

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 756**

51 Int. Cl.:

**C08G 73/02** (2006.01)

**C08L 79/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2008 PCT/EP2008/065112**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2009 WO09060059**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2008 E 08848374 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2209837**

54 Título: **Polialquileniminas alcoxiladas anfífilas solubles en agua que tienen un bloque de óxido de polietileno interno y un bloque de óxido de polipropileno externo**

30 Prioridad:

**09.11.2007 EP 07120395**

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

**06.05.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MISSKE, ANDREA;  
EBERT, SOPHIA;  
FRENZEL, STEFAN;  
BOECKH, DIETER;  
HUELSKOETTER, FRANK y  
DANZIGER, JAMES**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 758 756 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

Polialquileniminias alcoxiladas anfífilas solubles en agua que tienen un bloque de óxido de polietileno interno y un bloque de óxido de polipropileno externo

5 La presente invención se refiere a polialquileniminias alcoxiladas anfífilas solubles en agua que tienen un bloque de óxido de polietileno interno que comprende de 20 a 50 unidades de óxido de polietileno y un bloque de óxido de polipropileno externo que comprende de 10 a 50 unidades de óxido de polietileno y especialmente a tales polialquileniminias alcoxiladas en las que la relación de unidades de óxido de polietileno y las unidades de óxido de polipropileno está relacionada proporcionalmente con la raíz cuadrada del número de unidades de polialquileniminias presentes en la estructura.

10 La invención se refiere además al uso de estas mono o polialquileniminias alcoxiladas como un aditivo promotor del desprendimiento de la suciedad, a detergentes para la ropa y composiciones de limpieza y a detergentes para la ropa y composiciones de limpieza que comprenden estas mono o polialquileniminias alcoxiladas.

15 Además de los tensioactivos, los polímeros también se usan como aditivos promotores del desprendimiento de la suciedad para detergentes para la ropa y composiciones de limpieza. Los polímeros conocidos son muy adecuados, por ejemplo, como dispersantes de pigmentos de suciedad tal como minerales arcillosos u hollín, y como aditivos que evitan la readherencia de la suciedad ya desprendida. Sin embargo, tales dispersantes son, especialmente a bajas temperaturas, sustancialmente ineficaces en la eliminación de la suciedad de grasa de las superficies.

20 El documento WO-A-99/67352 describe dispersantes para la suciedad hidrófoba que son compatibles con blanqueadores peroxídicos, que es sabido que evitan la redeposición de la suciedad de grasa desprendida en el transcurso del lavado sobre el tejido limpio y se basan en polietileniminias alcoxiladas que tienen un bloque de óxido de polipropileno interno y un bloque de óxido de polietileno externo que es claramente más grande.

25 El documento US-A-5 565 145 recomienda, como dispersantes para la suciedad de partículas no polares, polietileniminias alcoxiladas sin carga que pueden contener hasta 4 unidades de óxido de propileno por grupo NH activo unidas directamente al átomo de nitrógeno. Sin embargo, se prefieren y demuestran a modo de ejemplo las polietileniminias que están exclusivamente etoxiladas o como máximo propoxiladas de forma incipiente, es decir, con una cantidad no mayor que 1 mol de óxido de propileno por grupo NH.

Estas polietileniminias alcoxiladas también son buenos dispersantes para pigmentos de suciedad hidrófilos, pero no muestran un resultado de lavado satisfactorio en el caso de manchas de grasa. Las polietileniminias que tienen un bloque de óxido de polietileno interno y un bloque de óxido de polipropileno externo aún se han de usar en los detergentes para la ropa o composiciones de limpieza.

30 El documento US-A-4 076 497 desvela el uso de polietileniminias inicialmente etoxiladas y después propoxiladas que se han hecho reaccionar en total con 30 moles de óxido de alquileo, que incluyen al menos 15 moles de óxido de propileno, por mol de grupo NH activo como auxiliares para el teñido de fibras de poliéster y celulosa con colorantes de dispersión. Sin embargo, las cadenas alquilenoxi de las polialquileniminias de la invención contienen como máximo 12 unidades de propilenoxi.

35 El documento DE-A-22 27 546 describe, así como las polietileniminias que tienen la secuencia inversa de óxido de alquileo, también las polietileniminias que se han etoxilado inicialmente y después propoxilado como agentes de ruptura para emulsiones de aceite crudo. Sin embargo, en comparación con las polialquileniminias de la invención, estas polietileniminias tienen un grado total de alcoxilación demasiado alto de al menos 105 moles de óxido de alquileo por mol de grupo NH alcoxilable y una relación molar demasiado alta de óxido de propileno y óxido de etileno de 1,9 a 4:1 (o, por el contrario, una relación molar demasiado pequeña de óxido de etileno y óxido de propileno de 0,53 a 0,25).

