

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 533**

51 Int. Cl.:

**C08G 73/02** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2021 PCT/EP2021/063393**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2021 WO21239547**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2021 E 21726915 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024 EP 4157918**

54 Título: **Etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente para mejorar la eliminación de manchas de los detergentes para ropa**

30 Prioridad:

**29.05.2020 EP 20177400**

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

**23.10.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TUERK, HOLGER;  
ENGERT, SUSANNE, CARINA;  
HAYDL, ALEXANDER MICHAEL;  
CARSWELL, ROBERT JOHN y  
BENNETT, JULIE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 983 533 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

Etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente para mejorar la eliminación de manchas de los detergentes para ropa

5 La presente invención se refiere a ciertas oligoaminas etoxiladas modificadas anfotéricamente, a su fabricación y a su uso.

10 En lo sucesivo, la oligo/polipropilenimina también se abreviará como "PPI", la oligo/polietilenimina también se abreviará como "PEI". La oligo/polipropilenimina etoxilada se denomina "EPPi" (o "ePPI"), la oligo/polietilenimina etoxilada se denomina "EPEi" (o "ePEI").

Además, en lo que sucesivo, el óxido de etileno se denomina a veces "EO" y el óxido de propileno "PO".

15 Las oligo- y polialquileniminas alcoxiladas, especialmente las oligo- y polietileniminas alcoxiladas, son bien conocidas como aditivos para diversas aplicaciones, tales como los detergentes para ropa (or ejemplo, EP3301154, EP3167034 y EP112593), aditivos para sistemas aglutinantes cementosos (WO2016187085), o limpiadores de superficies duras (EP2961819). En el caso de su utilización en aplicaciones de lavado, se han mencionado beneficios tanto en la limpieza primaria como en el rendimiento de la limpieza secundaria, pero no se ha revelado  
20 ningún impacto específico sobre la reología.

Además, existen algunos informes sobre oligo- y polialquileniminas alcoxiladas, especialmente sobre oligo- y polietileniminas alcoxiladas, que describen el efecto sobre la viscosidad de las formulaciones. US20180216037 y US20190024026 describen polietileniminas reaccionadas con óxido de etileno y óxido de propileno (por ejemplo,  
25 PEI-(EO)<sub>10</sub>(PO)<sub>5</sub>) como modificador de la viscosidad para formulaciones que contienen tensoactivos aniónicos. El alcoxilato de PEI se utiliza para reducir la viscosidad de la formulación tensoactiva. En cambio, no se han divulgado los beneficios sobre el rendimiento de la limpieza.

Además, WO2020/030469 describe polietileniminas etoxiladas con un núcleo de polietilenimina de alto peso molecular, que se preparan utilizando un proceso específico (fuerte infrahidroxietilación) para obtener aditivos de aplicación en lavado con un buen perfil de rendimiento y que, al mismo tiempo, presentan un impacto negativo reducido en la viscosidad de la formulación del detergente.

En cambio, los alcoxilatos de oligo- y polialquilenimina modificados son menos comunes.

35 EP2662436 describe las polietileniminas catiónicas alcoxiladas en combinación con potenciadores de la lejía para aplicaciones de lavado automático de vajilla. Las polialquileniminas modificadas tanto hidrofóbica como anfotéricamente para composiciones detergentes se describen en WO2004020563.

40 Las composiciones de lavado que contienen polialquileniminas alcoxiladas y opcionalmente modificadas catiónica o anfotéricamente con al menos 6 átomos N por molécula se describen en EP2961821, por ejemplo. Más específicamente, se divulgan oligo- y polipropilenoiminas que presentan al menos 6 átomos N por molécula, modificadas y no modificadas, que aportan beneficios en la eliminación de la suciedad y contribuyen a mejorar la blancura. No se ha mencionado ningún impacto en la reología de los detergentes.

Además, EP3039109 y EP3039057 describen oligo- y polialquileniminas predominantemente etoxiladas y opcionalmente modificadas anfotéricamente con puntos de fusión bajos. Debido a la incorporación de al menos un mol de un óxido de alquilenos de C3 a C5 en las cadenas de polialcoxilato, principalmente a base de óxido de etileno, se pueden obtener polímeros con puntos de fusión bajos siendo favorable para su proceso de preparación.  
50 No se ha mencionado ninguna ventaja en términos de rendimiento de la solicitud en comparación con polímeros idénticos basados únicamente en óxido de etileno y, por lo tanto, con puntos de fusión más altos.

Además, EP1198492 describe poliaminas alcoxiladas zwitteriónicas (es decir, modificadas anfotéricamente) con estabilidad térmica mejorada, utilizadas como aditivos para detergentes para ropa. En general, la modificación anfótera de los materiales se ha obtenido mediante una combinación de pasos independientes de cuaternización y sulfatación, en donde la sulfatación se ha llevado a cabo con un agente de sulfatación, tal como el ácido clorosulfónico. Las poliaminas zwitteriónicas descritas tienen una carga aniónica neta, es decir, el número de grupos catiónicos supera al número de grupos aniónicos en al menos un 20 %, preferiblemente en al menos un 50 %.  
60 No se ha mencionado un beneficio mejorado en el rendimiento de limpieza ni un impacto positivo en la viscosidad de los detergentes.

El proceso de fabricación de oligo- y polialquileniminas alcoxiladas y además modificadas anfotéricamente es en principio ya conocido en la literatura.

65 Como ya se ha mencionado, el proceso de fabricación de poliaminas zwitteriónicas alcoxiladas, en donde los

alcoxilatos han sido cuaternizados con un agente de modificación (1) y sulfatizados utilizando un agente de modificación diferente (2) (por ejemplo, ácido clorosulfónico), se describe en EP1198492. Las estructuras obtenidas tienen una carga aniónica neta.

5 WO2001029112 describe un proceso para la sulfatación de poliaminas alcoxiladas cuaternizadas utilizando trióxido de azufre como agente de sulfatación, lo que permite altos grados de sulfatación. Las estructuras descritas también poseen una carga aniónica neta.

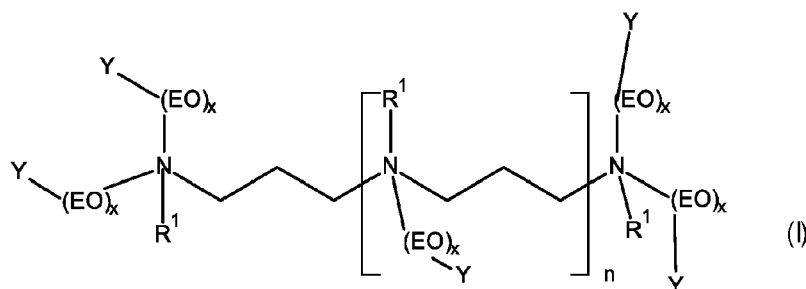
10 Un proceso basado en una combinación de alcoxilación, cuaternización y trans-sulfatación a partir de aminoalcoholes terciarios se ha descrito en EP 1309546. El proceso incluye la reacción de una amina terciaria con un precursor de sulfatación (por ejemplo, sulfato de dialquilo) formando una mezcla que comprende una amina cuaternizada y una especie sulfatante. A continuación, la especie de hidroxilo se sulfató en condiciones ácidas. Más específicamente, se ha divulgado la preparación de oligo- y polialquilenimas alcoxiladas, cuaternizadas y completamente sulfatadas, mediante el uso de aminas auxiliares. Los polímeros obtenidos ya no contenían ningún grupo hidroxilo libre, es decir, todos los grupos se han convertido en grupos sulfato. Por lo tanto, la carga neta de los polímeros descritos ha sido aniónica.

20 Otro proceso basado en una combinación de alcoxilación, cuaternización y trans-sulfatación sin el uso de aminas auxiliares se ha descrito en WO200424858. El proceso incluye la reacción de una amina terciaria en la cadena principal de una oligo- o poliamina alcoxilada con un precursor de sulfatación (por ejemplo, sulfato de dialquilo) formando una mezcla que comprende un alcoxilato de poliamina cuaternizado y una especie sulfatante. A continuación, la especie de hidroxilo se sulfató en condiciones ácidas. Dependiendo del grado de conversión del proceso de trans-sulfatación, se podrían haber obtenido polímeros con una carga catiónica neutra o ligeramente neta. En cualquier caso, los bloques de óxido de polialquileno contienen grupos hidroxilo terminales libres además de grupos sulfato aniónicos. El mismo proceso se ha descrito también para cadenas principales de poliaminas específicas y para cadenas laterales de óxido de polialquileno específicas en las patentes mencionadas anteriormente EP2961821, EP3039109 y EP3039057.

30 Aunque en el estado de la técnica ya se han descrito diferentes alcoxilatos de oligo- y polialquilenimina no modificados y modificados, así como su proceso de fabricación, que presentan un buen rendimiento de limpieza en la aplicación en lavado y que tampoco provocaban un gran impacto negativo en la reología de las formulaciones de detergente en algunos casos, seguía existiendo la necesidad de materiales mejores, especialmente en términos de un mejor rendimiento a una dosificación más baja (mejora de la eficacia en peso de los polímeros). Además, existía la necesidad de polímeros con un rendimiento de limpieza bueno o incluso mejorado en aplicaciones de lavado, y una influencia baja o incluso nula (negativa) en la viscosidad de las fórmulas de lavado. Además, también era necesario un proceso de preparación sencillo, que evitara el uso de más de un agente de modificación para la cuaternización y la sulfatación y/o que evitara el uso de materiales auxiliares.

40 Sorprendentemente, en la presente invención se ha descubierto que los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente específicos pueden contribuir a mejorar significativamente la eliminación de las manchas de los detergentes para ropa y, al mismo tiempo, a minimizar el impacto negativo en la viscosidad de las formulaciones. El mejor rendimiento de los materiales inventivos frente a los polímeros de la técnica anterior es especialmente visible a niveles de inclusión muy bajos, lo que constituye un requisito previo importante para una aplicación en máquinas de carga superior. Su mayor eficacia en peso favorece su uso en formas de producto muy concentradas, por ejemplo, en monodosis únicas. Los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente inventivos pueden obtenerse fácilmente a partir de la oligoamina respectiva mediante una combinación de etoxilación, cuaternización y trans-sulfatación, mientras que la cuaternización y la trans-sulfatación se llevan a cabo utilizando sulfato de dialquilo como agente de modificación único, es decir, no es necesario el uso de más de un agente de modificación y/o el uso de materiales auxiliares. Los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente inventivos tienen una carga catiónica neutra o ligeramente neta, dependiendo del grado de conversión durante el paso de trans-sulfatación.

55 Por lo tanto, un aspecto de la presente invención son los **etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A)** de fórmula general (I)



en donde

R<sup>1</sup> son iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, H y un par de electrones libres, en donde al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 80 %, más preferiblemente al menos el 90 %, de todos los R<sup>1</sup> son alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

EO significa -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O,

Y son iguales o diferentes y se seleccionan entre SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y H, en donde al menos el 30 %, preferiblemente al menos el 50 % de todos los Y son SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

x son iguales o diferentes y se seleccionan entre 5 y 50, preferiblemente entre 10 y 40, y n se selecciona entre 1, 2 y 3.

Los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente inventivos (A) son zwitteriones internos. Los contraiones de los átomos de nitrógeno cuaternizados son iones SO<sub>3</sub><sup>-</sup> o iones de sulfato de alquilo (sulfatos de monoalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>).

Tras la neutralización opcional y la dilución opcional con agua, hay más aniones y cationes presentes en la mezcla, aún así el propio polímero puede considerarse como un zwitterion interno.

En una realización preferida, del 93 % al 97 % de todos los R<sup>1</sup> son alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

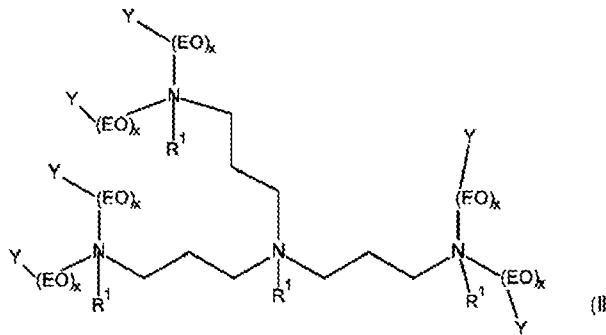
En una realización preferida de los etoxilatos de oligopropilenimina (A) modificados anfotéricamente inventivos de fórmula general (I), n es 2 o 3, y/o al menos el 90 % de todos los R<sup>1</sup> son metilo.

En otra realización preferida de los etoxilatos de oligopropilenimina (A) modificados anfotéricamente inventivos de fórmula general (I), n es 2, y/o al menos el 90 % de todos los R<sup>1</sup> son metilo, y/o x está en el rango de 15 a 30.

En otra realización preferida de los polímeros inventivos, n = 1, 2 o 3, al menos el 80 % de R<sup>1</sup> son alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y la relación de R<sup>1</sup> = alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> a Y = SO<sub>3</sub><sup>-</sup> es en promedio de 1,0:1,0 a 1,0:0,8.

