendiamina en el reactor tubular. La alimentación tenía una temperatura de 5 °C en el momento de la mezcla. A través de la polimerización primaria exotérmica, la temperatura aumentó de 80 a 160 °C al entrar en la primera zona de reacción. Al final del reactor tubular, la presión se ajustó a 5 bar. La conversión de aziridina en el reactor tubular fue del 99 % en moles.

35 Después de haber pasado el reactor tubular, la mezcla de reacción se transfirió a un reactor de tanque operado de manera semicontinua a 160 °C. Allí se completó la polimerización, etapa (a3). El tiempo de residencia promedio fue de 2,5 horas en el reactor del tanque agitado. Cuando el reactor del tanque estaba lleno, la reacción se detuvo por enfriamiento a temperatura ambiente y liberación de presión. Se eliminó el agua y se obtuvo polietilenimina (PEI. 2).

#### 1.1.3 Síntesis de polietilenimina (PEI. 3)

40 Un reactor de 2 litros con intercambiador de calor de placas, se cargó con 41,8 g de 1,2-etilendiamina y 14,2 g de CO<sub>2</sub> (en forma de hielo seco). Se introdujo una solución acuosa al 60 % en peso de aziridina a una velocidad de 250 g/h. A través de la polimerización primaria exotérmica, la temperatura aumentó a 140 °C. La temperatura se mantuvo a 140 °C. En total, se añadió una cantidad de 1 kg de la solución de aziridina. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se agitó durante otras dos horas a 145 °C.

45 A continuación se detuvo la reacción enfriando a temperatura ambiente y liberando la presión. Se eliminó el agua y

se obtuvo polietilenimina (PEI. 3).

Las polietileniminas (PEI) proporcionadas se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Polietileniminas y sus propiedades

	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Índice de amina
(PEI. 1)	880	620	1,42	20,5
(PEI. 2)	28.000	6800	4,1	15,3
(PEI. 3)	2000	1150	1,74	17,3

5 Todos los pesos moleculares se determinaron por GPC con el 1,5 % en peso de ácido fórmico acuoso como eluyente y poli-hidroxietilmetacrilato reticulado como fase estacionaria. El patrón interno fue una solución al 0,05 % en peso de terc-butanol en el 1,5 % en peso de ácido fórmico acuoso. La columna se calibró con la ayuda de muestras de pululano ( $\alpha$ -1,4-;  $\alpha$ -1,6-glucano) con peso molecular conocido. En la Tabla 1, el índice de amina es el índice de amina primaria.

## 10 II. Síntesis de polietileniminas alcoxiladas (A)

### II.1 Síntesis de los "mono-alcoxilatos"

#### II.1.1 Síntesis de mono-etoxilato 1

15 Se cargó un autoclave de 2 l con 645 g de polietilenimina (PEI. 1) y 32 g de agua y a continuación se purgó con nitrógeno. A continuación, el autoclave se calentó a 90 °C. Se añadió una cantidad de 595 g de óxido de etileno en un periodo de 10 horas bajo agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 90 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 1235 g de un líquido amarillo altamente viscoso, "mono-etoxilato 1".

#### 11.1.2 Síntesis de mono-propoxilato 2

20 Se cargó un autoclave de 2 l con 323 g de polietilenimina (PEI. 1) y 16 g de agua y a continuación se purgó con nitrógeno. A continuación, el autoclave se calentó a 90 °C. Se añadió una cantidad de 384 g de óxido de propileno en un periodo de 10 horas bajo agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 90 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 692 g de un líquido amarillo altamente viscoso, "mono-propoxilato 2".

#### 11.1.3 Síntesis de mono-etoxilato 3

25 Se cargó un autoclave de 2 l con 520 g de polietilenimina (PEI. 2) y 15,5 g de agua y a continuación se purgó con nitrógeno. A continuación, el autoclave se calentó a 90 °C. Se añadió una cantidad de 350 g de óxido de etileno en un periodo de 10 horas bajo agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 90 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 859 g de un líquido amarillo altamente viscoso, "mono-etoxilato 3".