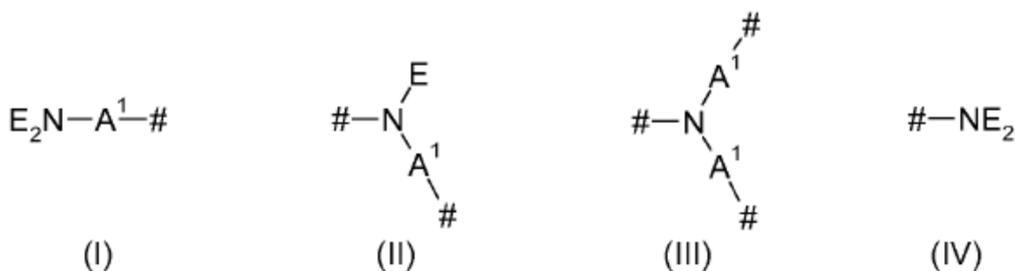
40 El documento JP-A-2003-020585 describe el uso de polietileniminias alcoxiladas en los procedimientos de destintado. Así como las polietileniminias que están preferentemente etoxiladas de manera exclusiva o también inicialmente etoxiladas y después alcoxiladas aleatoriamente con una mezcla de óxido de etileno/óxido de propileno, también se desvela un producto que se basa en una polietilenimina de peso molecular promedio Mw 600 y que se ha hecho reaccionar inicialmente con 100 mol de óxido de etileno y después con 100 mol de óxido de propileno por mol de grupo NH alcoxilable y, por lo tanto, también con una cantidad mucho mayor de óxido de alquileo que en el caso de las polietileniminias de la invención.

45 El documento EP-A-359 034 desvela auxiliares para la preparación y estabilización de dispersiones de pigmentos no acuosos que se basan en al menos dos polietileniminias que comprenden bloques de óxido de polialquileo. Cuando se usan polietileniminias que tienen un bloque externo de un óxido de alquileo superior, siempre son compuestos inicialmente etoxilados y después butoxilados, algunos de los cuales contienen un pequeño bloque de óxido de polipropileno intermedio. Las polietileniminias que tienen un bloque de óxido de polietileno interno y un bloque de óxido de polipropileno externo siempre se hacen reaccionar adicionalmente con al menos un mol por mol de grupo NH activo de un óxido de  $\alpha$ -olefina.

5 Los documentos WO 2006108856, WO 2006108857 y US 2006234895 desvelan polietileniminas alcoxiladas que proporcionan una mejor eliminación de la suciedad hidrófoba en el lavado de ropa. Las polietileniminas alcoxiladas tienen cadenas de polialcoxi de una longitud de cadena total especificada en combinación con bloques de óxido de etileno y óxido de propileno de disposición y tamaños definidos. Aunque estos polímeros proporcionan propiedades beneficiosas para la limpieza de suciedad hidrófoba y el mantenimiento de la blancura, aún existe una necesidad de mejora.

10 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos polímeros que tengan propiedades beneficiosas para el uso como aditivos para detergentes para la ropa, para la limpieza de suciedad hidrófoba e hidrófila y el mantenimiento de la blancura. Esos nuevos polímeros deben ser adecuados para composiciones de limpieza para eliminar la suciedad de grasa y la suciedad hidrófila de tejidos y superficies duras y para evitar que la suciedad suspendida y emulsionada se vuelva a depositar en los tejidos o superficies duras. Los nuevos polímeros deben mostrar sinergia con las proteasas para eliminar las manchas sensibles a la proteasa como el pasto. En particular, los polímeros también deben exhibir una buena acción de desprendimiento de la suciedad de grasa y de antirredeposición de la suciedad incluso a bajas temperaturas de lavado.

15 Por consiguiente, se han descubierto mezclas de polialquileniminas alcoxiladas anfífilas solubles en agua que comprenden unidades de repetición en forma condensada de las fórmulas (I), (II), (III) y (IV)



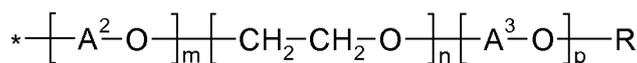
en las que

# en cada caso indica un enlace entre un átomo de nitrógeno y la posición de unión libre de un grupo A<sup>1</sup> de dos unidades de repetición adyacentes de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV); y

20 en las que las variables en cada caso se definen de la siguiente manera:

A<sup>1</sup> se selecciona de modo independiente de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;

E se selecciona de modo independiente de unidades alquilenoxi de la fórmula (V)



