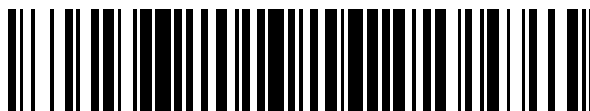


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 145**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2012** **PCT/EP2012/072944**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013** **WO13076025**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2012** **E 12787025 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016** **EP 2782948**

54 Título: **Polialquilenpoliaminas lipófilas mediante aminación de alcoholes homogéneamente catalizada**

30 Prioridad:

25.11.2011 EP 11190791

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

18.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STRAUTMANN, JULIA;
SCHAUB, THOMAS;
HÜFFER, STEPHAN;
MAAS, STEFFEN y
WOOD, CLAUDIA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 590 145 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

Polialquilenpoliaminas lipófilas mediante aminación de alcoholes homogéneamente catalizada

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polialquilenpoliaminas lipófilas mediante aminación de alcoholes homogéneamente catalizada de aminoalcoholes alifáticos (alcanolaminas) o de di- o poliaminas con di- o polioles.

Formas de realización adicionales de la presente invención deben extraerse de las reivindicaciones, de la descripción y los ejemplos. Se entiende que las características del objeto según la invención previamente mencionadas y las que todavía van a explicarse a continuación no solo pueden utilizarse en la combinación concretamente especificada en cada caso, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el alcance de la invención. Se prefieren o son muy preferidas las formas de realización de la presente invención en las que todas las características tienen los significados preferidos o muy preferidos.

Las polietileniminas son productos valiosos con una pluralidad de usos diferentes. Por ejemplo, se utilizan polietileniminas: a) como promotores de la adhesión para tintas de imprenta para películas de laminado; b) como coadyuvantes (adhesión) para la preparación de láminas compuestas de varias capas, en las que no solo las diferentes capas de polímero se compatibilizan, sino también las láminas metálicas; c) como promotores de la adhesión para adhesivos, por ejemplo, junto con poli(alcohol vinílico), butirato y acetato y copolímeros de estireno, o como promotores de la cohesión para adhesivos para etiquetas; d) las polietileniminas de bajo peso molecular pueden además usarse como reticulantes/endurecedores en resinas epoxídicas y adhesivos de poliuretano; e) como imprimación en aplicaciones para barnices para mejorar la adhesión sobre sustratos como vidrio, madera, plástico y metal; f) para mejorar la adherencia en húmedo en pinturas de dispersión estándar, así como para mejorar la resistencia a la lluvia instantánea de pinturas, por ejemplo, para marcas viales; g) como agente de complejación con alta capacidad de unión para metales pesados como Hg, Pb, Cu, Ni y floculante en el tratamiento del agua/procesamiento del agua; h) como auxiliares de la penetración para formulaciones de sales metálicas activas en la protección de la madera; i) como inhibidores de la corrosión para hierro y metales no féreos; j) para la inmovilización de proteínas y enzimas. Para estas aplicaciones también pueden utilizarse polialquilenpoliaminas hidrófilas, anfífilas y lipófilas, que no se derivan de etilenimina.

Las polietileniminas se obtienen actualmente mediante la homopolimerización de etilenimina. La etilenimina es un producto intermedio altamente reactivo, corrosivo y tóxico (aziridinas, Ulrich Steuerle, Robert Feuerhake; en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2006, Wiley-VCH, Weinheim).

Para la preparación de polialquilenpoliaminas no derivadas de aziridina $-(\text{CH}_2)_x\text{N}]$ con grupos alquilenos $> \text{C}_2$ ($x > 2$) no hay ningún procedimiento análogo a la vía de la aziridina, por lo que hasta ahora no hay ningún proceso rentable para su preparación.

De la bibliografía se conoce la aminación de alcoholes homogéneamente catalizada para la síntesis de aminas primarias, secundarias y terciarias a partir de alcoholes y aminas, obteniéndose en todas las realizaciones descritas productos monoméricos.

En el documento US 3.708.539 se describe la síntesis de aminas primarias, secundarias y terciarias usando un complejo de rutenio-fosfano.

En Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi Tetrahedron Lett. 1981, 22, 2667-2670 se informa de la preparación de arilaminas mediante la aminación de alcoholes con anilina usando $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ como catalizador.

En el documento EP 0 034 480 A2 se da a conocer la preparación de N-alquil- o N,N-dialquilaminas mediante la reacción de aminas primarias o secundarias con un alcohol primario o secundario usando un catalizador de iridio, rodio, rutenio, osmio, platino, paladio o renio.

En el documento EP 0 239 934 A1 se describe la síntesis de productos mono- y diaminados a partir de dioles como etilenglicol y 1,3-propanodiol con aminas secundarias usando complejos de rutenio e iridiofosfano.

En K.I. Fujita, R. Yamaguchi Synlett, 2005, 4, 560-571 se describe la síntesis de aminas secundarias mediante la reacción de alcoholes con aminas primarias, así como la síntesis de aminas cíclicas mediante la reacción de aminas primarias con dioles mediante cierre de anillo usando catalizadores de iridio.

En A. Tillack, D. Hollmann, K. Mevius, D. Michalik, S. Elgin, M. Beller Eur. J. Org. Chem. 2008, 4745-4750, en A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller Tetrahedron Lett. 2006, 47, 8881-8885, en D. Hollmann, S. Bahn, A. Tillack, M. Beller Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8291-8294 y en M. Haniti, S. A. Hamid, C. L. Allen, G. W. Lamb, A. C. Maxwell, H. C. Maytum, A. J. A. Watson, J. M. J. Williams J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1766-1774 se describen síntesis de aminas secundarias y terciarias a partir de alcoholes y aminas primarias o secundarias usando catalizadores de rutenio homogéneos.

Sobre la síntesis de aminas primarias mediante la reacción de alcoholes con amoniaco usando un catalizador de rutenio homogéneo se describe en C. Gunanathan, D. Milstein *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 8661-8664.

El documento US 5.726.284 A da a conocer un procedimiento para la preparación de sales de amonio poliméricas reticuladas insolubles en agua que están unidas entre sí mediante grupos de enlace adecuados, tratándose en al menos el 25 % de los grupos de enlace de grupos alquileo C₇ a C₂₀. En el caso de los restantes grupos de enlace puede tratarse, por ejemplo, de grupos de hidrocarburo con 2 a 50 átomos de carbono, pudiendo estar los grupos opcionalmente sustituidos con grupos funcionales.

El documento JP 54 080400 A da a conocer un procedimiento para la preparación de polihexametilenimina mediante polimerización por apertura de anillo de hexametilenimina en presencia de metales del grupo VIII o compuestos de los mismos a 50 °C a 300 °C.

En la anterior solicitud WO 2011/151268 A1 de los presentes inventores se describen procedimientos generales para la preparación de polialquilenpoliaminas mediante aminación de alcoholes catalítica de alcanolaminas o de di- o poliaminas con di- o polioles.

Es objetivo de la presente invención encontrar un procedimiento para la preparación de polialquilenpoliaminas lipófilas en el que no se formen productos de acoplamiento no deseados, por ejemplo, amoniaco.

Estos y otros objetivos se alcanzan, como es evidente de la divulgación de la presente invención, mediante las distintas formas de realización del procedimiento según la invención para la preparación de polialquilenpoliaminas lipófilas mediante aminación de alcoholes homogéneamente catalizada, en el que se hacen reaccionar

(i) aminoalcoholes alifáticos entre sí o

(ii) diaminas o poliaminas alifáticas con dioles o polioles alifáticos con escisión de agua en presencia de un catalizador homogéneo,

en el que al menos uno de los productos de partida aminoalcoholes alifáticos, diaminas o poliaminas alifáticas o dioles o polioles alifáticos contiene un grupo alquilo o alquileo con cinco o más, preferiblemente siete o más, con especial preferencia nueve o más átomos de carbono y

después de la reacción,

preferiblemente después del enfriamiento, especialmente a temperatura ambiente,

preferiblemente después de la adición de un disolvente, preferiblemente polar, especialmente agua, está presente una separación de fases en al menos una fase apolar y al menos una polar, estando presentes las polialquilenpoliaminas lipófilas enriquecidas en la fase apolar.