#### 30 11.1.4 Síntesis de mono-etoxilato 4

35 Se cargó un autoclave de 2 l con 340 g de polietilenimina (PEI. 3) y 15,5 g de agua y a continuación se purgó con nitrógeno. A continuación, el autoclave se calentó a 90 °C. Se añadió una cantidad de 257 g de óxido de etileno en un periodo de 10 horas bajo agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 90 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 601 g de un líquido amarillo altamente viscoso, "mono-etoxilato 4".

#### 11.1.5 Síntesis de mono-propoxilato 5

40 Se cargó un autoclave de 2 l con 280 g de polietilenimina (PEI. 3) y 12 g de agua y a continuación se purgó con nitrógeno. A continuación, el autoclave se calentó a 90 °C. Se añadió una cantidad de 278 g de óxido de propileno en un periodo de 10 horas bajo agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 90 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 551 g de un líquido amarillo altamente viscoso, "mono-propoxilato 5".

### 11.2 Alcoxilaciones

## II.2.1 Síntesis de polietilenimina alcoxilada (A. 1)

Se cargó un autoclave de 2 l con 330 g de mono-etoxilato 1 y 5,6 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso. El agua se eliminó a 20 mbar. A continuación, el autoclave se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó a 120 °C. En 12 horas, se añadieron 780 g de óxido de etileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 1106 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada (A. 1).

## 11.2.2 Síntesis de polietilenimina alcoxilada (A. 2)

Se cargó un autoclave de 2 l con 105 g de mono-etoxilato 1 y 2,0 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso. El agua se eliminó a 20 mbar. A continuación, el autoclave se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó a 120 °C. En 12 horas, se añadieron 998 g de óxido de etileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 1,100 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada (A. 2).

## 11.2.3 Síntesis de polietilenimina alcoxilada (A. 3)

Se cargó un autoclave de 2 l con 152 g de mono-propoxilato 2 y 2,8 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso. El agua se eliminó a 20 mbar. A continuación, el autoclave se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó a 120 °C. En 12 horas, se añadieron 963 g de óxido de propileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas más a 120 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 1,085 g de un líquido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada (A. 3).

## 11.2.4 Síntesis de polietilenimina alcoxilada (A. 4)

Se cargó un autoclave de 2 l con 124 g de mono-etoxilato 1 y 2,7 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso. El agua se eliminó a 20 mbar. A continuación, el autoclave se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó a 120 °C. En 12 horas, se añadieron 530 g de óxido de etileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas más a 120 °C. A continuación, se añadieron 618 g de óxido de propileno con agitación en un periodo de 12 horas y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 1265 g de un líquido amarillo que era polietilenimina alcoxilada (A. 4).

## 11.2.5 Síntesis de polietilenimina alcoxilada (A. 5)

Se cargó un autoclave de 2 l con 76 g de mono-etoxilato 1 y 2,0 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso. El agua se eliminó a 20 mbar. A continuación, el autoclave se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó a 120 °C. En 12 horas, se añadieron 605 g de óxido de etileno bajo agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120 °C. A continuación, se añadieron 565 g de óxido de propileno con agitación en un periodo de 12 horas y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 1244 g de un líquido amarillo que era polietilenimina alcoxilada (A. 5).

## 35 11.2.6 Síntesis de polietilenimina alcoxilada (A. 6)

Se cargó un autoclave de 2 l con 321 g de mono-etoxilato 5 y 5,6 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso. El agua se eliminó a 20 mbar. A continuación, el autoclave se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó a 120 °C. En 12 horas, se añadieron 830 g de óxido de etileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas más a 120 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 1148 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada (A. 6).

## 11.2.7 Síntesis de polietilenimina alcoxilada (A. 7)

Se cargó un autoclave de 2 l con 155 g de mono-etoxilato 5 y 2,6 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso. El agua se eliminó a 20 mbar. A continuación, el autoclave se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó a 120 °C. En 12 horas, se añadieron 1411 g de óxido de etileno bajo agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 1565 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada (A. 7).