(V)

25 en la que

\* en cada caso indica el enlace al átomo de nitrógeno de la unidad de repetición de la fórmula (I), (II) o (IV);

A<sup>2</sup> en cada caso se selecciona de modo independiente de 1,2-propileno, 1,2-butileno y 1,2-isobutileno;

A<sup>3</sup> es 1,2-propileno;

R en cada caso se selecciona de modo independiente de hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

30 m tiene un valor promedio en el intervalo de 0 a 2;

n tiene un valor promedio en el intervalo de 20 a 50; y

p es un número racional de 10 a 50;

35 las polialquileniminas alcoxiladas individuales que consisten en 1 unidad de repetición de la fórmula (I), x unidades de repetición de la fórmula (II), y unidades de repetición de fórmula (III) e y+1 unidades de repetición de la fórmula (IV), en las que

x e y en cada caso tienen un valor en el intervalo de 0 a 150; y

el peso molecular promedio  $M_w$  de la estructura de polialquilenimina en cada caso tiene un valor en el intervalo de 60 a 10000 g/mol;

y mezclas de sus productos de cuaternización.

5 Las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la presente invención se obtienen generalmente como una mezcla de diferentes polialquileniminas alcoxiladas individuales. Por lo tanto, a menos que se indique lo contrario, los valores, intervalos y relaciones dados en la memoria descriptiva para m, n, p, x, y el peso molecular ( $M_w$ ) se refieren a los valores promedio en número de las polialquileniminas alcoxiladas individuales presentes en la mezcla obtenida.

10 Debido a su anfifilicidad, las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la invención tienen una relación equilibrada de elementos estructurales hidrófobos e hidrófilos y, por un lado, son suficientemente hidrófobas como para absorber una suciedad de grasa y eliminarla junto con los tensioactivos y los componentes de lavado restantes de los detergentes para la ropa y las composiciones de limpieza, y, por otro lado, son suficientemente hidrófilas para mantener la suciedad de grasa desprendida en el líquido de lavado y limpieza y evitar que se vuelva a depositar en la superficie.

15 Una característica esencial de las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la presente invención en comparación con las polialquileniminas alcoxiladas descritas previamente es que cuentan con cadenas laterales extendidas, es decir, que tienen cadenas de polialcoxi anfílicas significativamente más largas y tamaños de bloques individuales generalmente más grandes de los bloques de óxido de polietileno hidrófilos y los bloques de óxido de polipropileno hidrófobos. Estas cadenas laterales más largas permiten una mejor estabilización de la suciedad en el líquido de lavado o limpieza. Por lo tanto, se evita la redeposición de la suciedad en los productos limpios. Otra ventaja importante de las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la invención es su mejor perfil de color y aroma. Aunque las polialquileniminas alcoxiladas con cadenas laterales más cortas son generalmente de color oscuro y tienen un aroma característico, se ha descubierto que las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la invención tienen niveles mucho más bajos de ambos.

20 Estos efectos se obtienen cuando las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la presente invención tienen un bloque de óxido de polietileno interno y un bloque de óxido de polipropileno externo, cuyo grado de etoxilación y grado de propoxilación no están por encima o por debajo de los valores límite específicos. Se ha descubierto que las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la presente invención que tienen un valor mínimo para la relación de bloques de polietileno y bloques de polipropileno (n/p) de 0,6 y preferentemente de 0,8 y un valor máximo para esta relación (n/p) relacionado con la estructura de polialquileno de acuerdo con una relación descubierta empíricamente de  $1,5(x+2y+1)^{1/2}$  y preferentemente  $1,2(x+2y+1)^{1/2}$  tienen propiedades especialmente beneficiosas.

30 Las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la presente invención tienen una estructura que consiste en átomos de nitrógeno de amina primaria, secundaria y terciaria que están unidos entre sí por radicales alquilenos A y que están dispuestos aleatoriamente.

35 Los restos de amino primarios que empiezan o terminan la cadena principal y las cadenas laterales de la estructura de polialquilenimina y cuyos átomos de hidrógeno restantes se reemplazan posteriormente con unidades alquilenoxi se denominan unidades de repetición de las fórmulas (I) o (IV), respectivamente.

Los restos de amino secundarios cuyo átomo de hidrógeno restante se reemplaza posteriormente con unidades alquilenoxi se denominan unidades de repetición de la fórmula (II).

Los restos de amino terciarios que ramifican la cadena principal y las cadenas laterales se denominan unidades de repetición de la fórmula (III).