Por polialquilenpoliaminas lipófilas debe entenderse poliaminas liposolubles que se sintetizan a partir de monómeros que contienen grupos alquilo o alquileo con cinco o más átomos de carbono.

Por temperatura ambiente se entiende 21 °C. Después de la reacción, la mezcla de reacción se enfría preferiblemente. El enfriamiento se realiza de manera apropiada a temperatura ambiente, especialmente a temperatura de la habitación. El enfriamiento ayuda generalmente a la separación de fases en una fase apolar y una polar.

Por un catalizador homogéneo se entiende un catalizador que durante la reacción está presente disuelto homogéneamente en el medio de reacción.

Expresiones de la forma C_a-C_b designan en el marco de esta invención compuestos químicos o sustituyentes con un número determinado de átomos de carbono. El número de átomos de carbono puede seleccionarse del intervalo completo de a a b, incluidos a y b, a es al menos 1 y b siempre es mayor que a. Otra especificación de los compuestos químicos o de los sustituyentes se realiza mediante expresiones de la forma C_a-C_b-V. V representa a este respecto una clase de compuestos químicos o clase de sustituyentes, por ejemplo, para compuestos de alquilo o sustituyentes alquilo.

Los términos generales especificados para los distintos sustituyentes tienen en particular el siguiente significado:

Alquilo C₁-C₅₀: restos de hidrocarburo de cadena lineal o ramificados con hasta 50 átomos de carbono, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₀ o alquilo C₁₁-C₂₀, preferiblemente alquilo C₁-C₁₀, por ejemplo, alquilo C₁-C₃, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, o alquilo C₄-C₆, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 2-metilpentilo, 3-metil-pentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, o alquilo C₇-C₁₀, como heptilo, octilo, 2-etil-hexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, nonilo o decilo, así como sus isómeros.

Cicloalquilo C₃-C₁₅: grupos de hidrocarburo saturados monocíclicos con 3 hasta 15 miembros de anillo de carbono, preferiblemente cicloalquilo C₃-C₈ como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo, así como un sistema cíclico saturado o insaturado como, por ejemplo, norbornilo o norbenilo.

Arilo: Un sistema de anillo aromático de uno a tres núcleos que contiene 6 a 14 miembros de anillo de carbono, por ejemplo, fenilo, naftilo o antracenilo, preferiblemente un sistema de anillo de uno a dos núcleos, con especial preferencia un sistema de anillos aromático de un núcleo.

El símbolo “*” designa en el marco de la presente invención en todos los compuestos químicos la valencia mediante la que un grupo químico está unido a otro grupo químico.

A continuación se explica en particular la presente invención.

Según la invención, las polialquilenpoliaminas lipófilas -como ya se ha descrito- se obtienen mediante reacción de (i) aminoalcoholes alifáticos entre sí con escisión de agua o de (ii) diaminas o poliaminas alifáticas con dioles o polioles alifáticos con escisión de agua, respectivamente en presencia de un catalizador.

10 Aminoalcoholes alifáticos adecuados contienen al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo OH, así como al menos un grupo alquileo o alquilo lipófilo con cinco o más átomos de carbono. Ejemplos son alcanolaminas ramificadas o cíclicas lineales como aminodimetilpentanol, por ejemplo 5-amino-2,2-dimetilpentanol o 3-amino-2,4-dimetil-2-pentanol, aminohexanol, por ejemplo 2-aminohexan-1-ol, aminoheptanol, por ejemplo 2-aminoheptan-1-ol, aminooctanol, por ejemplo 2-aminooctan-1-ol, aminononanol, por ejemplo 2-aminononan-1-ol, aminodecanol, por ejemplo 2-aminodecan-1-ol, aminoundecanol, por ejemplo 2-aminoundecan-1-ol, aminododecanol, por ejemplo 2-aminododecan-1-ol, aminotridecanol, por ejemplo 2-aminotridecan-1-ol.