## 11.2.8 Síntesis de polietilenimina alcoxilada (A. 8)

Se cargó un autoclave de 2 l con 175 g de mono-propoxilato 6 y 2,9 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en

peso. El agua se eliminó a 20 mbar. A continuación, el autoclave se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó a 120 °C. En 12 horas, se añadieron 1338 g de óxido de propileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 1512 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada (A. 8).

#### 5 11.2.9 Síntesis de polietilenimina alcoxilada (A. 9)

Se cargó un autoclave de 2 l con 290 g de mono-etoxilato 3 y 5,3 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso. El agua se eliminó a 20 mbar. A continuación, el autoclave se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó a 120 °C. En 12 horas, se añadieron 680 g de óxido de etileno bajo agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas adicionales a 120 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 979 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada (A. 9).

#### 11.2.10 Síntesis de polietilenimina alcoxilada (A. 10)

Se cargó un autoclave de 2 l con 185 g de mono-etoxilato 3 y 3,9 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso. El agua se eliminó a 20 mbar. A continuación, el autoclave se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó a 120 °C. En 12 horas, se añadieron 878 g de óxido de etileno con agitación y se dejó reaccionar durante 12 horas más a 120 °C. La mezcla así obtenida se enfrió a 80 °C y los ingredientes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo una cantidad de 1068 g de un sólido marrón claro que era polietilenimina alcoxilada (A. 10).

Tabla 2: Resumen de las propiedades de las polietilenimas alcoxiladas (A. 1) a (A. 10)

Entrada	Amina	OA	moles OA/NH	M <sub>n</sub> (A) [g/mol]
(A. 1)	PEI. 1	OE	6	3300
(A. 2)	PEI. 1	OE	20	12.700
(A. 3)	PEI. 1	OP	12	10.600
(A. 4)	PEI. 1	OE, OP	10, 8	12.400
(A. 5)	PEI. 1	OE, OP	18, 12	20.100
(A. 6)	PEI. 3	OE	7	7700
(A. 7)	PEI. 3	OE	22	24.200
(A. 8)	PEI. 3	OP	16	18.050
(A. 9)	PEI. 2	OE	6	39.200
(A. 10)	PEI. 2	OE	10	58.000

Explicaciones con respecto a la Tabla 2:  
 OA: óxido de alquileo, OE: óxido de etileno, OP: óxido de propileno

### III. Reacciones de entrecruzamiento Procedimiento general para la unión de uretano.

20 Un matraz de cuatro bocas de 1 litro con agitador, termómetro y condensador para destilación se cargó con 200 g de (A) de acuerdo con la Tabla 3 y se calentó a 35 °C. Se añadieron 50 g de acetato de etilo y la cantidad apropiada de componente (C) (ver Tabla 3) con agitación. A continuación se añadió gota a gota una solución al 50 % de toluendiisocianato (TDI) o hexametildiisocianato (HMDI) de acuerdo con la Tabla 3 en 20 minutos (agitación). La temperatura se aumentó a 120 °C en 30 minutos y la mezcla se agitó durante otros 90 minutos mientras se destilaba acetato de etilo. A continuación, se añadieron 100 ml de agua a 90 °C, la mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos y, finalmente, los ingredientes volátiles se eliminaron mediante evaporación rotatoria a 60 °C y 10 mbar.

Tabla 3 Reacciones de reticulación y propiedades de los polímeros de la invención

polímero	(B)	(A)	$\alpha,\omega$ -hidroxi polisiloxano	relación molar (A)/(B)/C	promedio en número de unidades A
(P. 1)	TDI	(A. 1)	1	1/0,7/0,3	3,9
(P. 2)	HMDI	(A. 2)	1	1/0,6/0,3	3,1
(P. 3)	HMDI	(A. 3)	1	1/0,6/0,3	2,9
(P. 4)	TDI	(A. 4)	1	1/0,7/0,3	3,5
(P. 5)	TDI	(A. 4)	2	1/1/0,45	5,1
(P. 6)	TDI	(A. 5)	2	1/0,5/0,25	2,9
(P. 7)	TDI	(A. 5)	2	1/0,8/0,25	4,5
(P. 8)	TDI	(A. 6)	2	1/0,5/0,25	2,9
(P. 9)	TDI	(A. 6)	1	1/1/0,35	4,1
(P. 10)	TDI	(A. 7)	2	1/0,8/0,3	3,0

