

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 111**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2013 PCT/EP2013/075210**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14090611**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2013 E 13798349 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 2931788**

54 Título: **Procedimiento para preparación de polietileniminas sin cloro**

30 Prioridad:

12.12.2012 EP 12196731

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

05.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HÜFFER, STEPHAN;
KRAMER, ANDREAS y
DIETSCHÉ, FRANK**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 785 111 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

Procedimiento para preparación de polietileniminas sin cloro

La presente invención se refiere a los procedimientos de producción de polialquileniminas a partir de alquileniminas. Además, la invención también se refiere a ciertas polialquileniminas y formulaciones que contienen polialquileniminas.

5 Otro objeto de la invención es el uso de polialquileniminas en aplicaciones en las que una mayor concentración de cloro tiene un efecto negativo sobre las propiedades de la aplicación.

Otras realizaciones de la presente invención pueden ser halladas en las reivindicaciones, la descripción y los ejemplos. Se entiende que las características del objeto de la invención mencionadas anteriormente y las que serán explicadas a continuación pueden ser usadas no sólo en la combinación respectiva específicamente indicada sino también en
10 otras combinaciones sin abandonar el ámbito de la invención. Las realizaciones preferentes o bastante preferentes son las realizaciones de la presente invención en las que todas las características tienen los significados preferentes o bastante preferentes.

Es sabido desde hace mucho tiempo que la polietilenimina soluble en agua puede ser producida a partir de etilenimina y ser usada, por ejemplo, en la producción de papel.

15 El documento US 2.182.306 describe la polimerización de etilenimina en presencia de catalizadores.

En el documento US 3.203.910 son descritos iniciadores polihalogenados para la producción de polialquileniminas.

La reacción de etilenimina puede tener lugar, como es descrito por ejemplo en el documento DE 1 169 131, también en presencia de otras sustancias tal como urea, fenilisocianato o dietilcarbonato. Una reacción en presencia de aminas generalmente conduce a la producción de poliaminas de polietileno.

20 El documento DE 195 45 874 A1 describe los procedimientos para la producción continua de homopolímeros de etileniminas mediante la polimerización de etilenimina en un disolvente en presencia de catalizadores a temperaturas de al menos 80°C. Los catalizadores usados son sustancias de reacción ácida, ácidos de Brønsted tal como ácidos minerales, ácidos orgánicos o ácidos de Lewis.

25 El documento DE 101 11 776 B4 se refiere a un procedimiento de preparación de soluciones acuosas de polímero de etilenimina en el que la etilenimina es polimerizada en un medio acuoso a una temperatura menor que 80°C y después es sometida a un procedimiento de maduración a una temperatura de 100 a 150°C.

El documento GB 1459809 se refiere a un procedimiento de preparación de polietilenimina lineal mediante la polimerización de etilenimina o al menos un oligómero de etilenimina a una temperatura de 40 a 55°C en presencia de un catalizador catiónico. Después de que se haya hecho reaccionar entre 10 y 25% del material inicial, la mezcla
30 de polimerización resultante es enfriada a una temperatura de 5 a 25°C y es añadida agua a la mezcla de polimerización y la temperatura es mantenida de 5 a 25°C hasta que es completado el procedimiento de polimerización.

35 En los documentos WO 97/40088 A1 y WO 98/02482 A1 es descrito un procedimiento para preparación de polímeros de aziridinas finamente divididos e insolubles en agua mediante la polimerización de aziridinas en presencia de reticulantes que contienen al menos dos grupos funcionales en un disolvente inerte. Estos polímeros son usados en la inmovilización de sustancias activas, tal como absorbentes de aldehídos, cetonas y ácidos y para eliminar los iones de metales pesados de las aguas residuales.

40 El documento DE 10 205 050 201 B3 describe la preparación de soluciones acuosas de bajo contenido de haluros de polímeros que contienen grupos amino catiónicos mediante protonación o cuaternización. El efecto de esos polímeros catiónicos está basado en el hecho de que las cargas positivas de las moléculas poliméricas interactúan con las cargas superficiales negativas de las partículas suspendidas o emulsionadas.