Aspectos adicionales de la presente invención incluyen:

Una mezcla de compuestos, que comprende al menos un etoxilato de oligopropilenimina modificado anfotéricamente (A) de acuerdo con la fórmula (I), en donde n = 2 y al menos un compuesto isomérico de acuerdo con la fórmula (II)



en donde

R<sup>1</sup> son iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, H y un par de electrones libres, en donde al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 80 %, más preferiblemente al menos el 90 %, de todos los R<sup>1</sup> son alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

EO significa -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O,

Y son iguales o diferentes y se seleccionan entre SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y H, en donde al menos el 30 %, preferiblemente al menos el 50 % de todos los Y son SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

x son iguales o diferentes y se seleccionan de 5 a 50.

Una mezcla preferida de compuestos, como la descrita anteriormente, comprende un etoxilato de oligopropilenimina modificado anfotéricamente (A) de acuerdo con la fórmula (I) y compuestos de acuerdo con la fórmula (II) en una relación molar total en el rango de 10:1 o superior.

En una realización preferida de la presente invención, los etoxilatos de oligopropilenimina (A) modificados anfotéricamente inventivos se obtienen en una mezcla que comprende además el sulfato de un metal alcalino y/o una amina.

En otra realización preferida de la mezcla inventiva de compuestos, la mezcla comprende además la sal de sulfato de una amina, preferiblemente la sal de sulfato de una alcanolamina.

En otra realización preferida de la presente invención, los etoxilatos de oligopropilenimina (A) modificados anfotéricamente inventivos y las mezclas que los contienen se mezclan con agua en cualquier relación. Preferiblemente, la mezcla contiene de 1 a 80 % en peso de agua, más preferiblemente de 1 a 60 % en peso de agua, aún más preferiblemente de 5 a 50 % en peso de agua y lo más preferiblemente de 10 a 40 % en peso de agua.

A las disoluciones acuosas de los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) inventivos y a las mezclas que los contengan, puede añadirse también al menos un agente antimicrobiano. Preferiblemente, se utiliza el 2-fenoxietanol (No. CAS 122-99-6 por ejemplo, Protectol® PE disponible en BASF) o 4,4'-dicloro-2-hidroxdifeniléter (CAS: 3380-30-1) y combinaciones de los mismos.

El 4,4'-dicloro-2-hidroxdifeniléter puede utilizarse como disolución, por ejemplo, una disolución de 30 % en peso de 4,4'-dicloro-2-hidroxdifeniléter en 1,2-propilenglicol, por ejemplo, Tinosan® HP 100 disponible de BASF.

Proceso de fabricación de compuestos inventivos

Un aspecto adicional de la presente invención es también un procedimiento para fabricar etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) inventivos, dicho procedimiento comprende los siguientes pasos

(a) proporcionar una amina seleccionada entre amoníaco, 1,3-propilendiamina, bis-(3,3'-aminopropil)amina y bis-(3,3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina, o mezclas de los mismos

(b) opcionalmente, cianoetilación de dicha amina con acrilonitrilo en una relación de 100:1 a 1:2,5, preferiblemente de 10:1 a 1:2,5, más preferiblemente de 3:1 a 1:2,1, seguida de hidrogenación, para obtener oligopropilenimas con 2, 3 y 4 unidades de repetición,

(c) opcionalmente, purificación de la oligopropilenimina del paso b),

(d) la etoxilación de dicha amina y/o oligopropilenimina del paso a, b o c, y,

(e) cuaternización y trans-sulfatación al menos parciales con un sulfato de di-alkilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

En una realización preferida del proceso inventivo, el paso de purificación (c) se realiza para obtener oligopropilenimas con 2, 3 y 4 unidades de repetición, o mezclas de las mismas, con una pureza de al menos el 80 % en peso, preferiblemente de al menos el 90 % en peso.

En una realización preferida del proceso inventivo descrito anteriormente, la cuaternización en el paso (e) se realiza con sulfato de dimetilo.

En otra realización preferida del proceso inventivo descrito anteriormente, la trans-sulfatación en el paso (e) se realiza con ácido sulfúrico como un catalizador.

En otra realización preferida del proceso inventivo, la trans-sulfatación en el paso (e) se realiza cuantitativamente (>=80 %) y se obtiene un polímero ligeramente catiónico o neutro neto.

En otra realización preferida del proceso inventivo descrito anteriormente, el proceso incluye además un paso posterior de neutralización del ácido sulfúrico con una base seleccionada entre hidróxidos de metales alcalinos y aminas. Preferiblemente, puede utilizarse una base seleccionada entre aminas, más preferiblemente alcanolaminas, o disoluciones acuosas de las mismas.

En una realización preferida del proceso inventivo, la etoxilación en el paso (d) se realiza en dos subpasos, específicamente, (i) conversión con hasta un mol de EO por función N-H, seguida de (ii) conversión con más óxido de etileno bajo catálisis alcalina.

Un aspecto adicional de la presente invención son también los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) definidos anteriormente, obtenibles mediante el procedimiento inventivo descrito anteriormente (y descrito a continuación con más detalle).

Los pasos (a) a (c) del proceso inventivo antes mencionado pueden realizarse como se indica a continuación.

Mediante la Ruta A:

Puede añadirse gota a gota un equivalente de acrilonitrilo a un exceso de 1,3-propilendiamina, bis-(3,3'-aminopropil)amina, o bis-(3,3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina, o mezclas de las mismas (hasta 100 equivalentes), opcionalmente disueltas en un disolvente, en un recipiente de reacción a una temperatura entre 5 °C y 80 °C, como se ha descrito previamente en CN107311891. Tras la adición completa, la reacción puede agitarse a la temperatura indicada hasta que los materiales de partida se hayan consumido por completo y, a continuación, enfriarse a temperatura ambiente. Tras una purificación opcional (pero preferiblemente sin purificación), la mezcla bruta puede someterse a una hidrogenación en un reactor a presión catalizada por un catalizador de [Cu], [Co], [Ni], [Pd], [Pt] o [Ru] con o sin disolvente a elevadas presiones de hidrógeno y

opcionalmente de amoníaco, como se ha descrito anteriormente en DD238043 y/o JP08333308 y/o WO2018046393. Durante la hidrogenación, la temperatura puede estar entre 70 °C y 200 °C, preferiblemente entre 70 °C y 150 °C, y la presión del hidrógeno entre 100 y 25000 kPa (1 y 250 bar), preferiblemente entre 5000 y 25000 kPa (50 y 250 bar). El catalizador puede eliminarse, por ejemplo, por filtración, y los volátiles pueden eliminarse a presión reducida. La mezcla obtenida de los compuestos oligoamino deseados puede separarse en el siguiente paso mediante destilación a presión reducida (< 100 kPa (<1 bar)) para producir los compuestos objetivo purificados, bis-(3,3'-aminopropil)amina, bis-(3,3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina o tris-(3,3',3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina.

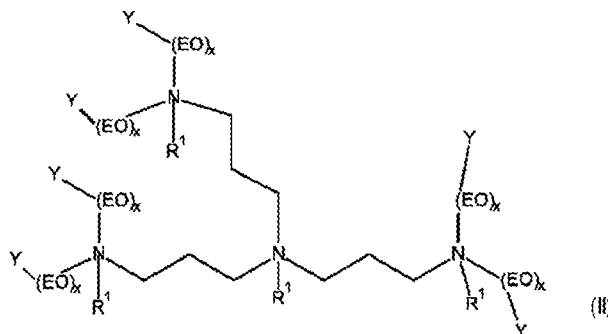
Mediante la Ruta B:

El acrilonitrilo (hasta 2,5 equivalentes) puede añadirse gota a gota a un equivalente de amoníaco, 1,3-propilendiamina, bis-(3,3'-aminopropil)amina, o bis-(3,3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina, o mezclas de los mismos, opcionalmente disueltos en un disolvente, en un recipiente de reacción a una temperatura entre 5 °C y 80 °C, como se ha descrito previamente en CN102941160 y/o WO9214709. Una vez completada la reacción de adición, ésta puede agitarse a la temperatura indicada hasta que los materiales de partida se hayan consumido por completo y, a continuación, enfriarse a temperatura ambiente. Tras una purificación opcional (pero preferiblemente sin purificación), la mezcla bruta puede someterse a una hidrogenación en un reactor a presión catalizada por un catalizador de [Cu], [Co], [Ni], [Pd], [Pt] o [Ru] con o sin disolvente a elevadas presiones de hidrógeno y opcionalmente de amoníaco, como se ha descrito anteriormente en DD238043 y/o JP08333308 y/o WO 2018046393. Durante la hidrogenación, la temperatura puede estar entre 70 °C y 200 °C, preferiblemente entre 70 °C y 150 °C, y la presión del hidrógeno entre 100 y 25000 kPa (1 y 250 bar), preferiblemente entre 5000 y 25000 kPa (50 y 250 bar). El catalizador puede eliminarse, por ejemplo, por filtración, y los volátiles pueden eliminarse a presión reducida. La mezcla obtenida de los compuestos oligoamino deseados puede separarse en el siguiente paso mediante destilación a presión reducida (<100 kPa (<1 bar) para producir los compuestos objetivo purificados, bis-(3,3'-aminopropil)amina, bis-(3,3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina o tris-(3,3',3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina.

La mezcla bruta de acuerdo con la ruta (A) o (B) contiene predominantemente (>50 % mol) oligoaminas lineales, preferiblemente más de 70 % mol de oligoaminas lineales, más preferiblemente más de 80 % mol de oligoaminas lineales.

En una realización preferida de la invención, la mezcla bruta según la ruta (A) o (B) se purifica por destilación, para eliminar cualquier impureza de monómeros, otros oligómeros o estructuras ramificadas e isómeros ramificados, respectivamente, para obtener los compuestos objetivo lineales, bis-(3,3'-aminopropil)amina, bis-(3,3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina o tris-(3,3',3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina, o mezclas de los mismos, con una pureza de al menos el 80 % en peso, más preferiblemente de al menos el 90 % en peso y aún más preferiblemente >95 % en peso.

En una realización de la invención, la bis-(3,3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina purificada, o las mezclas que contienen la misma, pueden contener un compuesto isomérico (estructura después de la alcoxilación/modificación de acuerdo con la fórmula (II)) en una relación de 10:1 % mol o superior.



en donde  
 R<sup>1</sup> son iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, H y un par de electrones libres, en donde al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 80 %, más preferiblemente al menos el 90 %, de todos los R<sup>1</sup> son alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 EO significa -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O,  
 Y son iguales o diferentes y se seleccionan entre SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y H, en donde al menos el 30 %, preferiblemente al menos el 50 % de todos los Y son SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  
 x son iguales o diferentes y se seleccionan de 5 a 50.

El paso (d) del proceso de fabricación anterior puede realizarse como se indica a continuación.

El paso d) del proceso inventivo se caracteriza por utilizar únicamente óxido de etileno como agente de alcoxilación. Otros óxidos de alquileno como el óxido de propileno no son útiles para el proceso inventivo y no dan lugar al producto inventivo ni a sus propiedades en la aplicación en el lavado.

5 En una realización preferida del paso (d) del proceso de fabricación inventivo, la etoxilación se realiza en dos pasos.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el óxido de etileno se añade en un primer paso (i) del paso (d) de proceso en una cantidad de 0,2 a 1,0 unidades de óxido de etileno por grupo NH de la oligopropilenimina (PPI), preferiblemente de 0,5 a 0,99, más preferiblemente de 0,6 a 0,95 unidades de óxido de etileno por grupo NH de la oligopropilenimina (PPI), aún más preferiblemente de 0,70 a 0,95 unidades de óxido de etileno por grupo NH de la oligopropilenimina (PPI) (infrahidroxietilación).

15 En una realización preferida del proceso inventivo, la cantidad mínima de unidades de óxido de etileno por grupo NH añadidas en el paso (i) es al menos idéntica a la cantidad de catalizador básico C añadida posteriormente en el paso (ii), o superior, para evitar la formación de polietilenglicol por reacción directa del catalizador C con el óxido de etileno durante el paso (ii).

20 Preferiblemente, la suma de las cantidades de óxido de etileno EO añadidas en los pasos (i) y (ii) se encuentra en el rango de 5 a 50 unidades de óxido de etileno por grupo NH de la oligopropilenimina (PPI), más preferiblemente de 10 a 40 unidades de óxido de etileno por grupo NH de la oligopropilenimina (PPI), más preferiblemente de 15 a 30 unidades de óxido de etileno por grupo NH de la oligopropilenimina (PPI).

25 Preferiblemente, el primer paso (i) del paso de proceso (d) se lleva a cabo en ausencia de un catalizador básico. Puede añadirse agua en el primer paso (i) del paso de proceso (d).