(continuación)

polímero	(B)	(A)	$\alpha,\omega$ -hidroxi polisiloxano	relación molar (A)/(B)/C	promedio en número de unidades A
(P. 11)	DMT	(A. 8)	1	1/0,5/0,2	2,4
(P. 12)	DMT	(A. 9)	1	1/0,6/0,25	3,1
(P. 13)	DMT	(A. 10)	1	1/0,5/0,25	2,8
$\alpha,\omega$ -dihidroxi polisiloxano 1: $M_n$ 2500 g/mol, viscosidad dinámica $\eta$ a 25 °C: 500 mPa · s					
$\alpha,\omega$ -dihidroxi polisiloxano 2: $M_n$ 5000 g/mol, viscosidad dinámica $\eta$ a 25 °C: 2500 mPa · s					

#### IV. Ejemplos de aplicación

IV.1 Recurtido de cuero, uso en el recurtido de cuero (producción de cuero superior)

5 Los datos en % en peso se basan en cada caso en el peso rebajado, a menos que se indique lo contrario.

Se rebajaron dos cueros azules húmedos de ganado, incluidos los flancos (de Packer, EE. UU.), a un espesor de 1,7 a 1,9 mm y se cortaron en siete tiras de aproximadamente 700 g cada una. Se añadió el 1,5 % en peso de formiato de sodio y 0,5 % en peso de  $\text{NaHCO}_3$  y el 1 % en peso de un condensado de ácido naftalenosulfónico/formaldehído, preparado de acuerdo con el ejemplo titulado "Dispersante 1" de la patente de EE.UU. 5.186.846, a las tiras en un tambor (50 l) y con una cantidad de licor del 200 % en peso con un intervalo de 10 minutos. Después de 70 minutos, se descargó el licor. Las tiras se distribuyeron a continuación en 7 tambores separados para el tratamiento en tambor.

15 Posteriormente, como se indica en la Tabla 4, se añadieron el 100 % de agua, el 2 % en peso de una solución acuosa del 40 % en peso de sólidos de ácido poliacrílico,  $M_n$  70.000 g/mol, pH: 5,5 y el 4 % en peso de polímero de la invención de acuerdo con la Tabla 4, y las mezclas se trataron en tambor durante 30 minutos. A continuación, se dosificaron un 2 % en peso de agente de curtido con sulfona procedente de la patente EP-B 0 459 168, ejemplo K1, y el 3 % en peso de cada uno de un agente de curtido vegetal Mimosa® y el 2 % en peso, cada uno de una solución acuosa de colorantes de 40 % en peso (contenido de sólidos), cuyos sólidos tenían la siguiente composición, en los tambores 1 a 7 de 25 a 35 °C:

20 70 partes en peso de tinte de la patente EP-B 0 970 148, ejemplo 2.18,  
30 partes en peso de Acid Brown 75 (complejo de hierro), Índice de color 1.7.16,

y el tratamiento en tambor se efectuó durante 30 minutos.

25 A continuación se efectuó la acidificación con ácido fórmico a un pH de 3,9 a 4,1 en varias etapas. Después de 20 minutos adicionales de tratamiento en tambor, los cueros se lavaron con el 200 % en peso de agua. Finalmente, se dosificó el 3 % en peso de un agente engrasante, que se preparó como se describe en IV.2, en el 100 % de agua a 50 °C. Después de un tiempo de tratamiento en tambor de 45 minutos, se efectuó una acidificación a pH 3,7 con el 1 % en peso de ácido fórmico. Los cueros lavados así obtenidos se secaron y se apilaron.

Los cueros (L. 1) a (L. 12) tenían un excelente cuerpo, suavidad y tacto en combinación con una excelente penetración de las fibras en el tinte.