45 Las polialquileniminas conocidas del estado de la técnica mencionado anteriormente tienen a menudo amplias distribuciones de peso molecular, lo que puede tener un efecto negativo sobre las propiedades de empleo de los polímeros en ciertas aplicaciones. Por ejemplo, las polialquileniminas con distribuciones de peso molecular más estrechas suelen presentar mejores propiedades de dispersión de los pigmentos.

50 Las polialquileniminas conocidas del estado de la técnica son producidas a menudo usando iniciadores o catalizadores que contienen cloruro. Los polímeros resultantes contienen cantidades relativamente altas de cloruro, que en el uso técnico pueden tener efectos negativos sobre la aplicación respectiva. Por ejemplo, las polietileniminas son usadas como inhibidores de la corrosión, pero una mayor carga salina de cloruros provoca un aumento de las picaduras no deseadas. Además, las polialquileniminas con un alto contenido en cloruro no pueden ser usadas en aplicaciones en las que son generadas altas cargas térmicas. Cuando son usadas tales polialquileniminas con un alto contenido de cloruro tal como, por ejemplo, dispersantes de hollín en los aceites de motor, bajo un alto estrés térmico pueden ser formados compuestos tóxicos tal como dioxinas.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es hallar procedimientos para la producción de poliaminas de polialquileno, en particular polietileniminas, que conduzcan a una estrecha distribución del peso molecular. Otro objeto de la presente invención es proporcionar polialquileniminas, en particular polietileniminas, que contengan una pequeña proporción de impurezas que contienen cloro.

- 5 Estos objetos son logrados mediante un procedimiento de preparación de polialquileniminas con un grado de ramificación (DB) mayor que 50% de las alquileniminas, en presencia de
- a. un disolvente líquido y acuoso; y
 - b. dióxido de carbono como catalizador,

en el que la producción es semidiscontinua, preferentemente por lotes, en un recipiente de reacción.

- 10 En el contexto de la presente invención, la producción semidiscontinua significa que el procedimiento de producción es iniciado después del llenado del recipiente de reacción con una muestra, por ejemplo, de agua, una amina y un iniciador o catalizador, mediante la adición de alquileniminas, por ejemplo, aziridina, y la detención completa ya sea después de un cierto tiempo de reacción, preferentemente de 5 a 30 h, o después de que haya sido alcanzada una cierta conversión de alquilenimina, preferentemente mayor que 99% de conversión de la alquilenimina. A diferencia de un procedimiento continuo, no son añadidos más reactivos para mantener la reacción y no es separada sólo una parte de la mezcla de la reacción. Después de la terminación de la reacción, el producto es purificado si es necesario, en particular el disolvente líquido y/o el catalizador es separado parcial o totalmente para obtener polialquileniminas. Preferentemente, las polialquileniminas son producidas en lotes, es decir, en lotes individuales. Una ventaja de la producción semidiscontinua es que la distribución del peso molecular de las polialquileniminas puede ser controlada mejor que en un procedimiento continuo y, por regla general, son logrados polímeros más estrechamente distribuidos.

- 20 Dentro del ámbito del procedimiento de acuerdo con la invención, puede ser usado un gran número de diferentes alquileniminas, dependiendo del área de aplicación deseada de las polialquileniminas. Las alquileniminas preferentes son etilenimina, 2-metilaziridina, 1-(2-hidroxiethyl)aziridina, 1-(2-aminoethyl)aziridina. Por supuesto, las mezclas de diferentes alquileniminas también pueden ser usadas como alquileniminas. De este modo, tanto las homopolialquileniminas como los copolímeros de alquileniminas son obtenidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferentemente son obtenidas polietileniminas según el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 25 Los disolventes líquidos (a.) suelen estar presentes en forma de líquidos a una presión de 100 a 200 kPa en un intervalo de temperatura de 80 a 120 °C, preferentemente 85 a 105 °C. Por supuesto, las mezclas de disolventes también pueden ser usadas como disolventes líquidos (a.). Por lo general son usados como disolventes hidrocarburos inertes o disolventes polares tal como alcoholes o agua.