En una realización de la presente invención, el segundo paso (ii) del paso (d) del proceso inventivo se lleva a cabo en presencia de un catalizador básico. Las bases adecuadas son, por ejemplo, LiOH, NaOH, KOH, CsOH y mezclas de los mismos, alcóxidos de sodio o de potasio, tales como el metilato de potasio (KOCH<sub>3</sub>), el terc-butóxido de potasio, el metilato de sodio (NaOCH<sub>3</sub>), el n-hexanolato de sodio y el etóxido de sodio. Otros ejemplos de catalizadores son los hidruros de metales alcalinos y los hidruros de metales alcalinotérreos, tales como el hidruro de sodio y el hidruro de calcio, y los carbonatos de metales alcalinos, tales como el carbonato de sodio y el carbonato de potasio. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinos, con preferencia al hidróxido de potasio y al hidróxido de sodio, y a los alcóxidos de metales alcalinos, con preferencia al metilato de potasio (KOCH<sub>3</sub>) y al metilato de sodio (NaOCH<sub>3</sub>). Se da especial preferencia al hidróxido de potasio y al metilato de potasio (KOCH<sub>3</sub>). Las cantidades de uso típicas para la base, por ejemplo, KOH, son de 0,02 a 10 % en peso, en particular de 0,05 a 1 % en peso, en relación con la oligopropilenimina etoxilada (EPPI).

40 En una realización preferida del proceso inventivo, el catalizador básico C sólo se utiliza en el segundo paso (ii) y se selecciona del grupo que consiste en catalizadores básicos que contienen metales alcalinotérreos.

Una realización específicamente preferida de un catalizador básico en el proceso inventivo es el KOH; el KOH puede utilizarse en el proceso inventivo como disolución en agua.

45 En una realización del proceso inventivo, el catalizador básico C se añade en una cantidad del 0,05 al 0,3 % en peso, preferiblemente del 0,15 al 0,25 % en peso, en relación con la oligopropilenimina etoxilada (EPPI).

50 En una realización, la temperatura durante el primer paso (i) del paso (d) del proceso inventivo está en el rango de 90 °C a 160 °C, preferiblemente de 100 °C a 150 °C, más preferiblemente de 110 °C a 140 °C.

En una realización, la temperatura durante el segundo paso (ii) del paso (d) del proceso inventivo está en el rango de 100 °C a 180 °C, preferiblemente de 120 °C a 160 °C, más preferiblemente de 120 °C a 145 °C.

55 También son posibles temperaturas más altas que las especificadas anteriormente durante los pasos de alcoxilación, pero no se prefieren, ya que suelen dar lugar a productos (más) coloreados.

60 En una realización de la presente invención, la reacción durante el primer paso (i) del paso (d) del proceso inventivo puede llevarse a cabo a una presión total de hasta 1500 kPa (15 bares), preferiblemente de hasta 1000 kPa (10 bares), por ejemplo, de 100 a 600 kPa (1 a 6 bares). Los recipientes preferidos para llevar a cabo la reacción son los autoclaves y los reactores tubulares.

65 En una realización de la presente invención, la reacción durante el segundo paso (ii) del paso (d) del proceso inventivo puede llevarse a cabo a una presión total de hasta 1500 kPa (15 bares), preferiblemente de hasta 1000 kPa (10 bares), por ejemplo, de 200 a 1000 kPa (2 a 10 bares). Los recipientes preferidos para llevar a cabo la reacción son los autoclaves y los reactores tubulares. La reacción durante el segundo paso (ii) del paso (d) del proceso inventivo puede interrumpirse en diferentes intermedios (es decir, grados de alcoxilación) y puede

continuar con o sin adición adicional de catalizador.

El producto obtenido tras el paso ii) del paso d) del procedimiento inventivo, es decir, la oligopropilenimina etoxilada (EPPI), puede tratarse con un agente blanqueador. El agente blanqueador se selecciona preferiblemente del grupo formado por boratos, hipocloritos, borohidratos y peróxido de hidrógeno.

El paso (e) del proceso inventivo antes mencionado: Cuaternización y trans-sulfatación (al menos parciales) con un sulfato de di-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

El paso de cuaternización y trans-sulfatación (e) es un proceso basado en una combinación de cuaternización de los grupos amino de la cadena principal del EPPI y sulfatación de las moléculas hidroxilo terminales de las cadenas laterales de óxido de polietileno. Desde un punto de vista más general, el paso de cuaternización y trans-sulfatación (e) comprende un subpaso (e1) que forma una especie sulfatante (= cuaternización) y un subpaso (e2) que proporciona una sulfatación controlable de una o más moléculas de hidroxilo (= trans-sulfatación).

El primer subpaso requerido (e1) del proceso se lleva a cabo en condiciones básicas o próximas al pH neutro. El segundo subpaso (e2) del proceso se lleva a cabo en condiciones ácidas.

El proceso se describe detalladamente a continuación:

Subpaso (e1) (cuaternización): En una realización preferida de la presente invención, de 0,5 a 1,0 equivalentes de un agente sulfatante, preferiblemente de 0,8 a 0,99 equivalentes y más preferiblemente de 0,9 a 0,99 equivalentes se hacen reaccionar con un grupo amino terciario de la oligopropilenimina etoxilada, para formar iones de amonio cuaternario en la cadena principal de la oligoamina y una cantidad igual de especies sulfatantes. Si se desea, el proceso puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente, preferiblemente pueden utilizarse disolventes no reactivos como el tolueno, la glicina o la diglicina. Los agentes sulfatantes preferidos de acuerdo con la presente invención son los sulfatos de dialquilo, preferiblemente el sulfato de di-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, más preferiblemente el sulfato de di-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y más preferiblemente el sulfato de dimetilo. El subpaso (e1) del proceso de la presente invención se lleva a cabo en condiciones básicas o próximas al pH neutro, a una temperatura de 0 °C a 180 °C, preferiblemente de 40 °C a 100 °C y aún más preferiblemente de 50 °C a 90 °C. La reacción, cuando es exotérmica, puede controlarse por cualquier medio adecuado, por ejemplo, enfriando el recipiente de reacción o proporcionando un condensador de reflujo.

Subpaso (e2) (trans-sulfatación): La formación de una especie de hidroxilo sulfatado es el segundo paso necesario del proceso de la presente invención. Se requiere un equivalente de una especie sulfatante por cada resto de hidroxilo que deba sulfatarse. El número de especies sulfatantes en el proceso inventivo es idéntico al número de iones de amonio cuaternario en la cadena principal de la oligoamina. Dependiendo del grado de conversión durante el paso de trans-sulfatación, el producto obtenido tras el subpaso (e2) será un polímero modificado anfóticamente con (i) una carga neta de cero (= polímero neutro), es decir, idéntico número de iones de amonio cuaternario en la cadena principal de la oligoamina y de grupos hidroxilo sulfatados, en caso de una conversión total (100 %) de la especie sulfatante durante el paso de trans-sulfatación; o ii) una carga neta positiva (= polímero ligeramente catiónico), es decir, un número ligeramente superior de iones de amonio cuaternario en la cadena principal de la oligoamina en comparación con los grupos hidroxilo sulfatados, en caso de una conversión sólo parcial (<100 %) durante el paso de trans-sulfatación. Para controlar el grado de conversión durante el paso de trans-sulfatación, el formulador puede eliminar el alcohol, preferiblemente el alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, más preferiblemente metanol (dependiendo del tipo de sulfato de di-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> empleado en el paso (e1)), que se forma como subproducto. De hecho, la cantidad relativa de subproducto alcohólico que se elimina puede utilizarse como una herramienta para controlar el grado de conversión del paso de trans-sulfatación. Puede utilizarse cualquier proceso que resulte conveniente para el formulador, por ejemplo la destilación, la absorción en un tamiz molecular, la cristalización o la precipitación, preferiblemente la destilación. En muchos casos, se preferirá la eliminación del alcohol subproducto ya durante la reacción, preferiblemente por destilación.

El grado de conversión durante el paso de trans-sulfatación de acuerdo con la presente invención es de al menos el 50 %, preferiblemente de al menos el 80 %. Por lo tanto, la relación preferida de R<sup>1</sup> = alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> a Y = SO<sub>3</sub><sup>-</sup> en la fórmula (I) es en promedio de 1,0:1,0 a 1,0:0,8.

El producto final tras el subpaso (e2) se obtiene como un zwitterión interno con carga catiónica potencialmente adicional en caso de conversión incompleta (<100 %) de la especie sulfatante durante el paso de trans-sulfatación. Los contraiones de los átomos de nitrógeno cuaternizados son iones SO<sub>3</sub><sup>-</sup> que conducen a la formación de los zwitteriones internos, y potencialmente iones de sulfato de alquilo adicionales (sulfatos de monoalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>), preferiblemente iones de sulfato de metilo, en caso de conversión incompleta durante el paso de trans-sulfatación.

El subpaso (e2) debe realizarse en condiciones ácidas. Los ácidos adecuados son, entre otros, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido metanosulfónico o los ácidos de Lewis (por ejemplo, el trifluoruro de boro). En el proceso de acuerdo con la presente invención, se emplea preferiblemente ácido sulfúrico. El ácido puede añadirse en cualquier cantidad suficiente para formar el producto deseado, sin embargo, el proceso de la presente invención se lleva a cabo a un pH inferior a aproximadamente 6, preferiblemente inferior a aproximadamente 4, más preferiblemente inferior a aproximadamente 3, y lo más preferiblemente a un pH de aproximadamente 2. De hecho,

se prefieren niveles de ácido de aproximadamente 0,01 a 1 de relación molar con respecto a la oligopropilenimina etoxilada (EPPI). El catalizador puede introducirse de cualquier manera que resulte conveniente para el formulador; sin embargo, debe utilizarse una buena mezcla. Alternativamente, el ácido puede generarse *in situ* añadiendo un exceso de agente sulfatante y permitiendo que este exceso de agente reaccione con una fuente limitada de protones, entre otros, el agua. El subpaso (e2) del proceso de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de 0 °C a 200 °C, preferiblemente de 40 °C a 150 °C y aún más preferiblemente de 70 °C a 120 °C. La reacción cuando es exotérmica puede controlarse por cualquier medio adecuado, por ejemplo, enfriando el recipiente de reacción o proporcionando un condensador de reflujo.

El uso de ácido sulfúrico en la realización preferida de la presente invención puede dar lugar a una sulfatación adicional de los grupos hidroxilo de la oligopropilenimina etoxilada como una reacción secundaria en menor medida, además de la conversión de los grupos hidroxilo en grupos sulfato a partir del proceso de trans-sulfatación (es decir, a través del di-alkilsulfato de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> empleado).

El producto final tras el subpaso (e2) puede purificarse aún más para eliminar los subproductos volátiles y/o el catalizador ácido, preferiblemente el ácido sulfúrico, o puede aislarse como mezcla. Los subproductos volátiles, por ejemplo, el 1,4-dioxano, pueden eliminarse, por ejemplo, mediante destilación o extracción al vacío. En caso de que el catalizador ácido no se elimine del producto final tras el subpaso (e2), la mezcla puede aislarse como tal o el catalizador ácido puede neutralizarse. En una realización preferida de la presente invención, el catalizador ácido no se elimina, sino que se neutraliza. Puede utilizarse cualquier base adecuada para neutralizar el ácido, entre otras, hidróxido de amonio, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario o aminas. Se utilizan preferiblemente hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o aminas, y aún más preferiblemente hidróxido de sodio, alcanolaminas o disoluciones acuosas de los mismos.

En una realización de la presente invención, se utilizan alcanolaminas para la neutralización del catalizador ácido. En caso de que el ácido empleado sea ácido sulfúrico, se está formando la sal de sulfato de una alcanolamina y los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente inventivos (A) se obtienen finalmente en una mezcla que comprende además la sal de sulfato de una alcanolamina y agua, si se están utilizando disoluciones acuosas de las bases.

El producto final tras el subpaso (e2), en su caso tras la eliminación o neutralización del catalizador ácido, puede mezclarse con agua en cualquier relación. Preferiblemente, el producto final tras el subpaso (e2) se mezcla con agua en una relación de 1 a 80 % en peso, más preferiblemente con agua en una relación de 1 a 60 % en peso, aún más preferiblemente con agua en una relación de 5 a 50 % en peso, y lo más preferiblemente con agua en una relación de 10 a 40 % en peso, para reducir la viscosidad y mejorar la manipulación.

Un paso opcional de la elaboración puede incluir también el ajuste del pH del producto final, especialmente si el producto se obtiene como disolución acuosa. Puede utilizarse cualquier base o ácido adecuado para ajustar el pH. Como base se utilizan preferiblemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o aminas; como ácido, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido metanosulfónico. En una realización de la presente invención, se utilizan alcanolaminas para ajustar el pH. Se prefiere un pH neutro a ligeramente alcalino de la disolución acuosa del polímero inventivo para proteger los grupos sulfato de ser hidrolizados y escindidos a grupos hidroxilo libres. Por lo tanto, el pH del producto final en agua se ajusta preferiblemente a un pH de 6 a 14, más preferiblemente a un pH de 6 a 11, y aún más preferiblemente a un pH de 7 a 10.

Además, pueden añadirse agentes antimicrobianos para mejorar la conservación de la disolución acuosa del producto final.

El siguiente es un ejemplo no limitativo del proceso de acuerdo con la presente invención: El producto de alcoxilato obtenido del paso (d) del proceso inventivo descrito anteriormente puede calentarse a una temperatura elevada, normalmente entre 50° y 90° C, y llenarse en el reactor bajo atmósfera protectora (por ejemplo, atmósfera de nitrógeno). Puede dosificarse en el reactor un exceso molar con respecto a la oligopropilenimina etoxilada (EPPI) de un sulfato de di-alkilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo sulfato de dimetilo (DMS), preferiblemente en un intervalo de tiempo comprendido entre una hora y cinco horas, de forma que la temperatura del reactor no supere los 90 °C. A continuación, la reacción puede agitarse durante un tiempo para completar la reacción, por ejemplo, entre una hora y cinco horas, a una temperatura que no supere los 90 °C.