30 Tabla 2: Características de rendimiento de los cueros L. 1 a L. 12 y los cueros comparativos C-(L. 6) y C-(L. 7)

Cuero	Copolímero	Cuerpo	Suavidad	Firmeza de flor	Doble/flanco del cuerpo	Penetración de tinte	Nivelación del teñido
(L. 1)	(P. 1)	1	2	1	1,5	1	2
(L. 2)	(P. 2)	1,5	1,5	2	2,5	1,5	1
(L. 5)	(P. 5)	2	1,5	1	1,5	1,5	1
(L. 9)	(P. 9)	1,5	2	2	2	2	1,5
(L. 12)	(P. 12)	1	2	1	1	2	2
C-(L. 6)	Ninguno	3	3,5	2,5	3	3	3,5
C-(L. 7)	(A. 2)	2,5	2,5	2	3	2,5	2,5

Observaciones:

La evaluación del cuerpo, la firmeza de flor, la suavidad, la penetración y la nivelación del teñido se realizó de

acuerdo con un sistema de clasificación de 1 (muy bueno) a 5 (pobre).

#### IV.2 Fabricación de un agente engrasante

Los siguientes se mezclaron en un hervidor 2 l:

- 5      230 g de un poliisobuteno que tiene  $M_n = 1000$  g/mol y  $M_w = 1800$  g/mol  
 30 g de n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>25</sub>-OH  
 5 g de n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>80</sub>-OH  
 40 g de ácido oleico  
 230 g de trioleína oxidada sulfatada

- 10      La mezcla se calentó a 60 °C con agitación, y se añadieron 470 g de agua y 10 g de n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>-OH. La emulsión resultante se pasó a continuación a través de un homogeneizador de huecos. Se obtuvo una emulsión estable finamente dividida.

#### V. Tratamiento de textiles con copolímeros de la invención

Las partes se refieren a partes en peso, a menos que se indique lo contrario.

- 15      Todos los polímeros de la invención se autodispersaron en agua. No se usó tensioactivo adicional para dispersar polímeros de la invención en agua.

Los textiles se probaron de acuerdo con el método ASTM D-1776-79, algodón natural. Como tejidos de prueba, se utilizaron toallas de felpa no tratadas de Move Frottana Textil GmbH & Co. KG, D-02779 Großschönau. Se aplicaron el 0,5 % en peso o el 1,0 % en peso, ver Tabla 5, de polímero de la invención a una toalla de felpa por acolchado, seguido de secado durante 3 horas a una temperatura de 40 a 50 °C.

- 20      A efectos comparativos, una silicona aminofuncional según la patente de EE.UU. 4.247.592, Ejemplo 1, se emulsionó con 3,6 partes de n-alkil-C<sub>15</sub>-(OE)<sub>15</sub> y 2,4 partes n-alkil-C<sub>15</sub>-(OE)<sub>3</sub> y 12 partes de agua para formar una premezcla. La premezcla se puso en el alimentador y se pasó a través de un homogeneizador tipo 15M de Manton-Grauln Mfg. Co., Inc. (Evert, Mass.) a 210 bar. Se añadieron lentamente 48 partes adicionales de agua al alimentador homogeneizador, y la mezcla resultante se pasó dos veces a través del homogeneizador a 210 bar.  
 25      La emulsión contenía 40 partes de aminopolisiloxano en 60 partes de agua. Para las especies de la invención no es necesaria la preparación de una preemulsión.

Las evaluaciones a mano de la suavidad y/o de tipo amina se realizaron mediante un panel de mano. Para la evaluación de suavidad, los textiles se clasificaron utilizando una escala de 1 a 10, en la que 1 era el más suave y 10 era el valor más duro.