- 30 El disolvente acuoso puede contener alcoholes y/o aminas como otros componentes del disolvente además del agua. El disolvente acuoso contiene al menos 35% en peso de agua en relación con la cantidad total de todos los demás componentes del disolvente y del agua. Preferentemente, el disolvente acuoso contiene al menos 60% en peso, particularmente preferentemente al menos el 70% en peso, particularmente preferentemente al menos el 80% en peso y particularmente al menos 90% en peso de agua. El agua es particularmente preferente como el disolvente líquido.

- 35 El catalizador (b.) usado es dióxido de carbono, que forma ácido carbónico en contacto con el agua y puede ser fácilmente eliminado de la mezcla de reacción después de la reacción.

- 40 En una realización posterior del procedimiento de acuerdo con la invención, las alquileniminas son convertidas en polialquileniminas c. opcionalmente en presencia de más aditivos.

Como otros aditivos pueden ser considerados, por ejemplo, cebadores, por ejemplo, aminas o comonomeros. Como cebadores son usados preferentemente metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, proilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o 3,3-dimetilamina-propilamina, especialmente etilendiamina.

- 45 En una realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, ni el disolvente líquido (a.), ni el catalizador (b.), ni los aditivos opcionales (c.) contienen compuestos que contengan cloro. Es particularmente preferente una realización del procedimiento de acuerdo con la invención en la que durante la reacción no esté presente ningún compuesto que contenga cloro y por lo tanto la preparación tenga lugar sin la presencia de compuestos que contengan cloro.

- 50 El procedimiento de acuerdo con la invención es llevado a cabo en recipientes de reacción que son familiares para el experto del estado de la técnica. Para esto, por ejemplo, el disolvente, por ejemplo agua, es colocado en un recipiente de reacción y es añadido opcionalmente un aditivo, por ejemplo un cebador tal como etilendiamina. Después de añadir el catalizador, por ejemplo un ácido tal como ácido fórmico o dióxido de carbono, la mezcla es calentada hasta la temperatura de reacción deseada, preferentemente entre 85 y 105°C, y es iniciada la adición de alquilenimina, por ejemplo, etilenimina. La presión de reacción suele estar entre 100 y 200 kPa. Alternativamente, el catalizador, por ejemplo, el ácido como iniciador, también puede ser añadido paralelamente a la alquilenimina. Una vez finalizada la

adición de alquilenimina, la mezcla es calentada a temperaturas entre 120 y 180°C para completar la reacción de polimerización y descomponer la alquilenimina restante; la presión de reacción suele aumentar en consecuencia de 200 a 800 kPa.

5 En una versión preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el dióxido de carbono es usado como catalizador, mediante el que el dióxido de carbono es introducido en el recipiente de reacción debajo de la superficie líquida del líquido, preferentemente disolvente acuoso.

10 Otro objeto de la invención son las polialquileniminas, en particular las polietileniminas, que son producidas por el procedimiento de acuerdo con la invención. Se trata preferentemente de polialquileniminas, en particular de polietileniminas, en las que la distribución de la masa molar (distribución del peso molecular) tiene un número promedio M_n de 300 a 500.000 g/mol, preferentemente de 500 a 50.000 g/mol, en particular preferentemente de 600 a 20.000 g/mol, en particular de 1.000 a 15.000 g/mol, y una polidispersidad (M_w/M_n con M_w : peso promedio) de 1,3 a 5, preferentemente de 1,3 a 2, en particular preferentemente de 1,4 a 1,6.

15 También son preferentes las polialquileniminas, especialmente las polietileniminas, que tienen un grado de ramificación (DB) mayor que 60. Las polialquileniminas pueden ser caracterizadas por su grado de ramificación (DB). Para la definición del "Degree of branching" se hace referencia a H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30. El grado de ramificación DB es definido como

$$DB (\%) = (T + Z) / (T + Z + L) \times 100,$$

con

- T número promedio de unidades de monómeros terminales (grupos amino primarios),
 20 Z número promedio de unidades monoméricas que forman ramificaciones (grupos amino terciarios),
 L número promedio de unidades de monómeros ligados linealmente (grupos amino secundarios).