20 Diaminas alifáticas adecuadas contienen al menos dos grupos amino primarios o al menos uno primario y uno secundario o al menos dos secundarios, preferiblemente contienen dos grupos amino primarios. Ejemplos son diaminas alifáticas lineales, ramificadas o cíclicas. Ejemplos son etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,2-propilendiamina, butilendiamina, por ejemplo 1,4-butilendiamina o 1,2-butilendiamina, diaminopentano, por ejemplo 1,5-diaminopentano o 1,2-diaminopentano, 1,5-diamino-2-metilpentano, diaminohexano, por ejemplo 1,6-diaminohexano o 1,2-diaminohexano, diaminoheptano, por ejemplo 1,7-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminooctano, por ejemplo 1,8-diaminooctano o 1,2-diaminooctano, diaminononano, por ejemplo 1,9-diaminononano o 1,2-diaminononano, diaminodecano, por ejemplo 1,10-diaminodecano o 1,2-diaminodecano, 25 diaminoundecano, por ejemplo 1,11-diaminoundecano o 1,2-diaminoundecano, diaminododecano, por ejemplo 1,12-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, isoforondiamina, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, poliéteraminas, piperazina, 3-(ciclohexil-amino)propilamina, 3-(metilamino)propilamina, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina.

30 Diores alifáticos adecuados son diiores alifáticos lineales, ramificados o cíclicos. Ejemplos de diiores alifáticos son etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, butanodiores, por ejemplo 1,4-butilenglicol o butano-2,3-diol o 1,2-butilenglicol, pentanodiores, por ejemplo neopentilglicol o 1,5-pentanodiol o 1,2-pentanodiol, hexanodiores, por ejemplo 1,6-hexanodiol o 1,2-hexanodiol, heptanodiores, por ejemplo 1,7-heptanodiol o 1,2-heptanodiol, octanodiores, por ejemplo 1,8-octanodiol o 1,2-octanodiol, nonanodiores, por ejemplo 1,9-nonanodiol o 1,2-nonanodiol, decanodiores, por ejemplo 1,10-decanodiol o 1,2-decanodiol, undecanodiores, por ejemplo 1,11-undecanodiol o 1,2-undecanodiol, dodecanodiores, por ejemplo 1,12-dodecanodiol, 1,2-dodecanodiol, tridecanodiores, por ejemplo 1,13-tridecanodiol o 1,2-tridecanodiol, tetradecanodiores, por ejemplo 1,14-tetradecanodiol o 1,2-tetradecanodiol, pentadecanodiores, por ejemplo 1,15-pentadecanodiol o 1,2-pentadecanodiol, hexadecanodiores, por ejemplo 1,16-hexadecanodiol o 1,2-hexadecanodiol, heptadecanodiores, por ejemplo 1,17-heptadecanodiol o 1,2-heptadecanodiol, octadecanodiores, por ejemplo 1,18-octadecanodiol o 1,2-octadecanodiol, 3,4-dimetil-2,5-hexanodiol, poliTHF, 1,4-bis-(2-hidroxietil)piperazina, dietanolaminas, por ejemplo butildietanolamina o metildietanolamina.

Según la invención, las polialquilenpoliaminas lipófilas también se preparan a partir de dioles alifáticos con cinco o más átomos de carbono y diaminas alifáticas o a partir de dioles alifáticos y diaminas alifáticas con cinco o más átomos de carbono o a partir de dioles alifáticos con cinco o más átomos de carbono y diaminas alifáticas con cinco o más átomos de carbono.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, al menos uno de los productos de partida aminoalcoholes alifáticos, diaminas o poliaminas alifáticas o dioles o polioles alifáticos contiene un grupo alquilo o alquilenos con de 5 a 50, preferiblemente de 5 a 20, con especial preferencia de 6 a 18, de manera muy especialmente preferida de 7 a 16, especialmente preferiblemente de 8 a 14 y especialmente de 9 a 12 átomos de carbono.