A continuación, puede añadirse menos de un equivalente de ácido sulfúrico en relación con la oligopropilenimina etoxilada (EPPI), y la temperatura puede fijarse en un valor comprendido entre 70° y 120° C. El reactor puede ponerse al vacío (por ejemplo, de 500 a 3000 Pa (5 a 30 mbar)) durante una a seis horas, opcionalmente bajo extracción de gas inerte. Una vez completada la reacción, puede añadirse hidróxido de sodio o trietanolamina (preferiblemente en disolución acuosa) y agua desmineralizada, y el pH puede ajustarse a un pH de 7 a 10. A continuación, el producto líquido puede retirarse del reactor.

El paso de trans-sulfatación (segunda parte del paso (e) del procedimiento inventivo) también puede realizarse de

forma análoga al procedimiento descrito en WO200424858A1 (Ejemplo 4).

Los polímeros finalmente obtenidos de acuerdo con esta invención tienen un peso molecular medio en peso (determinado por GPC, compare con la parte experimental) de 1000 a 20000 g/mol, preferiblemente de 1500 a 15000 g/mol y aún más preferiblemente de 2000 a 10000 g/mol. En una realización preferida de la invención, los etoxilatos de oligopropileno modificados anfotéricamente (A) tienen un peso molecular promedio en peso de 2500 a 8000 g/mol.

Formulaciones para lavado que comprenden compuestos inventivos

Otro aspecto de la presente invención es también una formulación para el lavado, que comprende al menos uno de los etoxilatos de oligopropileno modificados anfotéricamente (A) inventivos y/o una mezcla inventiva de compuestos como se ha descrito anteriormente.

Por lo tanto, un aspecto de la presente invención es también el uso de los etoxilatos de oligopropileno modificados anfotéricamente (A) inventivos y/o una mezcla inventiva de compuestos, como se ha descrito anteriormente, en aplicaciones de lavado.

Las formulaciones para el lavado de ropa de acuerdo con la invención pueden ser líquidas, geles o composiciones sólidas; las realizaciones sólidas abarcan, por ejemplo, polvos y comprimidos. Las composiciones líquidas pueden envasarse en dosis unitarias.

En una realización de la presente invención, el etoxilato de oligopropileno modificado anfotéricamente (A) es un componente de una formulación para el lavado (también denominada composición para el cuidado del lavado en esta memoria descriptiva) que comprende además al menos un tensoactivo aniónico (B).

Ejemplos de tensoactivos aniónicos adecuados (B) son las sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, de éter sulfatos de alcoholes grasos de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, de poliéter sulfatos de alcoholes grasos de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, de semiesteres de ácido sulfúrico de alquilfenoles de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> etoxilados (etoxilación: 3 a 50 mol de óxido de etileno/mol), de ácidos alquilsulfónicos de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, de ésteres alquílicos de ácidos grasos sulfo de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo de ésteres metílicos de ácidos grasos sulfo de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, de ácidos alquilarilsulfónicos de C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente de ácidos n-alquilbencenosulfónicos de C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, de alquil alcoxi carboxilatos de C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> y de jabones, tales como, por ejemplo, los ácidos carboxílicos de C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>. Se da preferencia a las sales de metales alcalinos de los compuestos mencionados, de manera particularmente preferible a las sales de sodio.

En una realización de la presente invención, los tensoactivos aniónicos (B) se seleccionan entre ácidos n-alquilbencenosulfónicos de C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> y entre poliéter sulfatos de alcoholes grasos, que, en el contexto de la presente invención, son en particular semiesteres de ácido sulfúrico de alcanoles de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados (etoxilación: 1 a 50 mol de óxido de etileno/mol), preferiblemente de n-alcanoles de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender al menos un formador (C). En el contexto de la presente invención, no se hará ninguna distinción entre los formadores y los componentes denominados en otros lugares "co-formadores". Ejemplos de formadores (C) son los agentes de conformación, en lo sucesivo también denominados agentes complejantes (C), los compuestos de intercambio iónico y los agentes precipitantes (C). Los formadores se seleccionan entre citrato, fosfatos, silicatos, carbonatos, fosfonatos, amino carboxilatos y policarboxilatos.

En el contexto de la presente invención, el término citrato incluye las sales metálicas mono y dialcali y, en particular, la sal monosódica y preferiblemente trisódica del ácido cítrico, las sales de amonio o de amonio sustituido del ácido cítrico, así como el ácido cítrico. El citrato puede utilizarse como compuesto anhidro o como el hidrato, por ejemplo, como citrato de sodio dihidratado. Las cantidades de citrato se calculan con referencia al citrato trisódico anhidro.

El término fosfato incluye el metafosfato de sodio, el ortofosfato de sodio, el hidrogenofosfato de sodio, el pirofosfato de sodio y los polifosfatos, tal como el tripolifosfato de sodio. Sin embargo, es preferible que la composición de acuerdo con la invención esté libre de fosfatos y polifosfatos, subsumiendo los fosfatos de hidrógeno, por ejemplo, libre de fosfato trisódico, tripolifosfato pentasódico y metafosfato hexasódico ("libre de fosfatos"). En relación con los fosfatos y polifosfatos, "libre de" debe entenderse en el contexto de la presente invención como que el contenido de fosfato y polifosfato está en total en el rango de 10 ppm a 0,2 % en peso de la composición respectiva, determinado por gravimetría.

El término carbonatos incluye los carbonatos de metales alcalinos y los carbonatos de hidrógeno de metales alcalinos; se prefieren las sales de sodio. Particularmente preferido es el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Ejemplos de fosfonatos son los hidroxialcanofosfonatos y los aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) tiene especial importancia como formador. Se utiliza preferiblemente como sal sódica, siendo la sal disódica neutra y la sal tetrasódica alcalina (pH 9). Los

aminoalcanfosfonatos adecuados son preferiblemente el etilendiaminotetrametilenfosfonato (EDTMP), el dietilentriamino-pentametilenfosfonato (DTPMP) y también sus homólogos superiores. Se utilizan preferiblemente en forma de sales de sodio de reacción neutra, por ejemplo, como sal hexasódica de EDTMP o como sales hepta- y octa-sódicas de DTPMP.

Ejemplos de amino carboxilatos y policarboxilatos son los nitrilotriacetatos, tetraacetato de etilendiamina, pentaacetato de dietilentriamina, hexaacetato de trietilentetraamina, ácido tetraacético de propilendiaminas, etanol-diglicinas, diacetato de metilglicina y diacetato de glutamina. El término amino carboxilatos y policarboxilatos también incluye sus respectivas sales de amonio no sustituidas o sustituidas, y las sales de metales alcalinos, tales como las sales de sodio, en particular del respectivo compuesto totalmente neutralizado.

Los silicatos en el contexto de la presente invención incluyen en particular el disilicato de sodio y el metasilicato de sodio, los aluminosilicatos como por ejemplo las zeolitas y los silicatos en láminas, en particular los de fórmula  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , y  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o más formadores seleccionados entre materiales no mencionados anteriormente. Ejemplos de formadores son el ácido  $\alpha$ -hidroxipropiónico y el almidón oxidado.

En una realización de la presente invención, el formador (C) se selecciona entre los policarboxilatos. El término "policarboxilatos" incluye policarboxilatos no poliméricos, tales como el ácido succínico, los disuccinatos de alquilo de  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{16}$ , los disuccinatos de alqueno de  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{16}$ , el ácido N,N'-disuccínico de etilendiamina, el diacetato de ácido tartárico, los malonatos de metales alcalinos, el monoacetato de ácido tartárico, el ácido propanotricarboxílico, el ácido butanetetracarboxílico y el ácido ciclopentanetetracarboxílico.

Los policarboxilatos oligoméricos o poliméricos son, por ejemplo, el ácido poliaspártico o, en particular, las sales de metales alcalinos de homopolímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico.

Los comonómeros adecuados son los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, tales como el ácido maleico, el ácido fumárico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico y el ácido citracónico. Un polímero adecuado es, en particular, el ácido poliacrílico, que tiene preferiblemente un peso molecular  $M_w$  promedio en el rango de 2000 a 40 000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 10 000 g/mol, en particular de 3000 a 8000 g/mol.

Otros policarboxilatos copoliméricos adecuados son, en particular, los de ácido acrílico con ácido metacrílico y los de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

También es posible utilizar copolímeros de al menos un monómero del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos de  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$  o dicarboxílicos de  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$  monoetilénicamente insaturados o anhídridos de los mismos, tales como el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y el ácido citracónico, con al menos un comonómero modificado hidrofílica o hidrofóbicamente como se indica a continuación.

Los comonómeros hidrófobos adecuados son, por ejemplo, el isobuteno, el diisobuteno, el buteno, el penteno, el hexeno y el estireno, las olefinas con diez o más átomos de carbono o mezclas de las mismas, tales como, por ejemplo, el 1-deceno, el 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno,  $\alpha$ -olefina de  $\text{C}_{22}$ , una mezcla de  $\alpha$ -olefinas de  $\text{C}_{20}$ - $\text{C}_{24}$  y poliisobuteno con un promedio de 12 a 100 átomos de carbono por molécula.

Los comonómeros hidrófilos adecuados son los monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, y también los monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alqueno. A modo de ejemplo, pueden mencionarse: alcohol alílico, isoprenol, (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol), (met)acrilato de metoxipropilenglicol, (met)acrilato de metoxipolibutilenglicol, (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (met)acrilato de etoxipoli(etilenglicol), (met)acrilato de etoxipropilenglicol, (met)acrilato de etoxipolibutilenglicol y (met)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). Los polialquilenglicoles pueden comprender aquí de 3 a 50, en particular de 5 a 40, y especialmente de 10 a 30 unidades de óxido de alqueno por molécula.

Los monómeros que contienen grupos de ácidos sulfónicos especialmente preferidos aquí son el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanesulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida, y sales de dichos ácidos, tales como las sales de sodio, potasio o amonio de los mismos.

Los monómeros que contienen grupos fosfonato especialmente preferidos son el ácido vinilfosfónico y sus sales.

Además, los polímeros anfotéricos también pueden utilizarse como formadores.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender, por ejemplo, en el rango de en total 0,1 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 50 % en peso, preferiblemente hasta 20 % en peso, de formador(es) (C), especialmente en el caso de formulaciones sólidas. Las formulaciones líquidas de acuerdo con la invención comprenden preferiblemente en el rango del 0,1 al 8 % en peso de formador (C).

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más portadores alcalinos. Los portadores alcalinos garantizan, por ejemplo, un pH de al menos 9 si se desea un pH alcalino. Son adecuados, por ejemplo, los carbonatos de metales alcalinos, los carbonatos de hidrógeno de metales alcalinos y los metasilicatos de metales alcalinos mencionados anteriormente y, además, los hidróxidos de metales alcalinos. Un metal alcalino preferido es en cada caso el potasio, dándose especial preferencia al sodio.

En una realización de la presente invención, la formulación para el lavado de acuerdo con la invención comprende adicionalmente al menos una enzima (D).

Las enzimas útiles son, por ejemplo, una o más lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, hemicelulasas, fosfolipasas, esterases, pectinasas, lactasas y peroxidasas, y combinaciones de al menos dos de los tipos anteriores.

La enzima (D) puede incorporarse a niveles suficientes para proporcionar una cantidad eficaz para la limpieza. La cantidad preferida está en el rango del 0,001 % al 5 % en peso de enzima activa en la composición detergente de acuerdo con la invención. Junto con las enzimas también pueden utilizarse sistemas estabilizadores de enzimas, tales como, por ejemplo, iones de calcio, ácido bórico, ácido borónico, propilenglicol y ácidos carboxílicos de cadena corta. En el contexto de la presente invención, los ácidos carboxílicos de cadena corta se seleccionan entre los ácidos monocarboxílicos con 1 a 3 átomos de carbono por molécula y entre los ácidos dicarboxílicos con 2 a 6 átomos de carbono por molécula. Ejemplos preferidos son el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido oxálico, el ácido succínico, el  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ , el ácido adípico y mezclas de al menos dos de los anteriores, así como las respectivas sales de sodio y potasio.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más agentes blanqueadores (E) (lejías).

Los blanqueadores preferidos (E) se seleccionan entre el perborato de sodio, anhidro o, por ejemplo, como el monohidrato o como el tetrahidrato o el llamado dihidrato, el percarbonato de sodio, anhidro o, por ejemplo, como el monohidrato, y el persulfato de sodio, en donde el término "persulfato" incluye en cada caso la sal del perácido  $\text{H}_2\text{SO}_5$  y también el peroxodisulfato.