Las polialquileniminas producidas de acuerdo con la invención tienen preferentemente un grado de ramificación (DB) de 55 a 95%, preferentemente de 57 a 90%, particularmente preferentemente de 60 a 80%.

25 En una realización preferente de las polialquileniminas, en particular las polietileniminas, producidas de acuerdo con la invención, estas contienen sólo una pequeña proporción de impurezas que contienen cloro, en las que la proporción de impurezas que contienen cloro es menor o igual que 0,5% en peso, preferentemente menor o igual que 0,1% en peso, muy preferentemente menor o igual que 0,01% en peso, en particular menor o igual que 0,001% en peso, en particular preferentemente menor o igual que 0,0001% en peso, en relación a la cantidad de polialquilenimina, en particular la polietilenimina.

30 Las polialquileniminas fabricadas de acuerdo con la invención son usadas frecuentemente como componentes de formulaciones. Estas formulaciones de acuerdo con la invención pueden ser sólidas o líquidas. Son preferentes las formulaciones líquidas. Además de las polialquileniminas, los disolventes son particularmente preferentes en las formulaciones. Preferentemente son formulaciones acuosas, especialmente formulaciones ácidas, especialmente formulaciones de soluciones de limpieza ácidas. La proporción de polialquileniminas en la formulación suele ser del
 35 0,1 al 10 % en peso, en relación a la cantidad total de la formulación.

Preferentemente, la proporción de polialquileniminas es de 0,1 a 5 % en peso, en particular de 0,1 a 2,5 % en peso.

40 Otro objeto de la invención es el uso de las polialquileniminas descritas anteriormente de acuerdo con la invención o producidas de acuerdo con la invención, en particular polietileniminas con sólo una pequeña proporción de impurezas que contienen cloro, en ámbitos de aplicación en los que una mayor concentración de cloro tiene un efecto negativo en las propiedades de aplicación.

Las aplicaciones preferentes son en los campos de la tecnología médica, medios de impresión, tratamiento de aguas residuales, tratamiento de superficies, cosméticos, detergentes, biotecnología, embalaje, electrónica, papel, química de la construcción, textiles, cromatografía, intercambiadores de iones, industria petrolífera, cerámica, vidrio, tecnología de membranas, catalizadores, aplicaciones galvánicas, biocidas o protección de maderas.

45 Es especialmente preferente una aplicación como inhibidor de la corrosión, dispersante, aditivo en aceites, especialmente aceites lubricantes y de motor, para la formulación de productos farmacéuticos, productos para el cuidado del cabello, fragancias y aromas, para producción de vectores de genes, para la funcionalización y modificación de superficies en la tecnología galvánica y médica o para producción de sistemas de limpieza para la industria de los semiconductores y baterías de litio.

50 La presente invención proporciona procedimientos semidiscontinuos para producción de polialquileniminas a partir de alquileniminas. Las polialquileniminas producidas o producibles de acuerdo con la invención son caracterizadas por una distribución de masa molar estrecha que conduce a una mejora del efecto de dispersión. Además, las

polialquileniminas tienen un contenido decreciente de impurezas que contienen cloruro que son problemáticas en ciertos usos.

La invención es explicada con mayor detalle por los ejemplos sin que los ejemplos limiten el objeto de la invención.

Ejemplos:

5 **Ejemplo 1: ejemplo de una instrucción general de preparación**

En un recipiente de reacción son colocados 0,0 a 100 g de agua, 0,01 g a 20 g de etilendiamina y 0,01 a 30 g de dióxido de carbono y son calentados a 80°C a 120°C. Después son añadidos 500 g de etilenimina, disueltos en agua si es necesario, con un contenido de 99% a 10% (en peso). La adición es llevada a cabo generalmente durante 1 h a 24 h. Después de un tiempo de posreacción de 2 h a 24 h, la mezcla de reacción es calentada a 120°C a 180°C. La reacción es completada y la etilenimina resulta convertida en más de 99%.