Además, las polialquilenpoliaminas que pueden obtenerse según la invención contienen preferiblemente unidades de alquileo C₅-C₅₀ o unidades de alquilo, con especial preferencia preferiblemente unidades de alquileo C₈-C₂₀ o unidades de alquilo. Éstas pueden ser lineales o ramificadas, se prefieren lineales. Ejemplos son: 1,2-octileno, 1,2-nonileno, 1,2-decilo, 1,2-undecileno, 1,2-dodecileno, 1,2-tridecileno, 1,8-octileno, 1,9-nonileno, 1,10-decilo, 1,11-undecileno, 1,12-dodecileno, 1,13-tridecileno, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo.

Evidentemente también pueden utilizarse mezclas de aminoalcoholes alifáticos o mezclas de alcanodiolos o mezclas de diaminoalcanos en las reacciones respectivas. Las polialquilenpoliaminas resultantes pueden contener unidades

de alquileo de diferente longitud. Al menos uno de los productos de partida contiene a este respecto un grupo alquilo o alquileo con cinco o más átomos de carbono.

5 También pueden hacerse reaccionar entre sí aminoalcoholes polifuncionales con más de un grupo OH o más de un grupo amino primario o secundario. A este respecto se obtienen productos altamente ramificados. Ejemplos de aminoalcoholes polifuncionales son dietanolamina, N-(2-aminoetil)etanolamina, diisopropanolamina, diisononanolamina, diisodecanolamina, diisoundecanolamina, diisdodecanolamina, diisotridecanolamina. Al menos uno de los productos de partida contiene a este respecto un grupo alquilo o alquileo con cinco o más átomos de carbono.

10 También pueden hacerse reaccionar polioles o mezclas de dioles y polioles con diaminas. También pueden hacerse reaccionar polioles o mezclas de dioles y polioles con poliaminas o mezclas de diaminas y poliaminas. También pueden hacerse reaccionar poliolaminas o mezclas de poliolaminas con dioles, diaminas o alcoholaminas. A este respecto se obtienen productos altamente ramificados. Ejemplos de polioles son glicerina, trimetilolpropano, sorbitol, trietanolamina, triisopropanolamina. Ejemplos de poliaminas son dietilentriamina, tris-(aminoetil)amina, triazina, 3-(2-aminoetilamino)propilamina, dipropilentriamina, N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina. Al menos uno de los productos de partida contiene a este respecto un grupo alquilo o alquileo con cinco o más átomos de carbono.

En una forma de realización del procedimiento según la invención se hacen reaccionar polialquilenpoliaminas alifáticas con aminoalcoholes alifáticos o con diaminas o poliaminas o con dioles o polioles alifáticos dando polialquilenpoliaminas lipófilas.

20 Grupos hidroxilo y amino en dioles, polioles y diaminas, poliaminas se utilizan preferiblemente en las relaciones molares de 20 : 1 a 1 : 20, con especial preferencia en las relaciones de 8 : 1 a 1 : 8, especialmente de 3 : 1 a 1 : 3.

25 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, los heteroátomos N o O de uno de los productos de partida aminoalcoholes alifáticos, diaminas o poliaminas alifáticas o dioles o polioles alifáticos se encuentran en la posición alfa y beta de la cadena de átomos de C. Posición alfa y beta designa las posiciones de dos átomos de C unidos covalentemente entre sí, siendo terminal uno de los átomos de C.

30 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, los heteroátomos N o O de uno de los productos de partida aminoalcoholes alifáticos, diaminas o poliaminas alifáticas o dioles o polioles alifáticos se encuentran en la posición alfa y omega de la cadena de átomos de C. Posición alfa y omega significa que los dos heteroátomos están unidos en átomos de C terminales, que se encuentran en extremos opuestos de la cadena de átomos de C.

El catalizador contiene en general al menos un elemento de los subgrupos del sistema periódico (metal de transición).