40 Debido a que se puede producir ciclación en la formación de la estructura de polialquilenimina, también es posible que estén presentes restos de amino cíclicos en pequeña medida en la estructura. Tales polialquileniminas que contienen restos de amino cíclicos, obviamente, están alcoxiladas de la misma manera que las que consisten en los restos de amino primarios y secundarios no cíclicos.

45 La estructura de polialquilenimina que consiste en los átomos de nitrógeno y los grupos  $A^1$  tiene un peso molecular promedio  $M_w$  de 60 a 10000 g/mol, preferentemente de 100 a 8000 g/mol y más preferentemente de 500 a 6000 g/mol.

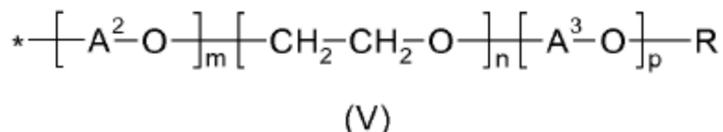
La suma  $(x+2y+1)$  corresponde al número total de unidades de alquilenimina presentes en una estructura de polialquilenimina individual y, por lo tanto, está directamente relacionada con el peso molecular de la estructura de polialquilenimina. Sin embargo, los valores dados en la memoria descriptiva se refieren al promedio en número de todas las polialquileniminas presentes en la mezcla.

50 La suma  $(x+2y+2)$  corresponde al número total de grupos amino presentes en una estructura de polialquilenimina individual.

Las radicales  $A^1$  que conectan los átomos de nitrógeno del grupo amino pueden ser radicales alquilenos  $C_2-C_6$  lineales o

ramificados idénticos o diferentes, tal como 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-isobutileno, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol o hexametileno. Un alquileo ramificado preferido es 1,2-propileno. Los alquileos lineales preferidos son etileno y hexametileno. El alquileo más preferido es 1,2-etileno.

5 Los átomos de hidrógeno de los grupos amino primarios y secundarios de la estructura de polialquilenimina se reemplazan con las unidades de alquilenoxi de la fórmula (V).



En esta fórmula, las variables preferentemente tienen uno de los significados dados a continuación:

$\text{A}^2$  en cada caso se selecciona de 1,2-propileno, 1,2-butileno y 1,2-isobutileno;

preferentemente  $\text{A}^2$  es 1,2-propileno;

10  $\text{A}^3$  es 1,2-propileno;

R en cada caso se selecciona de hidrógeno y alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc-butilo; preferentemente R es hidrógeno;

El índice m en cada caso tiene un valor de 0 a 2; preferentemente m es 0 o aproximadamente 1;

más preferentemente m es 0;

15 El índice n tiene un valor promedio en el intervalo en el que n es un número racional de 24 a 50, preferentemente en el intervalo de 24 a 40 y más preferentemente en el intervalo de 24 a 30;

El índice p tiene un valor promedio en el intervalo en el que n es un número racional de 10 a 50, preferentemente en el intervalo de 11 a 40 y más preferentemente en el intervalo de 12 a 30.

20 Las unidades alquilenoxi de la fórmula (V) se pueden concebir como una secuencia no aleatoria de bloques de alcoxilato, es decir,  $-\text{[A}^2\text{-O]}_m-$  se añade lo más cerca del átomo de nitrógeno de las unidades de repetición de las fórmulas (I), (II) o (III), el  $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$  se añade en segundo lugar y el  $-\text{[A}^3\text{-O]}_p-$  se añade en tercer lugar. Esta orientación proporciona a la polialquilenimina alcoxilada un bloque de óxido de polietileno interno y un bloque de óxido de polipropileno externo.

La parte sustancial de estas unidades de alquilenoxi de la fórmula (V) está formada por las unidades de etilenoxi  $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$  y las unidades de propilenoxi  $-\text{[A}^3\text{-O]}_p-$ .

25 Las unidades de alquilenoxi también pueden tener adicionalmente una pequeña proporción de unidades de propilenoxi o butilenoxi  $-\text{[A}^2\text{-O]}_m-$ , es decir, la estructura de polialquilenimina saturada con átomos de hidrógeno puede hacerse reaccionar inicialmente con pequeñas cantidades de hasta 2 moles, especialmente de 0,5 a 1,5 moles, en particular de 0,8 a 1,2 moles, de óxido de propileno u óxido de butileno por mol de restos NH presentes, es decir, alcoxilados de forma incipiente.

30 Esta modificación inicial de la estructura de polialquilenimina permite, si es necesario, reducir la viscosidad de la mezcla de reacción en la alcoxilación. Sin embargo, la modificación generalmente no influye las propiedades de rendimiento de la polialquilenimina alcoxilada y, por lo tanto, no constituye una medición preferida.