Mediante tratamiento de la mezcla de reacción bajo vacío a temperaturas entre 80°C y 180°C, el agua y parte del dióxido de carbono pueden ser retirados de la mezcla de reacción. El contenido de cloruro es menor que 10 ppm.

Si son usados 6,4 g de cloruro de butilo como iniciador, que es añadido a la mezcla de reacción paralelamente a la etilenimina, el contenido de cloruro puede ser de hasta 0,46% en peso en base a la mezcla de reacción.

15 **Ejemplo 2:**

Las polietileniminas también son usadas como inhibidores de la corrosión eficaces en numerosas aplicaciones. Sin embargo, el efecto positivo sobre la acción protectora de las superficies metálicas puede estar compensado con la presencia de compuestos de cloruro/iones de cloruro.

Por ejemplo, la abrasión superficial (corrosión superficial) del acero fue reducida hasta en 70% añadiendo 0,5 - 2% en peso de una polialquilenimina a una solución de limpieza ácida. La cantidad de polialquilenimina usada está relacionada con la cantidad de solución limpiadora ácida y de polialquilenimina.

La solución de limpieza ácida corresponde a una formulación acuosa que consiste en 10% en peso de ácido metanosulfónico, 6% en peso de un tensioactivo no iónico (Lutensol TO12; C13-oxoalcohol + 12 EO), 1,5% en peso del preparado de acuerdo con la invención (Mn 1.000-25.000, Mw/Mn < 2; contenido de Cl < 0,01%) en agua (como resto a 100% en peso).

Han sido realizadas pruebas comparativas con poliaminas con un contenido de Cl de 2%. Tiras de metal (acero, Gardobond OC; 0,3 x 10,5 x 19 cm, Chemetall) fueron colgadas en un recipiente de inmersión y dejadas a 40°C durante 30 minutos.

La erosión gravimétrica fue determinada después de que todas las láminas fueron taradas.

Además, la denominada corriente de corrosión fue medida en un procedimiento de medición electroquímica (gráfico de la tabla, véase W. Stephen Tait; Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for practical Engineers and Scientists, PairODocs Publication 1994, page 55 ff; ISBN 0-9660207-0-7). En este procedimiento son determinadas las curvas de corriente-tensión, en las que, en particular, la posición del OCP (Open Circuit Potential) y su progresión/constancia en el tiempo permiten hacer afirmaciones sobre a) la pasivación y b) la resistencia de la protección contra la corrosión. Las mediciones fueron llevadas a cabo con un potenciómetro VFP 600 de Gamry. Las mediciones fueron llevadas a cabo en láminas de acero sin tratar (Gardobond OC; 10,5 x 19 cm, Chemetall).

Las mediciones fueron llevadas a cabo acuosamente en una solución de metanosulfonato de sodio al 5% en peso como electrolito y en cada caso con la adición de 2% en peso (basado en la formulación total) de las polialquileniminas (polietilenimina, véase Tabla 1). Las láminas secas fueron examinadas con un microscopio óptico con un aumento de 100 veces con respecto a la morfología de la superficie, en particular las picaduras.

Los resultados de la Tabla 1 muestran que las polialquileniminas pueden en principio ser usadas como inhibidores de corrosión para la protección contra medios ácidos. Las poliaminas producidas de acuerdo con la invención refuerzan este efecto, manteniendo además una excelente prevención contra las picaduras. La remoción es extremadamente uniforme en la superficie sin ningún cambio notable en la morfología de la superficie. Esto también es reflejado en el aumento mucho más plano (o la disminución a valores más negativos) de los valores del OCP.