A este respecto, las sales de metales alcalinos pueden ser también en cada caso carbonato ácido de metales alcalinos, perborato ácido de metales alcalinos y persulfato ácido de metales alcalinos. Sin embargo, en cada caso se prefieren las sales metálicas de dialcali.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo pueden seleccionarse entre catalizadores de blanqueo a base de oxaziridinio, sales de metales de transición que potencian el blanqueo o complejos de metales de transición, tales como, por ejemplo, complejos de manganeso-, hierro-, cobalto-, rutenio- o molibdeno-saleno, o complejos de carbonilo. Los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípodos que contienen nitrógeno, y también los complejos de cobalto-, hierro-, cobre- y rutenio-amina también pueden utilizarse como catalizadores de blanqueo.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más activadores del blanqueo, por ejemplo, tetraacetil etilendiamina, tetraacetilmetilendiamina, tetraacetilglicoluril, tetraacetilhexilendiamina, fenolsulfonatos acilados, tales como, por ejemplo, n-nonanoil- o isononanoiloxibenceno sulfonatos, sales de N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de acetonitrilo trimetilamonio, N-acilimidaz, tales como, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o quats de nitrilo (sales de acetonitrilo trimetilamonio).

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más inhibidores de la corrosión (F). En el presente caso, debe entenderse que incluye aquellos compuestos que inhiben la corrosión del metal. Ejemplos de inhibidores de la corrosión adecuados son los triazoles, en particular los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles, también los derivados del fenol, tales como, por ejemplo, la hidroquinona, el pirocatecol, la hidroquinona, el ácido gálico, el floglucinol o el pirogalol.

En una realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención comprenden en total en el rango de 0,1 a 1,5 % en peso de inhibidor de corrosión.

Las formulaciones de acuerdo con la invención también pueden comprender otros polímeros limpiadores (G) o

polímeros de liberación de suciedad (H). Los polímeros limpiadores adicionales (G) pueden incluir, sin limitación, polietileniminas multifuncionales (por ejemplo, Sokalan® HP20 de BASF) y/o diaminas multifuncionales (por ejemplo, Sokalan® HP96 de BASF).

5 Las formulaciones para el lavado que comprenden los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) inventivos pueden comprender también al menos un agente antimicrobiano (I).

10 El agente antimicrobiano puede seleccionarse de la lista que consiste en 2-fenoxietanol (No. CAS: 122-99-6, por ejemplo, Protectol® PE disponible en BASF) y 4,4'-dicloro-2-hidroxdifeniléter (No. CAS: 3380-30-1), y combinaciones de los mismos.

El 4,4'-dicloro-2-hidroxdifeniléter puede utilizarse como disolución, por ejemplo, una disolución de 30 % en peso de 4,4'-dicloro-2-hidroxdifeniléter en 1,2-propilenglicol, por ejemplo, Tinosan® HP 100 disponible de BASF.

15 La formulación inventiva para el lavado puede comprender al menos un agente antimicrobiano de la lista anterior y/o una combinación de los mismos, y/o una combinación con al menos otro agente antimicrobiano no enumerado aquí.

20 El agente antimicrobiano puede añadirse a la formulación inventiva para el lavado en una concentración del 0,0001 al 10 % en relación con el peso total del polímero.

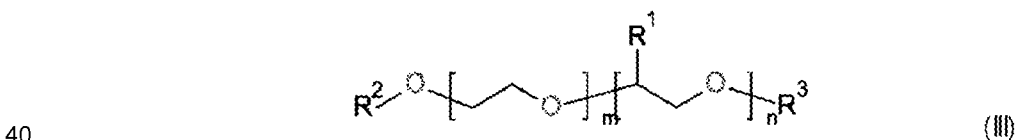
25 Preferiblemente, la formulación contiene 2-fenoxietanol en una concentración del 0,01 % al 5 %, más preferiblemente del 0,1 % al 2 % y/o 4,4'-dicloro 2-hidroxdifenil éter en una concentración del 0,001 % al 1 %, más preferiblemente del 0,002 % al 0,6 % (en todos los casos en relación con el peso total del polímero).

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender al menos un tensoactivo adicional, seleccionado entre tensoactivos no iónicos y tensoactivos anfóteros.

30 Tensoactivos no iónicos

Ejemplos de tensoactivos (adicionales) son, en particular, los tensoactivos no iónicos. Los tensoactivos no iónicos preferidos son los alcoholes alcoxilados y los alcoholes grasos alcoxilados, los copolímeros dibloque y multibloque de óxido de etileno y óxido de propileno, y los productos de reacción del sorbitán con óxido de etileno u óxido de propileno, además de los etoxilatos de alquilfenol, los alquilglucósidos, las amidas de ácidos grasos polihidroxi (glucamidas) y los denominados óxidos de amina.

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



en el que las variables se definen como se indica a continuación

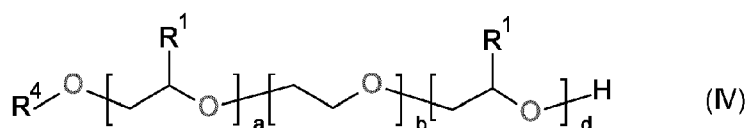
45 R<sup>1</sup> se selecciona entre alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal, preferiblemente etilo, y particularmente preferiblemente metilo, R<sup>2</sup> se selecciona entre alquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>, por ejemplo, n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, n-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> o n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>,

R<sup>3</sup> se selecciona entre alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo o isodecilo,

50 m y n están en el rango de cero a 300, en donde la suma de n y m es al menos uno. Preferiblemente, m está en el rango de 1 a 100 y n está en el rango de 0 a 30.

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

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



en el que las variables se definen como se indica a continuación

R<sup>1</sup> es idéntico o diferente y se selecciona entre alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal, preferiblemente idéntico en cada caso, y etilo y, de forma particularmente preferible, metilo,

R<sup>4</sup> se selecciona entre alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, en particular n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, n-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>,

a es un número en el rango de cero a 6, preferiblemente de 1 a 6,

b es un número en el rango de cero a 20, preferiblemente de 4 a 20,

d es un número en el rango de 4 a 25.

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

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

Otros tensoactivos no iónicos adecuados se seleccionan entre copolímeros dibloque y multibloque, compuestos de óxido de etileno y óxido de propileno. Otros tensoactivos no iónicos adecuados se seleccionan entre los ésteres de sorbitán etoxilados o propoxilados. También son adecuados los óxidos de amina, tal como el óxido de lauril dimetilamina ("óxido de lauramina") o los etoxilatos de alquilfenol o los poliglicósidos de alquilo o las amidas de polihidroxiácidos grasos (glucamidas). Encontrará un resumen de otros tensoactivos no iónicos adecuados en EP-A 0 851 023 y en DE-A 198 19 187.

También puede haber mezclas de dos o más tensoactivos no iónicos diferentes.

Ejemplos de tensoactivos anfóteros son las alquilbetaínas de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> y las sulfobetaínas.

Las formulaciones de acuerdo con la invención también pueden comprender agua y disolventes orgánicos adicionales, por ejemplo, etanol o propilenglicol.

Otros ingredientes opcionales pueden ser, entre otros, modificadores de la viscosidad, tensoactivos catiónicos, agentes potenciadores o reductores de la espuma, perfumes, tintes, abrillantadores ópticos y agentes inhibidores de la transferencia del tinte.

### Ejemplos

En los párrafos siguientes se dan varios ejemplos experimentales para ilustrar algunos aspectos de la presente invención.

Síntesis de los ejemplos inventivos y comparativos:

Síntesis de oligoaminas

Síntesis de bis-(3,3'-aminopropil)amina (dipropilenoetriamina, DPTA)

El acrilonitrilo (7,8 kg, 0,15 kmol, 1,0 equiv.) se introdujo gota a gota en un exceso de 1,3-diaminopropano (27,0 kg, 0,36 kmol, 2,5 equiv.) en un recipiente de reacción a 60 °C y se mantuvo a 65 °C. Una vez completada la reacción de adición, se agitó durante 2 horas a 60 °C y después se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla bruta se analizó a continuación mediante cromatografía GC y se comprobó que daba una distribución del 45 % (% de área GC) de material de partida sin reaccionar, 47 % (% de área GC) de compuesto monocianoetilado deseado y 7 % (% de área GC) de compuesto dicianoetilado (34,8 kg). Posteriormente y sin ninguna purificación adicional, la mezcla bruta mencionada se sometió a una hidrogenación en un reactor a presión de lecho fijo catalizada por un [Co]-catalizador a 90 °C y 20000 kPa (200 bares) de presión de hidrógeno junto con amoníaco (28-45 equiv.). La mezcla de oligoaminas brutas se sometió a una destilación fraccionada a presión reducida (de 14000 a 2000 Pa (140 a 20 mbar)) y a temperaturas elevadas (temperatura de columna de 120-220 °C) para dar DPTA (134 °C; 2000 Pa (20 mbar); pureza >99 %) como un líquido incoloro.

Análisis GC (columna RTX5 Amin de 30 m; temperatura de inyección a 60 °C y después calentada con 10 °C/min hasta 280 °C): R<sub>t</sub> = 11,39 min (DPTA) y R<sub>t</sub> = 17,25 min (TPTA).

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,75 (m, 8 H), 1,59 (m, 4 H), 1,09 (bs, 5 H) ppm.

<sup>13</sup>C-RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 40,0, 39,9, 39,7, 37,6, 37,4, 37,3 ppm.

Síntesis de bis-(3,3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina (tripropileno tetramina, TPTA)

El acrilonitrilo (795 g, 15,0 mol, 2,05 equiv.) se introdujo gota a gota en el 1,3-diaminopropano (542 g, 7,3 mol, 1,0 equiv.) en un recipiente de reacción a 13 °C en 4 horas y se mantuvo por debajo de 15 °C. Una vez completada la

- reacción de adición, se agitó durante otras 2 h a 15 °C y después se calentó a temperatura ambiente. Posteriormente y sin más purificación, la mezcla bruta mencionada se sometió a una hidrogenación en un reactor de presión discontinua catalizada por un catalizador Raney-Ni (5 % en peso) a 100 °C y 20000 kPa (200 bares) de presión de hidrógeno y se agitó durante 12 horas. Tras la reacción completa, ésta se apagó purgando el recipiente de reacción con nitrógeno, el catalizador se eliminó por filtración y los volátiles se eliminaron a presión reducida. El compuesto objetivo deseado se obtuvo tras destilación a presión reducida (300 Pa (3 mbar)) y a temperaturas elevadas (temperatura de columna de 170 °C) y dio TPTA (130 °C; 300 Pa (3 mbar); pureza >99 %) como un líquido incoloro
- 5
- 10 Análisis GC (columna RTX5 Amin de 30 m; temperatura de inyección a 60 °C y después calentada con 10 °C/min hasta 280 °C):  $R_t = 7,25$  min (TPTA).
- $^1\text{H-RMN}$  (500 MHz, MeOD):  $\delta = 4,6$  (m, 6 H), 2,7-2,6 (m, 12 H), 1,7-1,6 (bs, 6 H) ppm.
- 15  $^{13}\text{C-RMN}$  (125 MHz, MeOD):  $\delta = 49,1, 48,9, 48,8, 48,7, 48,5, 48,3, 40,6, 33,6, 30,1$  ppm.
- Síntesis de tris-(3,3',3"-aminopropil)-1,3-propilendiamina (tetrapropilpentamina, TPPA)
- El acrilonitrilo (339 g, 6,4 mol, 2,0 equiv.) se introdujo gota a gota en 3 horas en una mezcla de tripropilentetramina (TPTA, 598 g, 3,2 mol, 1,0 equiv.) en THF (750 mL) en un recipiente de reacción a 50 °C. Una vez completada la reacción de adición, se agitó durante otras 2 horas a 50 °C y después se enfrió a temperatura ambiente. Posteriormente y sin ninguna purificación adicional, la mezcla bruta mencionada se sometió a una hidrogenación en un reactor de presión discontinua catalizada por un catalizador Raney-Co (5 % en peso) en THF a 120 °C y 10000 kPa (100 bares) de presión de hidrógeno y se agitó durante 8 horas. Tras la reacción completa, ésta se apagó purgando el recipiente de reacción con nitrógeno, el catalizador se eliminó por filtración y el disolvente se eliminó a presión reducida. El compuesto objetivo deseado se obtuvo junto a la pentapropileno hexamina (PPHA) tras destilación a presión reducida (200 Pa (2 mbar)) y a temperaturas elevadas (270 °C de temperatura de columna) y dio TPPA (147 °C; 200 Pa (2 mbar); 93 % de pureza) como un aceite amarillo.
- 20
- 25
- 30 Análisis GC (columna RTX5 Amin de 30 m; temperatura de inyección a 80 °C y después calentada con 15 °C/min hasta 280 °C):  $R_t = 20,23$  min (TPPA).
- Polímero P1 (inventivo)
- 35 Se cargan 96,03 g de dipropileno triamina (DPTA, 0,83 mol, 1 equiv.) y 10 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 130 g de óxido de etileno (2,95 mol, 3,56 equiv.) en el reactor en un plazo de siete horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C para la post-reacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 221,5 g de un producto transparente y altamente viscoso.
- 40
- Se introducen 39,8 g del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 2,4 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se añaden 548 g de óxido de etileno (12,4 mol, 99,7 equiv.) en seis horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 589 g de un sólido marrón.
- 45
- Se calientan 200 g del etoxilato obtenido (0,044 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 16,2 g de sulfato de dimetilo (0,13 mol, 2,9 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 3,6 g de ácido sulfúrico (0,036 mol, 0,9 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres horas. Una vez completada la reacción, se añaden 5,4 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 40 g de agua desmineralizada, y el producto líquido anaranjado se retira del reactor.
- 50
- 55 Polímero P2 (inventivo)
- Se cargan 297,9 g de tetraamina de tripropileno (TPTA, 1,58 mol, 1 equiv.) y 29,8 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 335 g de óxido de etileno (7,61 mol, 4,81 equiv.) en el reactor en un plazo de diez horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 626,4 g de un producto transparente y altamente viscoso.
- 60
- 65 Se introducen 100 g del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 5,5 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con

## ES 2 983 533 T3

nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 200 kPa (2 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se añaden 1270 g de óxido de etileno (28,8 mol, 115,2 equiv.) en un plazo de 16 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 1374,2 g de un sólido marrón.