Las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la presente invención también pueden estar cuaternizadas. Un grado adecuado de cuaternización es de hasta 50%, en particular de 5 a 40%. La cuaternización se efectúa preferentemente mediante la introducción de grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  y se puede llevar a cabo de una manera habitual mediante la reacción con los correspondientes haluros de alquilo y sulfatos de dialquilo.

35 La cuaternización puede ser ventajosa para ajustar las polialquileniminas alcoxiladas a la composición particular del detergente para la ropa y la composición de limpieza en la que se han de usar, y para lograr una mejor compatibilidad y/o estabilidad de fase de la formulación. Las polialquileniminas alcoxiladas preferentemente no están cuaternizadas.

40 Las polialquileniminas alcoxiladas de la invención se pueden preparar de una manera conocida.

Un procedimiento preferido consiste en llevar a cabo inicialmente solo una alcoxilación incipiente de la polialquilenimina en una primera etapa.

En esta etapa, la polialquilenimina se hace reaccionar solo con una porción de la cantidad total de óxido de etileno usada,

que corresponde a aproximadamente 1 mol de óxido de etileno por mol de resto NH o, cuando la polialquilenimina se ha de modificar inicialmente con hasta 2 moles de óxido de propileno u óxido de butileno por mol de resto NH, en este caso también inicialmente solo con hasta 1 mol de dicho óxido de alquileno.

5 Esta reacción se lleva a cabo generalmente en ausencia de un catalizador en una solución acuosa a una temperatura de reacción de 70 a 200 °C y preferentemente de 80 a 160 °C.

Esta reacción puede verse afectada a una presión de hasta 1 MPa y, en particular, hasta 0,8 MPa.

En una segunda etapa, la alcoxilación adicional después se efectúa por reacción posterior i) con la cantidad restante de óxido de etileno o, en el caso de una modificación con óxido de alquileno superior en la primera etapa, con la totalidad del óxido de etileno y ii) con óxido de propileno.

10 La alcoxilación adicional se lleva a cabo típicamente en presencia de un catalizador básico. Los ejemplos de catalizadores adecuados son los hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, alcóxidos de metales alcalinos, en particular alcóxidos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de sodio y potasio, tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio y terc-butóxido de potasio, hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos, tal como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos, tal como carbonato de sodio y carbonato de potasio. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinos y los alcóxidos de metales alcalinos, con particular preferencia a hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. Las cantidades de uso típicas para la base son de 0,05 a 10% en peso, en particular de 0,5 a 2% en peso, en base a la cantidad total de polialquilenimina y óxido de alquileno.

15 La alcoxilación adicional se puede llevar a cabo en la sustancia (variante a)) o en un disolvente orgánico (variante b)). Las condiciones del procedimiento especificadas a continuación se pueden usar tanto para la etoxilación como para la propoxilación posterior.

20 En la variante a), la solución acuosa de la polialquilenimina alcoxilada de forma incipiente obtenida en la primera etapa, después de la adición del catalizador, se deshidrata inicialmente. Esto se puede realizar de una manera simple mediante el calentamiento de 80 a 150 °C y la destilación del agua a una presión reducida de 0,001 a 0,05 MPa.

25 La reacción posterior con el óxido de alquileno se efectúa típicamente a una temperatura de reacción de 70 a 200 °C y preferentemente de 100 a 180 °C.

La reacción posterior con el óxido de alquileno se efectúa típicamente a una presión de hasta 1 MPa y en particular hasta 0,8 MPa.

El tiempo de reacción de la reacción posterior con el óxido de alquileno es generalmente de aproximadamente 0,5 a 4 h.

30 Los disolventes orgánicos adecuados para la variante b) son en particular disolventes orgánicos apróticos no polares y polares. Los ejemplos de disolventes apróticos no polares particularmente adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos tal como hexano, ciclohexano, tolueno y xileno. Los ejemplos de disolventes apróticos polares particularmente adecuados son éteres, en particular éteres cíclicos tal como tetrahydrofurano y dioxano, N,N-dialquilamidas tal como dimetilformamida y dimetilacetamida, y N-alquillactamas tal como N-metilpirrolidona. Obviamente, también es posible usar mezclas de estos disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos preferidos son xileno y tolueno.

35 En la variante b), la solución obtenida en la primera etapa, después de la adición de catalizador y disolvente, se deshidrata inicialmente, lo que se realiza ventajosamente mediante la separación del agua a una temperatura de 120 a 180 °C, preferentemente soportada por una corriente suave de nitrógeno. La reacción posterior con el óxido de alquileno se puede efectuar como en la variante a).