Tabla 1

Ejemplo	Polietilenimina a) Mw [g/mol] b) Mw/Mn c) Cl [%]	Extracción gravimétrica (40°C, 30 min.) [mg]	OCP, 3 min. [mV]	OCP, 90 min [mV]	Superficie/picadura
V1	800 1,6 < 0,01	42	-430	-510	superficie lisa
V2	750.000 1,8 < 0,01	54	-415	-530	superficie lisa
3	5.000 1,6 < 0,01	31	-400	-489	superficie lisa
4	25.000 1,7 < 0,01	44	-392	-492	superficie lisa
5	800 2,6 0,9	92	- 435	-540	aprox. 30 pitts/cm ²
6	5.000 3,1 1,4	121	-410	-565	aprox. 40 pitts/cm ²
7	25.000 3,6 1,4	133	- 422	- 590	aprox. 40 pitts/cm ²
V9	- sin	162	-590	-710	superficie rugosa por fuerte erosión general

5 Si, por otra parte, fueron usadas polietileniminas de un procedimiento de fabricación que, debido al procedimiento, produce una carga de cloruro de aprox. 1 % en peso, fue producida la denominada corrosión por picadura. La picadura es determinada como pitts/cm².

La corrosión por picadura es un mecanismo de corrosión particularmente desfavorable o dañino que a menudo es producido incluso en concentraciones de aplicación muy bajas de polietileniminas.

Con las polialquileniminas del procedimiento de la invención, la corrosión por picaduras ya no es observada y la ventaja de una menor erosión superficial sólo puede ser reproducida en el aumento de la vida útil de los equipos técnicos.

Ejemplo 3:

Las polietileniminas también son usadas frecuentemente como dispersantes, por ejemplo, como dispersantes de hollín o pigmentos de nanopartículas en medios/aceites orgánicos. En las aplicaciones técnicas de estos medios también son producidas temperaturas más altas (por ejemplo, en los aceites de motor y fluidos hidráulicos).

- 5 En estos casos debe ser evitada la presencia de cloruro en presencia de medios orgánicos, ya que pueden ser formados compuestos tóxicos tal como dioxinas. En este contexto, las polietileniminas producidas de acuerdo con la invención permiten su uso como dispersantes de alto rendimiento.

Ejemplo 4:

Uso para pretratamiento del acero para su unión con adhesivo epoxídico (T-Peel-Test).

- 10 Las poliaminas producidas de acuerdo con la invención son usadas para el cebado del acero o el acero galvanizado para aumentar la adherencia al ser unidas con adhesivos multicomponentes y, al mismo tiempo, reducir la infiltración o deslaminación inducida por la corrosión.

- 15 Para estos fueron llevadas a cabo pruebas de adhesión en tiras de chapa (acero galvanizado anodizado; DC 05) de acuerdo con la norma VDA 230-213. Antes de la unión, las tiras de metal fueron pretratadas con una solución de 1 % en peso de poliaminas en agua en un procedimiento de pulverización (10 g de la solución de cebado/m², seguido de una etapa de secado a 50°C, 15 minutos).

- 20 Las tiras de metal fueron luego tratadas con adhesivo epoxídico de Dow BETAMATE™ 1496 V (análogo a la norma VDA 230-213). El curado fue realizado a 175°C (30 min). En la etapa siguiente, las tiras fueron revestidas con una capa de inmersión catiónica (KTL, BASF Coatings, aplicación de Cathoguard 500 de acuerdo con la norma VDA 230-213).

Después, las tiras de metal adheridas fueron sometidas a envejecimiento por medio de 10 rondas de la prueba alterna de VDA para sustratos de acero de acuerdo con la norma VDA 621-415.

En el ensayo T-Peel, es determinada la denominada resistencia de pelado angular y es determinado el patrón de fractura (fractura cohesiva o adhesiva).

- 25 Los resultados de las pruebas que figuran en la tabla 2 son valores promedio de dos pruebas cada una. Los ensayos de tracción en probetas "no envejecidas" son realizados inmediatamente después del revestimiento con KTL.

El análisis del patrón de fractura es realizado ópticamente determinando las relaciones de área de la fractura cohesiva (CF) y la fractura adhesiva (AF).