5 Se calientan 705,1 g del etoxilato obtenido (0,13 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 62,1 g de sulfato de dimetilo (0,49 mol, 3,8 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 8,0 g de ácido sulfúrico (0,08 mol, 0,6 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres  
10 horas. Una vez completada la reacción, se añaden 11,0 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 650 g de agua desmineralizada, y el producto líquido anaranjado se retira del reactor.

Polímero P3 (inventivo)

15 Se cargan 138,9 g de tetraamina de tripropileno (TPTA, 0,74 mol, 1 equiv.) y 13,9 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 156 g de óxido de etileno (3,54 mol, 4,81 equiv.) en el reactor en un plazo de diez horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante cinco horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 290 g de un producto  
20 transparente y altamente viscoso.

Se introducen 63 g del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 3,0 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a  
25 120 °C y se añaden 696 g de óxido de etileno (15,8 mol, 100,3 equiv.) en un plazo de 10 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 754,8 g de un sólido marrón.

Se calientan 556 g del etoxilato obtenido (0,12 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 57,4 g de sulfato de dimetilo (0,49 mol, 3,8 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 7,0 g de ácido sulfúrico (0,07 mol, 0,6 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres  
30 horas. Una vez completada la reacción, se añaden 10,0 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 500 g de agua desmineralizada, y el producto líquido anaranjado se retira del reactor.

35 Polímero P4 (inventivo)

Se cargan 173,8 g de tetraamina de tripropileno (TPTA, 0,92 mol, 1 equiv.) y 17,3 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 250  
40 kPa (2,5 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 195 g de óxido de etileno (4,43 mol, 4,81 equiv.) en el reactor en un plazo de diez horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 366,8 g de un producto transparente y altamente viscoso.

45 Se introducen 60 g del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 4,9 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se añaden 1159 g de óxido de etileno (26,2 mol, 174,6 equiv.) en un plazo de 15 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 1233 g de un sólido marrón.

50 Se calientan 488,1 g del etoxilato obtenido (0,06 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 29,3 g de sulfato de dimetilo (0,23 mol, 3,87 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 6,7 g de ácido sulfúrico (0,07 mol, 0,6 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres  
55 horas. Una vez completada la reacción, se añaden 8,5 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 488,1 g de agua desmineralizada, y el producto líquido anaranjado se retira del reactor.

60 Polímero P5 (inventivo)

Se cargan 83,3 g de tetraamina de tripropileno (TPTA, 0,44 mol, 1 equiv.) y 8,3 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 250  
65 kPa (2,5 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se dosifican 93,5 g de óxido de etileno (2,12 mol, 4,83 equiv.) en el reactor de forma que la presión interna no supere los 550 kPa (5,5 bares). Después, la mezcla de reacción se mantiene a 120 °C durante seis horas para la posreacción. Se añaden 9,1 g de hidróxido potásico (disolución acuosa al 50 %) y se elimina el agua a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y

se establece una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar). El reactor se calienta a 140 °C y se añaden 844 g de óxido de etileno (19,2 mol, 43,6 equiv.) de forma que la presión interna no supere los 550 kPa (5,5 bar). La mezcla se deja posreaccionar durante 6 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtienen 952,2 g de un líquido viscoso de color marrón.

5 Se cargan 494 g del alcoxilato obtenido previamente en un reactor de presión de acero, inertizado con nitrógeno, calentado a 140 °C. Se establece una presión previa de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bares) y se añaden 667,4 g de óxido de etileno (15,15 mol, 34,4 equiv.) al reactor de forma que la presión interna se mantenga por debajo de 550 kPa (5,5 bares). La mezcla se deja posreaccionar durante seis horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 1060,8 g de un sólido marrón como producto.

15 Se calientan 326,3 g del etoxilato obtenido (0,06 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 29,9 g de sulfato de dimetilo (0,24 mol, 3,9 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 4,0 g de ácido sulfúrico (0,04 mol, 0,68 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres horas. Una vez completada la reacción, se añaden 9,14 g de trietanolamina y 143,1 g de agua desmineralizada, y el producto líquido anaranjado se retira del reactor.

20 Polímero P6 (inventivo)

25 Se cargan 62,9 g de tetrapropileno pentaamina (TPPA, 0,26 mol, 1 equiv.) y 6,3 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 350 kPa (3,5 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 60 g de óxido de etileno (1,36 mol, 5,2 equiv.) en el reactor en un plazo de siete horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C para la post-reacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se añaden 6,2 g de hidróxido potásico (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 150 kPa (1,5 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se añaden 1435 g de óxido de etileno (32,575 mol, 125 equiv.) en un plazo de 12 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 1589,2 g de un sólido marrón.

35 Se calientan 314,2 g del etoxilato obtenido (0,05 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 31,4 g de sulfato de dimetilo (0,25 mol, 4,9 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 3,5 g de ácido sulfúrico (0,036 mol, 0,7 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres horas. Una vez completada la reacción, se añaden 5,0 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 300 g de agua desmineralizada, y el producto líquido anaranjado se retira del reactor.

40 **Ejemplos comparativos:**

Polímero CP1 (comparativo)

45 Se cargan 297,9 g de tetraamina de tripropileno (TPTA, 1,58 mol, 1 equiv.) y 29,8 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 335 g de óxido de etileno (7,61 mol, 4,81 equiv.) en el reactor en un plazo de diez horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 626,4 g de un producto transparente y altamente viscoso.

50 Se introducen 100 g del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 5,5 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 2bar. El reactor se calienta a 120 °C y se añaden 1270 g de óxido de etileno (28,8 mol, 115,2 equiv.) en un plazo de 16 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 1374,2 g de un sólido marrón.

Polímero CP2 (comparativo)

60 Se cargan 99,1 g de tetraamina de tripropileno (TPTA, 0,53 mol, 1 equiv.) y 9,9 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1,0 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 112 g de óxido de etileno (2,54 mol, 4,83 equiv.) en el reactor en un plazo de seis horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 210 g de un producto transparente y altamente viscoso.

65 Se introducen 39,2 g del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 1,1 g de

hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se añaden 498 g de óxido de etileno (11,3 mol, 115,2 equiv.) en un plazo de 10 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 536 g de un sólido marrón.

5 Se calientan 115 g del etoxilato obtenido (0,02 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 10,3 g de sulfato de dimetilo (0,08 mol, 3,9 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añade hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) para ajustar el pH a 8,2. El producto se obtiene como un sólido marrón claro.

Polímero CP3 (comparativo)

15 Se cargan 500 g de polipropilenimina y 17 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se dosifican 348 g de óxido de etileno en el reactor en un plazo de seis horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 120 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 825 g de un producto amarillo y altamente viscoso.

20 Se introducen 90 g del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 3,5 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 200 kPa (2 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se añaden 783 g de óxido de etileno (17,8 mol) en un plazo de 16 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 875 g de un sólido marrón.

25 Polímero CP4 (comparativo)

30 Se cargan 500 g de polipropilenimina y 17 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se dosifican 348 g de óxido de etileno en el reactor en un plazo de seis horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 120 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 825 g de un producto amarillo y altamente viscoso.

35 Se introducen 90 g del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 3,5 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 200 kPa (2 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se añaden 783 g de óxido de etileno (17,8 mol) en un plazo de 16 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 875 g de un sólido marrón.

40 Se calientan 78,1 g del etoxilato obtenido a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 6,6 g de sulfato de dimetilo (0,05 mol) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta hasta 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas y se neutraliza con 5,4 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y se obtienen 82,2 g de un sólido marrón.

45 33,0 g del sólido marrón se calentaron a 60 °C y se añaden 1,2 g de ácido sulfúrico al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres horas. Una vez completada la reacción, se añaden 2,7 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %). El producto se obtiene como un sólido marrón.

50 Polímero CP5 (comparativo)

55 Se cargan 98,9 g de 1,3-propilendiamina (1,3-PDA, 1,33 mol, 1 equiv.) y 9,9 g de agua en un reactor de presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1,0 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 189 g de óxido de etileno (4,29 mol, 3,23 equiv.) en el reactor en un plazo de seis horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 210 g de un producto transparente y altamente viscoso.

60 Se introducen 50,05 g del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 3,3 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a 120 °C y se añaden 788 g de óxido de etileno (17,9 mol, 76,9 equiv.) en un plazo de 10 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 838,1 g de un sólido marrón.

65 Se calientan 200 g del etoxilato obtenido (0,06 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo

atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 13,8 g de sulfato de dimetilo (0,11 mol, 1,9 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 3,6 g de ácido sulfúrico (0,04 mol, 0,6 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres horas. Una vez completada la reacción, se añaden 5,0 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 40 g de agua desmineralizada, y el producto líquido anaranjado se retira del reactor.

Polímero CP6 (comparativo)

Se cargan 364 g de hexametilendiamina (HMDA, 3,13 mol, 1 equiv.) y 36,4 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 200 kPa (2,0 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 442 g de óxido de etileno (10,0 mol, 3,19 equiv.) en el reactor en un plazo de seis horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 795,2 g de un producto transparente y altamente viscoso.

Se introducen 80 g (0,43 mol, 1,0 eq) del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 3,3 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a 130 °C y se añaden 1053 g de óxido de etileno (23,9 mol, 55,7 equiv.) en un plazo de 15 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 1149,4 g de un sólido marrón.

Se calientan 364 g del etoxilato obtenido (0,1 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 24,8 g de sulfato de dimetilo (0,20 mol, 1,9 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 3,4 g de ácido sulfúrico (0,03 mol, 0,3 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres horas. Una vez completada la reacción, se añaden 3,27 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 384 g de agua desmineralizada, y el producto líquido se retira del reactor.

Polímero CP7 (comparativo)

Se cargan 97,9 g de etilendiamina (EDA, 1,63 mol, 1 equiv.) y 9,7 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1,0 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 230 g de óxido de etileno (5,22 mol, 3,2 equiv.) en el reactor en un plazo de seis horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 327 g de un producto transparente y altamente viscoso.

Se introducen 42,6 g (0,21 mol, 1,0 eq) del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 3,0 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a 130 °C y se añaden 717 g de óxido de etileno (16,3 mol, 77,5 equiv.) en un plazo de 15 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 752,8 g de un sólido marrón.

Se calientan 200 g del etoxilato obtenido (0,06 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 13,9 g de sulfato de dimetilo (0,11 mol, 1,9 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 4,2 g de ácido sulfúrico (0,04 mol, 0,6 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres horas. Una vez completada la reacción, se añaden 7,8 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 40 g de agua desmineralizada, y el producto líquido anaranjado se retira del reactor.

Polímero CP8 (comparativo)

Se cargan 96,7 g de dietilendiamina (DETA, 0,94 mol, 1 equiv.) y 9,7 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1,0 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 136 g de óxido de etileno (3,08 mol, 3,3 equiv.) en el reactor en un plazo de seis horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 231 g de un producto transparente y altamente viscoso.

Se introducen 45,9 g (0,16 mol, 1,0 eq) del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 2,9 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a 130 °C y se añaden 696 g de óxido de etileno (15,8 mol, 98,8 equiv.) en un plazo de 15 horas.

## ES 2 983 533 T3

Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 732,7 g de un sólido marrón.

Se calientan 200 g del etoxilato obtenido (0,04 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 16,5 g de sulfato de dimetilo (0,13 mol, 2,9 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 3,9 g de ácido sulfúrico (0,04 mol, 0,8 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres horas. Una vez completada la reacción, se añaden 6,8 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 40 g de agua desmineralizada, y el producto líquido anaranjado se retira del reactor.

Polímero CP9 (comparativo)

Se cargan 233,6 g de trietilentetraamina (TETA, 1,60 mol, 1 equiv.) y 23,3 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1,0 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 338 g de óxido de etileno (7,67 mol, 4,8 equiv.) en el reactor en un plazo de seis horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 571 g de un producto transparente y altamente viscoso.

Se introducen 46,3 g (0,13 mol, 1,0 eq) del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 2,8 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 100 kPa (1 bar). El reactor se calienta a 130 °C y se añaden 658 g de óxido de etileno (14,9 mol, 114,9 equiv.) en un plazo de 15 horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtuvieron 694 g de un sólido marrón.

Se calientan 200 g del etoxilato obtenido (0,04 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 17,4 g de sulfato de dimetilo (0,14 mol, 3,75 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 3,0 g de ácido sulfúrico (0,03 mol, 0,8 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres horas. Una vez completada la reacción, se añaden 7,6 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 40 g de agua desmineralizada, y el producto líquido viscoso se retira del reactor.