40 En la variante a), la polialquilenimina alcoxilada se obtiene directamente en la sustancia y se puede convertir, si se desea, en una solución acuosa. En la variante b), el disolvente orgánico típicamente se elimina y se reemplaza con agua. Obviamente, los productos también se pueden aislar en la sustancia.

Las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la presente invención, como una solución 1% en peso en agua destilada, tienen un punto de turbidez generalmente ≤ 70 °C, preferentemente ≤ 65 °C. El punto de turbidez está más preferentemente en el intervalo de 25 a 55 °C.

45 Las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la presente invención son excepcionalmente adecuadas como un aditivo promotor del desprendimiento de la suciedad para detergentes para la ropa y composiciones de limpieza. Exhiben un alto poder de disolución, especialmente en el caso de la suciedad de grasa. Es particularmente ventajoso que muestren el poder de desprendimiento de la suciedad incluso a bajas temperaturas de lavado.

50 Las polialquileniminas alcoxiladas de acuerdo con la presente invención se pueden añadir a los detergentes para la ropa y composiciones de limpieza en cantidades generalmente de 0,05 a 10% en peso, preferentemente de 0,1 a 5% en peso y más preferentemente de 0,25 a 2,5% en peso, en base a la composición total particular.

Además, los detergentes para la ropa y las composiciones de limpieza generalmente comprenden tensioactivos y, si es adecuado, polímeros adicionales como sustancias de lavado, mejoradores y otros ingredientes habituales, por ejemplo, coadyuvantes, agentes complejantes, blanqueadores, estandarizadores, inhibidores del agrisado, inhibidores de la transferencia de colorantes, enzimas y perfumes.

## 5 Ejemplos

I. Preparación de derivados de polialquilenimina alcoxilada de la invención

### Ejemplo 1: PEI 1600+24EO/NH+16PO/NH

a) PEI 600+1 EO/NH

10 En un autoclave de 3,5 L, una polietilenimina (1184,0 g, aprox. Mw promedio = 600 g/mol) y agua (205,0 g) se calentaron a 80 °C. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa. Después de aumentar la temperatura a 120 °C se añadió óxido de etileno (908,7 g) en porciones. La presión se elevó a 0,7 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se extrajo con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 70 °C. Este procedimiento produjo 2305 g de una solución acuosa 91% en peso de polietilenimina alcoxilada por 1 mol de óxido de etileno por mol de enlace NH como un líquido viscoso amarillo. Título de amina: 11,22 mmol/g; pH (de solución acuosa 1% en peso): 11,06.

b) PEI 600+24EO/NH

20 En un autoclave de 2 L, la solución acuosa obtenida en el ejemplo 1.a) (108,6 g) y una solución acuosa de hidróxido de potasio (50% en peso, 2,9 g) se calentaron a 80 °C. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa. Se eliminó el agua de la mezcla de reacción a 120 °C y a una presión de 0,001 MPa durante 2 h. Después de lavar el autoclave con nitrógeno, la temperatura aumentó a 145 °C y se añadió óxido de etileno (1329,9 g) en porciones. La presión se elevó hasta 0,5 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 3 h a 120 °C. La mezcla de reacción se extrajo con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 70 °C. Este procedimiento produjo 1428 g de polietilenimina alcoxilada por 24 moles de óxido de etileno por mol de enlace NH como un líquido viscoso amarillo-marrón. Título de amina: 0,82 mmol/g; pH (de solución acuosa 1% en peso): 10,6.

25 c) PEI 600+24EO/NH+16PO/NH

30 En un autoclave de 2 L, 460,9 g de la polietilenimina alcoxilada obtenida en el ejemplo 1.b) se calentaron a 80 °C y se purgaron tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa. Después de aumentar la temperatura a 140 °C, se añadió óxido de propileno en porciones (389,1 g) La presión se elevó hasta 0,5 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h a 140 °C. La mezcla de reacción se extrajo con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 70 °C. Este procedimiento produjo 838 g de una polietilenimina que contenía 24 moles de óxido de etileno y 16 moles de óxido de propileno por mol de enlace NH como un líquido viscoso amarillo. Título de amina: 0,59 mmol/g; pH de una solución acuosa 1% en peso: 9,7; Número de color de yodo del compuesto puro: 7,9.