Tabla 2: Valores promedio de las resistencias de pelado angular y de las disminuciones o aumentos de las muestras envejecidas en comparación con las muestras no envejecidas

Ejemplo	Polietilenimina a) Mw [g/mol] b) Mw/Mn c) CI [%]	Prueba de tracción sin envejecer [N/mm]	Prueba de tracción envejecida [N/mm]	Disminución (-)/aumento (+) de la resistencia [%]	Patrón de fractura %CF %AF OK/no OK
V1	800 1,6 < 0,01	22,04	18,3	-16,97	100 CF OK
V2	750.000 1,8 < 0,01	20,85	17,35	-16,79	100 CF OK
3	5.000 1,6 < 0,01	21,08	17,90	-15,09	100 CF OK
4	25.000 1,7 < 0,01	22,74	19,12	-15,92	100 CF OK
5	800 2,6 0,9	21,84	14,10	-35,44	70 CF 30 AF no OK
6	5.000 3,1 1,4	19,43	13,82	-28,87	60 CF 40 AF no OK
7	25.000 3,6 1,4	19,91	13,96	-29,88	60 CF 40 AF no OK
V9	- sin	17,30	13,64	-21,16	60 CF 40 AF no OK

5 Los hallazgos experimentales muestran el efecto de mejora de la adherencia de las polialquileniminas (aprox. +20% antes del envejecimiento). Después del almacenamiento en condiciones que favorecen la corrosión, la fuerza adhesiva cae drásticamente en los experimentos 5-7 - en principio al nivel sin la polialquilenimina. El patrón de la fractura resulta deteriorado en consecuencia, con cantidades notables de fractura adhesiva.

Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran el mayor aumento de la fuerza adhesiva antes del almacenamiento junto con la menor disminución después del envejecimiento. En consecuencia, es mostrado un patrón de fractura perfecto con 100 % de fractura adhesiva (fractura dentro de la matriz de polímero).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparación de polialquileniminas con un grado de ramificación (DB) mayor que 50 % a partir de alquileniminas en presencia de
 - a. un disolvente líquido y acuoso; y
 - b. dióxido de carbono como catalizador,
 caracterizado porque la producción es semidiscontinua en un recipiente de reacción.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la preparación c. es llevada a cabo en presencia de otros aditivos.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la preparación es llevada a cabo sin la presencia de compuestos que contengan cloro.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque etilenimina, 2-metilaziridina, 1-(2-hidroxietil)aziridina, 1-(2-aminoetil)aziridina son usadas como alquileniminas.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicación 2 a 4, caracterizado porque cebadores o comonomeros son usados como aditivos (c.).
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, proilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o 3,3-dimetilaminopropilamina son usadas como cebadores.
7. Polialquileniminas preparadas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6.
8. Polialquileniminas de acuerdo con la reivindicación 7, en las que la distribución del peso molecular tiene un promedio en número de Mn de 300 a 500.000 g/mol y una polidispersidad de 1,3 a 5.
9. Polialquileniminas de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en las que la polialquilenimina tiene un grado de ramificación (DB) de 55 a 95%.
10. Polialquileniminas de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 9, en las que las polialquileniminas contienen sólo una pequeña proporción de impurezas que contienen cloro, en las que la proporción de impurezas que contienen cloro es menor o igual que 0,5% en peso, de acuerdo con la cantidad de polialquileniminas.
11. Formulaciones que contienen polialquileniminas de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 10.
12. Uso de polialquileniminas de acuerdo con la reivindicación 10 o formulaciones de acuerdo con la reivindicación 11 en aplicaciones en las que el aumento de la concentración de cloro tiene un efecto negativo en las propiedades de aplicación.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, en la que los campos de aplicación son hallados en el ámbito de la tecnología médica, los agentes de impresión, el tratamiento de aguas residuales, el tratamiento de superficies, los cosméticos, los detergentes, la biotecnología, el envasado, la electrónica, el papel, la química de la construcción, los textiles, la cromatografía, los intercambiadores de iones, la industria petrolera, la cerámica, el vidrio, la tecnología de membranas, los catalizadores, las aplicaciones galvánicas, los biocidas o la protección de maderas.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en la que una aplicación es como inhibidor de la corrosión, dispersante, aditivo en aceites, para formulación de productos farmacéuticos, productos para el cuidado del cabello, fragancias y aromas, para producción de vectores de genes, para la funcionalización y modificación de superficies en la tecnología galvánica y médica o para producción de sistemas de limpieza para la industria de semiconductores y baterías de litio.