Polímero CP10 (comparativo)

PEI600 + 20 EO/NH, sintetizado como se describe en WO9532272 o US9738754.

Polímero CP11 (comparativo)

Se cargan 400 g de tripropilentetraamina (TPTA, 2,12 mol, 1 equiv.) y 40 g de agua en un reactor a presión de acero. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar). El reactor se calienta a 100 °C y se dosifican 450 g de óxido de etileno (10,22 mol, 4,8 equiv.) en el reactor en un plazo de diez horas. Después, la mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante seis horas para la posreacción. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se extraen del reactor 945 g de un producto transparente y altamente viscoso.

Se introducen 50,0 g (0,13 mol, 1,0 equiv.) del producto obtenido anteriormente en un reactor de presión de acero y se añaden 3,0 g de hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50 %). El agua se elimina a presión reducida. El reactor se purga con nitrógeno para eliminar el aire y se establece una presión de nitrógeno de 200 kPa (2 bar). El reactor se calienta a 130 °C y se añaden 337 g de óxido de etileno (7,65 mol, 61,1 equiv.) en seis horas. La mezcla se deja posreaccionar durante seis horas. A continuación, se dosifican 87 g de óxido de propileno (1,50 mol, 12,0 equiv.) en el reactor en un plazo de dos horas. Se deja que la mezcla posreaccione durante seis horas a 130 °C. Posteriormente, se dosifican 264 g de óxido de etileno (5,99 mol, 48,0 equiv.) en el reactor a 130 °C y se deja que la mezcla posreaccione durante seis horas. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío y se obtienen 755 g de un líquido viscoso amarillo.

Se calientan 451,6 g del etoxilato obtenido (0,08 mol, 1 equiv.) a 60 °C y se introducen en un reactor de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se dosifican 39,1 g de sulfato de dimetilo (0,31 mol, 3,9 equiv.) en el reactor de forma que se añada 1 ml de DMS por minuto. Tras la adición, la temperatura aumenta a 70 °C. Una vez completada la adición, se deja que la mezcla posreaccione a 70 °C durante dos horas. Se añaden 5,80 g de ácido sulfúrico (0,06 mol, 0,7 eq) al reactor, se aumenta la temperatura a 90 °C y se pone el reactor al vacío (1500 Pa (15 mbar)) durante tres horas. Una vez completada la reacción, se añaden 7,9 g de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 %) y 440 g de agua desmineralizada, y el producto líquido anaranjado se retira del reactor.

Polímero CP12 (comparativo)

PEI2000 + 32,5 EO/NH, sintetizado como se describe en WO2020/030469 (Polímero P.2):

5 Se cargó un autoclave de 2 litros con 508,5 g de PEI2000 completamente deshidratados y libre de CO<sub>2</sub>, de acuerdo con el procedimiento descrito en US 2010/0216949. A continuación, el PEI2000 se llevó a una disolución del 85 %  
 10 en peso en agua, mediante la adición de 89 g de H<sub>2</sub>O. El recipiente se purgó 3 veces con una presión de nitrógeno de hasta 500 kPa (5 bares) y, finalmente, el recipiente se hizo inerte con una almohadilla de 200 kPa (2 bares) de nitrógeno. La temperatura se equilibró a 100 °C y posteriormente se dosificaron 261 g de óxido de etileno a lo largo de 6 horas y se dejó que siguiera reaccionando durante 1 hora. A continuación, el producto, PEI2000+0,5EO/NH,  
 15 se purgó con nitrógeno para eliminar cualquier EO residual, se vació del reactor y se eliminó el agua y cualquier EO residual. De este material, 53,0 g se cargaron en un autoclave de 2 litros limpio y vacío. A continuación, se dosificaron 4,8 g de KOH al 50 % en peso en agua y se agitó con el PEI2000+0,5EO/NH. Posteriormente, se eliminó el agua de la mezcla a 120 °C durante 2 horas a 1000 Pa (10 mbar). A continuación, se aumentó la temperatura a 130 °C, se inertizó el recipiente con una almohadilla de nitrógeno de 200 kPa (2 bares) y se dosificaron 1150 g de óxido de etileno a lo largo de 12 horas, a una presión total de aproximadamente 350 kPa (3,5 bares) (presión inicial) a aproximadamente 800 kPa (8 bares) (presión al extremo de la dosis de EO), y se dejó que posreaccionara durante al menos 6 horas. A continuación, se purgó la muestra con nitrógeno para eliminar cualquier resto de EO, se vació del reactor y se eliminó el agua y cualquier resto de EO al vacío (2000 Pa ( 20 mbar), 90 °C). Se obtuvieron 1223 g de un sólido amarillo parduzco claro.

20 Caracterización de polímeros

25 Los pesos moleculares se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Las condiciones aplicadas fueron hexafluoroisopropanol y se utilizó como disolvente sal potásica de ácido trifluoroacético al 0,05 %. La temperatura del horno de la columna se fijó en 35 °C y la tasa de flujo fue de 1 mL/min. Se inyectaron 50 µl de la muestra y la concentración de las muestras se fijó en 1,5 mg/mL. Las muestras se filtraron tras la disolución del polímero utilizando un filtro Milliflex FG (0,2 µm) de Millipore para evitar el bloqueo de la columna. Se utilizaron las siguientes columnas: una columna HFIP Guard (diámetro: 8 mm, longitud 5 cm), una columna de gel PL HFIP (material de separación estireno-divinilbenceno, diámetro: 7,5 mm, longitud: 30 cm) y una columna PL HFIPGel (material de separación estirenodivinilbenceno, diámetro: 7,5 mm, longitud: 30 cm, tamaño de exclusión: 100 - 100000 g/mol). El sistema GPC se calibró utilizando estándares de PMMA en el rango de pesos moleculares entre 800 y 2200000 g/mol. El eluido se detectó utilizando un detector de índice de refracción (RI) (DRI Agilent 1000)

Los datos analíticos de los polímeros inventivos y comparativos se resumen en la Tabla 1.

35 Tabla 1. Composición y caracterización fisicoquímica de etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente inventivos y polímeros comparativos.

Polímero	Material de partida amina	Alcoxilación	Modificación	Peso molecular Mw [g/mol]
P.1	Dipropileno-triamina ("Dímero", DPTA)	20 EO/NH	anfotérico	2930
P.2	Tripropileno-tetramina ("Trímero", TPTA)	20 EO/NH	anfotérico	4400
P.3	Tripropileno-tetramina ("Trímero", TPTA)	17,5 EO/NH	anfotérico	3730
P.4	Tripropileno-tetramina ("Trímero", TPTA)	30 EO/NH	anfotérico	7030
P.5	Tripropileno-tetramina ("Trímero", TPTA)	20 EO/NH	anfotérico	4010
P.6	Tetrapropileno-pentamina ("Tetrámero", TPPA)	20 EO/NH	anfotérico	4450
CP.1	Tripropileno-tetramina ("Trímero", TPTA)	20 EO/NH	ninguna modificación	5110
CP.2	Tripropileno-tetramina ("Trímero", TPTA)	20 EO/NH	catiónico	4510
CP.3	PPI (polipropilenimina, a base de 1,3-PDA) Mn 349 g/mol; Mw 523 g/mol; PDI 1,5	20 EO/NH	ninguna modificación	5390
CP.4	PPI (polipropilenimina, a base de 1,3-PDA) Mn 349 g/mol; Mw 523 g/mol; PDI 1,5	20 EO/NH	anfotérico	2860
CP.5	1,3-Propilendiamina ("Monómero", PDA)	20 EO/NH	anfotérico	3360
CP.6	1,6-Diaminohexano (HMDA)	20 EO/NH	anfotérico	3950
CP.7	Etilendiamina (EDA)	20 EO/NH	anfotérico	3110
CP.8	Dietileno-triamina (DETA)	20 EO/NH	anfotérico	3380
CP.9	Trietileno-tetramina (TETA)	20 EO/NH	anfotérico	4080
CP.10	PEI (Polietilenimina, a base de Aziridina) Mw 600 g/mol	20 EO/NH	ninguna modificación	8820

CP.11	Tripropilentetramina ("Trímero", TPTA)	11 EO/NH + 2 PO/NH + 8 EO/NH	anfotérico	3580
CP.12	PEI (Polietilenimina, a base de Aziridina) Mw 2000 g/mol	32,5 EO/NH	ninguna modificación	42000 *

\* Detector MALLS

CP.1 y CP.2: Polímeros similares a los polímeros inventivos (es decir, basados en oligopropileniminas), pero no modificados anfotéricamente

CP.3 y CP.4: Polímeros descritos en EP2961821

CP.6 (y polímeros similares basados en diferentes diaminas CP.5 y CP.7): Descrito en WO200424858

CP.8 y CP.9: Polímeros similares a los polímeros inventivos (es decir, a base de oligopropileniminas), pero a base de oligoetileniminas

CP.10: Etoxilato de PEI, como se describe en EP112593 (solicitud), WO9532272 o US9738754 (síntesis)

CP.11: Polímero que contiene cadenas mixtas de alcoxilato de EO/PO, similares a las estructuras descritas en EP3039109 y EP3039057

CP.12: Etoxilato de PEI con alto peso molecular, como se describe en WO2020/030469 (Polímero P.2)

### Experimentos de aplicación

#### Rendimiento de limpieza primaria

5 Para determinar la detergencia primaria, se midió el rendimiento de la limpieza sobre manchas circulares de cerámica roja y cerámica amarilla en una tela de poliéster (Warwick Equest, Consett, Reino Unido) determinando la diferencia de color (delta E) entre las manchas después del lavado y el tejido blanco sin ensuciar mediante un reflectómetro (Datacolor SF600 plus). Se utilizaron 4 manchas circulares de cerámica roja y 4 manchas amarillas de cerámica en 1 experimento (es decir, 2 piezas de una tela de prueba de poliéster que contenían 2 manchas circulares de cerámica roja y 2 manchas amarillas de cerámica), cada experimento se repitió 3 veces, por lo que se obtuvo un total de 12 manchas lavadas tanto de cerámica roja como de cerámica amarilla por condición de prueba para calcular el valor delta E promedio. Utilizando estos valores delta E, se ha calculado el llamado "rendimiento de limpieza normalizado" (delta delta E). El "rendimiento de limpieza normalizado" (delta delta E) es la diferencia del rendimiento del detergente para ropa que incluye el respectivo etoxilato de oligopropilenimina modificado anfotéricamente o polímero comparativo, respectivamente, frente al detergente para ropa sin ningún etoxilato de oligopropilenimina modificado anfotéricamente o polímero comparativo, respectivamente.

20 La Tabla 2 muestra la composición de los detergentes para ropa, la Tabla 3 muestra las condiciones de la prueba de lavado, y la Tabla 4 resume el rendimiento de limpieza normalizado obtenido. El rendimiento de limpieza normalizado que aparece en la Tabla 4 es la suma del rendimiento de limpieza normalizado para la arcilla de alfarería roja y amarilla. Cuanto mayor sea la suma del valor delta delta E, mayor será la contribución positiva del respectivo etoxilato de oligopropilenimina modificado anfotéricamente o del polímero comparativo, respectivamente, sobre el rendimiento de limpieza.

25

Tabla 2. Composición de los detergentes para ropa líquidos.

Ingredientes	LLD.1 *
Ácido alquilbencenosulfónico de C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> lineal	8,00
Alcohol graso de C <sub>12</sub> x 3 EO sulfato	6,00
Alcohol graso de C <sub>12</sub> C <sub>15</sub> x 7 EO	6,00
Monopropilenglicol (MPG)	6,00
Trietanolamina	2,50
Hidróxido de sodio	0,40
Agua desmin.	añadir 100
Valor de pH	7,4

\*) Todos los datos son en % en peso de principio activo, independientemente de la forma respectiva del producto.

Tabla 3. Condiciones de lavado para la evaluación de la detergencia primaria.

Condiciones de lavado	
Dispositivo	Linitest+ de SDL Atlas, Rock Hill, EE. UU.
Licor de lavado	200 mL
Tiempo de lavado	30 minutos
Temperatura de lavado	40°C

Concentración de detergente	3,0 g/L
Dureza del agua (Ca:Mg:HCO <sub>3</sub> )	1,2 mmol/L (4:2:3) (12 °fH)
Relación tela/licor	1:10
Etoxilato de oligopropileno-imina modificado anfotéricamente o adición de polímero comparativo	0,83 % o 2,50 % en peso (frente al detergente para ropa líquido) del polímero, 100 % de principio activo
Tela de prueba *	2 manchas circulares de cerámica roja y 2 manchas amarillas de cerámica sobre una tela de poliéster (Warwick Equest, Consett, Reino Unido)
Tejido de lastre	Lastre de poliéster y algodón, para obtener una relación 1:1 de tela de poliéster/algodón por experimento

\*) Tras el experimento de lavado, los tejidos de prueba se aclararon con agua a 12 °fH (2 veces), seguido de un secado a temperatura ambiente durante la noche, antes de la medición con el reflectómetro.

Tabla 4. Resultados de las pruebas de lavado.