### Ejemplo 2: PEI 600+24EO/NH+24PO/NH

a) PEI 600+24EO/NH+24PO/NH

35 En un autoclave de 2 L, la polietilenimina alcoxilada obtenida en el ejemplo 1.b) (341,3 g) se calentó a 80 °C. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 5 bares. Después de aumentar la temperatura a 140 °C se añadió en porciones de óxido de propileno (425,5 g). La presión se elevó hasta 6 bares. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h a 140 °C. La mezcla de reacción se extrajo con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. Este procedimiento produjo 780 g de una polietilenimina alcoxilada con 24 moles de óxido de etileno y 24 moles de óxido de propileno por mol de enlaces NH como un líquido viscoso amarillo. Título de amina: 0,36 mmol/g; pH (solución acuosa 1% en peso): 9,1; Número de color de yodo (compuesto puro, 40 °C): 7,3.

### Ejemplo 3: DETA+24EO/NH+24PO/NH 15

a) DETA+1 EO/NH

45 En un autoclave de 2 L, dietilentriamina (381,8 g) y agua (19,1 g) se calentaron a 70 °C. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa. Después de que la temperatura se aumentó a 90 °C se añadió óxido de etileno (814 g) en porciones. La presión se elevó hasta 0,3 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 90 °C. La mezcla de reacción se extrajo con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 70 °C. Este procedimiento produjo 1180 g de dietilentriamina alcoxilada con 1 mol de óxido de etileno por mol de enlaces NH como un líquido viscoso amarillo.

50 b) DETA+24EO/NH

5 En un autoclave de 2 L, la dietilentriamina alcoxilada con 1 mol de óxido de etileno por mol de enlace NH obtenida en el ejemplo 3.a) (79,7 g) y una solución acuosa de hidróxido de potasio (50% en peso, 2,9 g) se calentaron a 80 °C. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa. Se eliminó el agua de la mezcla de reacción a 100 °C y a una presión de 0,001 MPa durante 2 h. Después del lavado del autoclave con nitrógeno, la temperatura aumentó a 120 °C y se añadió óxido de etileno (1266,1 g) en porciones. La presión se elevó hasta 0,5 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 3 h a 120 °C. La mezcla de reacción se extrajo con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. Este procedimiento produjo 1366 g de dietilentriamina alcoxilada con 24 moles de óxido de etileno por mol de enlace NH como un sólido marrón. Título de amina: 0,58 mmol/g; pH (solución acuosa 1% en peso): 10,4.

10 c) DETA+24EO/NH+24PO/NH

15 En un autoclave de 2 L, la dietilentriamina alcoxilada con 24 moles de óxido de etileno por mol de enlace NH obtenida en el ejemplo 3.b) (310,6 g) se calentó a 80 °C. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa. Después de lavar el autoclave con nitrógeno, la temperatura aumentó a 140 °C y se añadió óxido de propileno (396,7 g) en porciones. La presión se elevó hasta 0,4 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h a 140 °C. La mezcla de reacción se extrajo con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. Este procedimiento produjo 705 g de dietilentriamina alcoxilada con 24 moles de óxido de etileno y 24 moles de óxido de propileno por mol de enlaces NH como un sólido marrón claro. Título de amina: 0,26 mmol/g, pH (solución acuosa 1% en peso): 10,0; Número de color de yodo (compuesto puro, 40 °C): 2,9.

#### Ejemplo 4: Hexametilendiamina+24EO/NH+16PO/NH

20 a) Hexametilendiamina+1 EO/NH

25 En un autoclave de 2 L, hexametilendiamina (527 g) y agua (26,5 g) se calentaron a 70 °C. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa. Después de aumentar la temperatura a 90 °C se añadió óxido de etileno (800 g) en porciones. La presión se elevó hasta 0,6 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 3 h a 90 °C. La mezcla de reacción se extrajo con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 70 °C. Este procedimiento produjo 1356 g de hexametilendiamina alcoxilada con 1 mol de óxido de etileno por moles de enlaces NH como un sólido amarillo claro. Título de amina: 6,70 mmol/g.