- 30      Tabla 5 Polímeros de la invención en tratamiento textil

Textil	Polímero	Suavidad al 0,5 %	Suavidad al 1,0 %	Tacto al 1,0 %	Auto dispersante sí/no	Captación de agua [s]
T. 1	(P. 1)	4	3	sedoso	Sí	8
T. 2	(P. 2)	2,5	1,5	sedoso	Sí	6
T. 4	(P. 4)	3	2,5	sedoso	Sí	9
T. 5	(P. 5)	4	3	sedoso	Sí	7
T. 6	(P. 6)	4	3	sedoso	Sí	7
T. 8	(P. 8)	4	3	sedoso	Sí	8
T. 9	(P. 9)	3,5	3	sedoso	Sí	8
T. 10	(P. 10)	4	3	sedoso	Sí	8
T. 11	(P. 11)	3	2,5	resbaladizo	Sí	11
T. 12	(P. 12)	3	2,5	resbaladizo	Sí	12
CT. 13	(A. 2)	7	7	áspero	No	10
CT. 14	EE.UU. 4.247.596	5,5	4,5	resbaladizo	No	17
CT. 15	ninguna	8	8	áspero	-	8

EE.UU. 4.247.596: se refiere al polímero de la patente EE.UU. 4.247.592, Ej. 1.

## REIVINDICACIONES

1. Polímero que lleva los siguientes elementos estructurales por molécula:
- 5 (A) un promedio de al menos dos unidades de (poli)alquilenimina alcoxilada, dicho alquileno que se selecciona entre alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y dicha alcoxilación que se selecciona entre etoxilación, propoxilación, butoxilación y combinaciones de al menos dos de las anteriores,  
 (B) al menos una unidad de polisiloxano, y  
 (C) al menos un enlace que conecta al menos dos unidades de (poli)alquilenimina alcoxilada (A) diferentes que llevan al menos una unidad de polisiloxano (B), cada enlace (C) que se selecciona entre espaciadores orgánicos con un intervalo de 4 a 30 átomos de carbono.
- 10 2. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha (poli)alquilenimina alcoxilada (A) se selecciona entre polietilenimina poli-etoxilada, polipropilenimina etoxilada, polihexanaminas etoxiladas, polietilenimina etoxilada y propoxilada, polipropilenimina etoxilada y propoxilada, y  $\alpha,\omega$ -hexandiaminas etoxiladas y poli-propoxiladas.
3. Polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un peso molecular promedio  $M_w$  en el intervalo de 2500 a 1.500.000 g/mol.
- 15 4. Polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el enlace (C) que se selecciona entre un espaciador de diéster y un espaciador de diuretano.
5. Polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polidispersidad Q de la (poli)alquilenimina polialcoxilada (A) está en el intervalo de 2 a 15.
- 20 6. Polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el enlace (C) se selecciona entre un enlace diéster del ácido tereftálico, un enlace diéster del ácido isoftálico, un enlace diéster del ácido adípico, un enlace diéster del ácido ciclohexandicarboxílico, y un enlace diuretano basado en toluilen diisocianato, hexameten diisocianato y (4,4'-diisocianatofenil) metileno.
- 25 7. Polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha unidad de polisiloxano (B) contiene al menos 10 unidades O-Si(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)-, siendo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> diferentes o idénticos y seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, fenilo, bencilo y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>.
8. Polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene un promedio en el intervalo de 3 a 15 unidades de (poli)alquilenimina alcoxilada (A) por molécula.
9. Proceso para fabricar un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho proceso las etapas de
- 30 (a) proporcionar una (poli)alquilenimina alcoxilada (A),  
 (b) hacer reaccionar dicha (poli)alquilenimina alcoxilada (A) con al menos un  $\alpha,\omega$ -dihidroxi-polisiloxano, y  
 (c) hacer reaccionar el producto de acuerdo con la etapa (b) con al menos un compuesto que lleva al menos dos grupos funcionales por molécula que son reactivos hacia grupos alcohol.
- 35 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho compuesto que lleva al menos dos grupos funcionales por molécula se selecciona entre éster dimetílico del ácido tereftálico, éster dietílico del ácido tereftálico, éster dimetílico del ácido isoftálico, éster dietílico del ácido isoftálico, éster dietílico del ácido ciclohexandicarboxílico, éster dietílico del ácido ciclohexandicarboxílico, toluilen diisocianato, hexameten diisocianato y 4,4'-metilenbis (fenil isocianato).
- 40 11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que la etapa (c) se realiza en presencia de un catalizador.
12. Uso de un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de cuero o textil.
13. Uso de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como revestimiento para hormigón o ladrillos.