Detergente	Polímero	Concentración del aditivo polimérico *	Rendimiento de limpieza normalizado (suma delta delta E) **
LLD.1	P.1	0,83 % en peso	17,8
LLD.1	P.2	0,83 % en peso	23,3
LLD.1	P.3	0,83 % en peso	20,4
LLD.1	P.4	0,83 % en peso	21,1
LLD.1	P.5	0,83 % en peso	24,0
LLD.1	P.6	0,83 % en peso	22,9
LLD.1	CP.1	0,83 % en peso	7,4
LLD.1	CP.2	0,83 % en peso	16,3
LLD.1	CP.3	0,83 % en peso	13,6
LLD.1	CP.4	0,83 % en peso	2,8
LLD.1	CP.5	0,83 % en peso	11,4
LLD.1	CP.6	0,83 % en peso	8,5
LLD.1	CP.7	0,83 % en peso	11,1
LLD.1	CP.8	0,83 % en peso	14,7
LLD.1	CP.9	0,83 % en peso	9,8
LLD.1	CP.10	0,83 % en peso	6,5
LLD.1	CP.10	2,50 % en peso	9,1
LLD.1	CP.11	0,83 % en peso	22,5
LLD.1	CP.12	2,50 % en peso	6,9

\*) Todos los datos son en % en peso de principio activo, independientemente de la forma respectiva del producto.\*\*) El intervalo de confianza del 95 % del método aplicado para la suma de delta delta E es de +/- 1,5.

5 Nota: Los polímeros comparativos CP.10 y CP.12 (ambos basados en un núcleo de PEI) muestran un rendimiento significativamente peor que los polímeros inventivos, incluso a un nivel de concentración tres veces superior. A un nivel de concentración inferior, del 0,83 % en peso, no se ha detectado en absoluto un rendimiento de limpieza significativo para CP.12.

10 Los resultados de las pruebas de lavado demuestran claramente el rendimiento superior de los polímeros inventivos frente a los polímeros comparativos descritos en el estado de la técnica. Todos los polímeros comparativos, excepto el CP.2 y el CP.11, muestran un rendimiento significativamente peor que los polímeros inventivos. El polímero comparativo CP.2 muestra un rendimiento direccionalmente peor frente a los polímeros de la presente invención si se considera el intervalo de confianza del 95 % del método aplicado.

15 Viscosidad

Para determinar la influencia de los polímeros en la viscosidad de las formulaciones líquidas para el lavado, en cada caso se formuló 0,5 % o 1,45 % en peso de un etoxilato de oligopropilenoimina modificado anfotéricamente o

de un polímero comparativo, respectivamente, en el detergente líquido que contenía un nivel fijo de 0,85 % en peso de un polímero espesante HASE (formulación F.1). El pH se ajustó con una disolución acuosa al 50 % en peso de NaOH hasta alcanzar un pH de 7,5. Las formulaciones se agitaron con un agitador magnético durante 2 horas y posteriormente se almacenaron durante otras 24 horas sin agitación mecánica. A continuación, se midieron las viscosidades de las muestras con un reómetro rotacional Rheolab QC (Anton Paar, Ostfildern, Alemania), con husillo CC27, a temperatura ambiente (23 °C). La medición se realizó de 0 a 1200 1/s de velocidad de cizallamiento.

La Tabla 5 muestra la composición de las formulaciones finales, la Tabla 6 resume las viscosidades obtenidas a una velocidad de cizallamiento de 20 1/s.

Tabla 5. Composición de las fórmulas líquidas para el lavado.

Ingredientes	F.1 [% en peso] *
Ácido alquilbencenosulfónico de C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> lineal	2,72
Alcohol graso de C <sub>12</sub> x 3 EO sulfato	2,04
Alcohol graso de C <sub>12</sub> C <sub>15</sub> x 7 EO	2,04
Ácido graso de C12-C18	0,40
Polímero espesante HASE	0,85
Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP)	0,70
Trietanolamina	3,52
Fragancia	0,65
Conservante	0,03
Etoxilato de oligopropilenimina modificado anfotéricamente o polímero comparativo	0,50 o 1,45
Trietanolamina	a pH 7,5
Agua desmin.	a 100
Valor de pH	7,5

\*) Todos los datos son en % en peso de principio activo, independientemente de la forma respectiva del producto.

Tabla 6. Viscosidad de las fórmulas líquidas para el lavado.

Formulación	Polímero	Concentración del aditivo polimérico *	Viscosidad [mPa*s] **
F.1	P.1	0,50 % en peso	1100 +/- 10
F.1	P.2	0,50 % en peso	1040 +/- 10
F.1	P.3	0,50 % en peso	1060 +/- 10
F.1	P.4	0,50 % en peso	1110 +/- 10
F.1	P.5	0,50 % en peso	1010 +/- 10
F.1	P.6	0,50 % en peso	1190 +/- 10
F.1	CP.1	0,50 % en peso	885 +/- 10
F.1	CP.2	0,50 % en peso	750 +/- 10
F.1	CP.3	0,50 % en peso	550 +/- 10
F.1	CP.10	1,45 % en peso	580 +/- 10
F.1	CP.11	0,50 % en peso	645 +/-10
F.1	CP.12	1,45 % en peso	1470 +/- 10

\*) Todos los datos son en % en peso de principio activo, independientemente de la forma respectiva del producto.

\*\*) La desviación estándar lineal del método aplicado es de +/- 10 mPa\*s, derivada de las mediciones de 3 formulaciones idénticas.

Nota: De forma similar a la prueba de lavado (véase la Tabla 4), se ha empleado un nivel de concentración aproximadamente tres veces superior de los etoxilatos de PEI CP.10 y CP.12 en comparación con todos los demás polímeros (tanto inventivos como comparativos).

Los resultados de las mediciones de viscosidad confirman claramente la superioridad de los polímeros inventivos: Los polímeros de la presente invención conducen a una viscosidad significativamente mayor de los detergentes para ropa líquidos que los polímeros comparativos investigados (excepto el polímero comparativo CP.12, sin

embargo, este polímero no cumple los criterios objetivo de los polímeros de la presente invención ya que su rendimiento de limpieza es extremadamente pobre (compare con la Tabla 4)), especialmente que los polímeros comparativos CP.2 y CP.11, que han demostrado un rendimiento de limpieza comparable (CP.11) o sólo un rendimiento de limpieza ligeramente peor (CP.2) (compare con la Tabla 4).

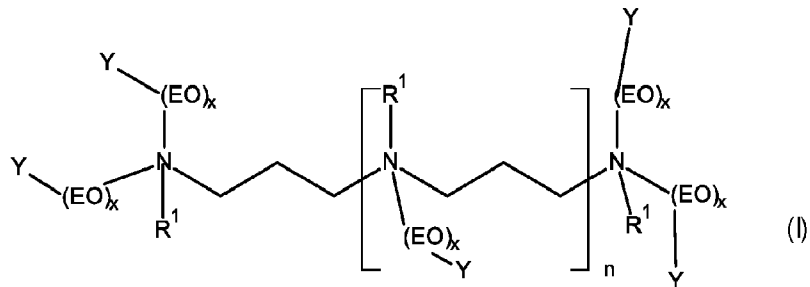
5

La combinación de los resultados de la Tabla 4 (rendimiento de limpieza) y de la Tabla 6 (viscosidad de los detergentes para ropa líquidos) demuestra claramente que sólo los polímeros de la presente invención conducen al perfil objetivo deseado de rendimiento de limpieza superior (especialmente a concentraciones bajas, preferiblemente <1 % en peso en los detergentes para ropa líquidos) Y una viscosidad elevada de las formulaciones detergentes.

10

REIVINDICACIONES

1. Etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) de fórmula general (I)



5

en donde

R<sup>1</sup> son iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, H y un par de electrones libres, en donde al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 80 %, más preferiblemente al menos el 90 %, de todos los R<sup>1</sup> son alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

EO significa -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O,

Y son iguales o diferentes y se seleccionan entre SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y H, en donde al menos el 30 %, preferiblemente al menos el 50 % de todos los Y son SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

x son iguales o diferentes y se seleccionan entre 5 y 50, preferiblemente entre 10 y 40, y n se selecciona entre 1, 2 y 3.

15

2. Los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) de conformidad con la reivindicación 1, en donde n = 1, 2 o 3, al menos el 80 % de R<sup>1</sup> son alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y la relación de R<sup>1</sup> = alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> a Y = SO<sub>3</sub><sup>-</sup> es en promedio de 1,0:1,0 a 1,0:0,8.

20

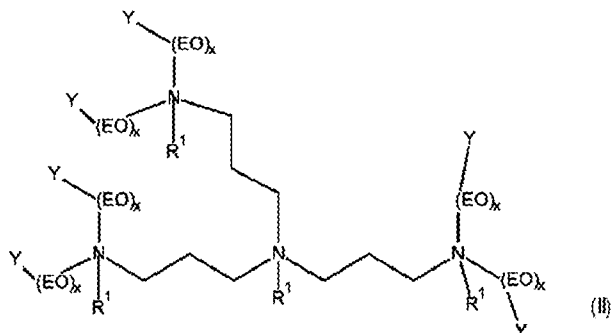
3. Los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) de conformidad con la reivindicación 1 o 2, en donde n = 2 o 3, y al menos el 90 % de todos los R<sup>1</sup> son metilo.

4. Los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) de conformidad con la reivindicación 1 o 2, en donde n = 2, al menos el 90 % de todos los R<sup>1</sup> son metilo y x = 15-30.

25

5. Mezcla de compuestos que comprende al menos un etoxilato de oligopropilenimina modificado anfotéricamente (A) de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3 o 4, en donde n = 2, y al menos un compuesto isomérico de acuerdo con la fórmula (II)

30



en donde

R<sup>1</sup> son iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, H y un par de electrones libres, en donde al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 80 %, más preferiblemente al menos el 90 %, de todos los R<sup>1</sup> son alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

EO significa -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O,

Y son iguales o diferentes y se seleccionan entre SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y H, en donde al menos el 30 %, preferiblemente al menos el 50 % de todos los Y son SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

x son iguales o diferentes y se seleccionan de 5 a 50.

40

6. La mezcla de conformidad con la reivindicación 5, que comprende un etoxilato de oligopropilenimina modificado anfotéricamente (A) de acuerdo con la fórmula (I) y compuestos de acuerdo con la fórmula (II) en una relación molar total en el rango de 10:1 o superior.

45

7. Mezcla que comprende un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o mezcla de compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, en donde dicha mezcla comprende además el sulfato de un metal alcalino y/o una amina.
- 5 8. La mezcla de conformidad con la reivindicación 7, en donde dicha mezcla comprende además la sal de sulfato de una alcanolamina.
9. Proceso para fabricar etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, dicho proceso comprende los siguientes pasos
- 10 (a) proporcionar una amina seleccionada entre amoníaco, 1,3-propilendiamina, bis-(3,3'-aminopropil)amina y bis-(3,3'-aminopropil)-1,3-propilendiamina, o mezclas de las mismas
- (b) opcionalmente, cianoetilación de dicha amina con acrilonitrilo en una relación de 100:1 a 1:2,5, seguida de hidrogenación, para obtener oligopropileniminas con 2, 3 y 4 unidades repetitivas
- (c) opcionalmente, purificación de las oligopropileniminas del paso b)
- 15 (d) etoxilación de dicha amina y/o oligopropilenimina del paso a, b o c, y
- (e) cuaternización y trans-sulfatación al menos parciales con un sulfato de di-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
10. El proceso de conformidad con la reivindicación 9, en donde el paso de purificación (c) se realiza para obtener oligopropileniminas con 2, 3 y 4 unidades de repetición, o mezclas de las mismas, con una pureza de al menos el 80 % en peso
- 20 11. El proceso de conformidad con la reivindicación 9 o 10, en donde la cuaternización al menos parcial en el paso (e) se realiza con sulfato de dimetilo.
- 25 12. El proceso de conformidad con las reivindicaciones 9, 10 u 11, en donde la trans-sulfatación en el paso (e) se realiza con ácido sulfúrico como un catalizador.
13. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9, 10, 11 o 12, en donde la trans-sulfatación en el paso (e) se realiza cuantitativamente (>=80 %) y se obtiene un polímero ligeramente catiónico o neutro neto.
- 30 14. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde dicho proceso incluye el paso posterior de neutralización del ácido sulfúrico con una base seleccionada del grupo de hidróxidos de metales alcalinos y aminas.
- 35 15. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, en donde la base para la neutralización del ácido sulfúrico se selecciona del grupo de las alcanolaminas.
16. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en donde la etoxilación en el paso (d) se realiza en dos subpasos:
- 40 (i) conversión con hasta un mol de óxido de etileno por función N-H seguida de
- (ii) conversión con más óxido de etileno bajo catálisis alcalina.
17. Los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) de conformidad con las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, obtenibles por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16.
- 45 18. Uso de etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, o mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 en aplicaciones de lavado.
19. Formulación para lavado, que comprende al menos uno de los etoxilatos de oligopropilenimina modificados anfotéricamente (A) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y/o una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.
- 50 20. La formulación para lavado de conformidad con la reivindicación 19, que comprende además 2-fenoxietanol y/o 4,4'-dicloro-2-hidroxidifeniléter.