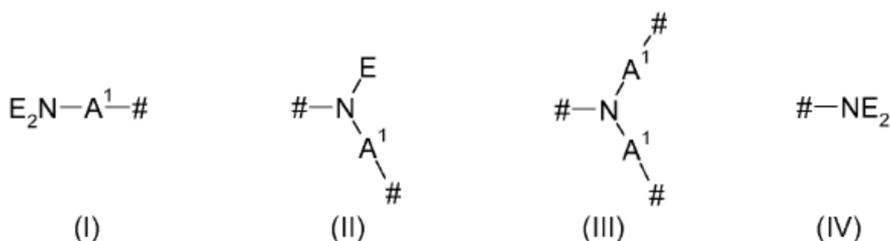
b) Hexametilendiamina+24EO/NH+16PO/NH

30 En un autoclave de 2 L, la hexametilendiamina alcoxilada con 1 mol de óxido de etileno por mol de enlaces NH obtenida en el ejemplo 4.a) (45,0 g) y una solución acuosa de hidróxido de potasio (50% en peso, 1,4 g) se calentaron a 80 °C. El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa. Se eliminó el agua de la mezcla a 100 °C y a una presión de 0,001 MPa durante 2 h. Después de lavar el autoclave con nitrógeno, la temperatura aumentó a 120 °C y se añadió óxido de etileno (623,2 g) en porciones. La presión se elevó hasta 0,6 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 3 h a 120 °C. Después de que se ha aumentado la temperatura a 140 °C se añadió óxido de propileno (571,5 g) en porciones. La presión se elevó hasta 0,6 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h a 140 °C. La mezcla de reacción se extrajo con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. Este procedimiento produjo 1250 g de hexametilendiamina alcoxilada con 24 moles de óxido de etileno y 16 moles de óxido de propileno por mol de enlaces NH como un sólido amarillo-marrón claro. Título de amina: 0,25 mmol/g; pH (solución acuosa 1% en peso): 10,3; Número de color de yodo (compuesto puro, 40 °C): 1,3.

40

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfífilas solubles en agua que comprenden unidades de repetición en forma condensada de las fórmulas (I), (II), (III) y (IV)



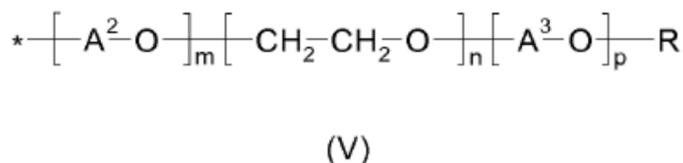
5 en las que

# en cada caso indica un enlace entre un átomo de nitrógeno y la posición de unión libre de un grupo A<sup>1</sup> de dos unidades de repetición adyacentes de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV); y

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

A<sup>1</sup> se selecciona de modo independiente de alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;

10 E se selecciona de modo independiente de unidades de alquilenoxi de la fórmula (V)



en la que

\*en cada caso indica el enlace al átomo de nitrógeno de la unidad de repetición de la fórmula (I), (II) o (IV);

15 A<sup>2</sup> en cada caso se selecciona de modo independiente de 1,2-propileno, 1,2-butileno y 1,2-isobutileno; A<sup>3</sup> es 1,2-propileno;

R en cada caso se selecciona de modo independiente de hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

m tiene un valor promedio en el intervalo de 0 a 2;

n tiene un valor promedio en el intervalo de 24 a 50; y

p tiene un valor promedio en el intervalo de 10 a 50;

20 las polialquileniminas alcoxiladas individuales consisten en 1 unidad de repetición de la fórmula (I), x unidades de repetición de la fórmula (II), y unidades de repetición de la fórmula (III) e y+1 unidades de repetición de la fórmula (IV), en las que

x e y en cada caso tienen un valor en el intervalo de 0 a 150; y

25 el peso molecular promedio en número de la estructura de polialquilenimina en cada caso tiene un valor en el intervalo de 60 a 10000 g/mol;

y mezclas de sus productos de cuaternización.

2. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfífilas solubles en agua de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación de n y p tiene un valor promedio en el intervalo de 0,6 a 1,5(x+2y+1)<sup>1/2</sup>.

- 30 3. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfífilas solubles en agua de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la relación de n y p tiene un valor promedio en el intervalo de 0,8 a 1,2(x+2y+1)<sup>1/2</sup>.

4. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfifílicas solubles en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que  $m$  es 0.
5. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfifílicas solubles en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que  $n$  tiene un valor promedio en el intervalo de 24 a 40.
- 5 6. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfifílicas solubles en agua de acuerdo con la reivindicación 5, en la que  $n$  tiene un valor promedio en el intervalo de 24 a 30.
7. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfifílicas solubles en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que  $p$  tiene un valor promedio en el intervalo de 11 a 40.
- 10 8. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfifílicas solubles en agua de acuerdo con la reivindicación 7, en la que  $p$  tiene un valor promedio en el intervalo de 12 a 30.
9. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfifílicas solubles en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que  $A^1$  es etileno.
10. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfifílicas solubles en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que  $R$  es hidrógeno.
- 15 11. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfifílicas solubles en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peso molecular promedio en número de la estructura de polialquilenimina tiene un valor en el intervalo de 100 a 8000 g/mol.
- 20 12. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfifílicas solubles en agua de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el peso molecular promedio en número de la estructura de polialquilenimina tiene un valor en el intervalo de 500 a 6000 g/mol.
13. La mezcla de polialquileniminas alcoxiladas anfifílicas solubles en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que hasta 50% de los átomos de nitrógeno presentes están cuaternizados.