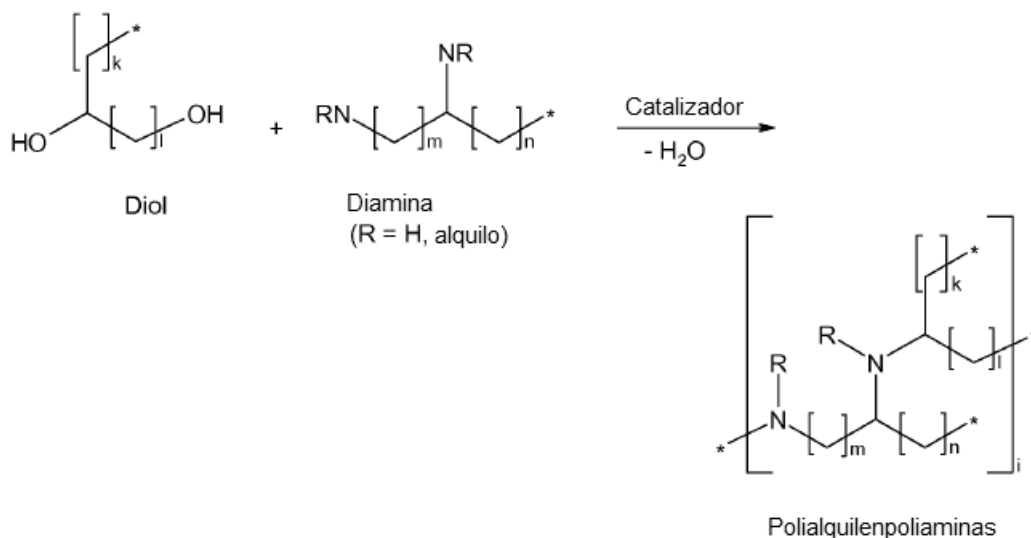
El procedimiento de aminación de alcoholes según la invención puede realizarse en presencia o en ausencia de un disolvente adicional.

35 La aminación de alcoholes según la invención puede realizarse en un sistema de líquidos polifásico, preferiblemente monofásico o bifásico, a temperaturas de en general 20 a 250 °C. Después de terminar la reacción y dado el caso después de la adición de un disolvente adicional, está presente un sistema de reacción bifásico. En éste, una fase contiene, frecuentemente la fase superior, esencialmente la mayor parte de las polialquilenpoliaminas lipófilas formadas y dado el caso un disolvente apolar, así como productos de partida apolares todavía presentes. La segunda fase, frecuentemente la fase inferior, contiene esencialmente agua y dado el caso un disolvente polar, así como preferiblemente el catalizador homogéneamente disuelto.

45 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, a la mezcla de reacción después de la reacción, especialmente después de enfriarse a temperatura ambiente, se añade un disolvente polar, por ejemplo agua, dimetilformamida, sulfoxido de dimetilo, líquidos iónicos, metanol, etanol, preferiblemente agua. La adición del disolvente polar apoya generalmente a la separación de fases después de la reacción.

Como es conocido para el experto a partir de su conocimiento general común, una separación de fases nunca es completa, es decir, pequeñas cantidades, por ejemplo de hasta el 5 %, de compuestos apolares también pueden estar disueltos en la segunda fase y pequeñas cantidades, por ejemplo de hasta el 5 %, de los compuestos polares también pueden estar disueltos en la primera fase.

50 En una forma de realización preferida de la invención se hacen reaccionar alquilendiaminas con 2 o más átomos de carbono (átomos de C) en la cadena de alquileo lineal o ramificada con alcanodioles con cinco o más átomos de C en la cadena de alquileo lineal o ramificada o alquilendiaminas con cinco o más átomos de C en la cadena de alquileo lineal o ramificada con alcanodioles con 2 o más átomos de C en la cadena de alquileo lineal o ramificada en presencia de un catalizador (véase a modo de ejemplo la Ecuación 1):



Ecuación 1

Alquilendiaminas preferidas son etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,2-propilendiamina, butilendiamina, por ejemplo 1,4-butilendiamina o 1,2-butilendiamina, diaminopentano, por ejemplo 1,5-diaminopentano o 1,2-diaminopentano, diaminohexano, por ejemplo 1,6-diaminohexano o 1,2-diaminohexano, diaminoheptano, por ejemplo 1,7-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminooctano, por ejemplo 1,8-diaminooctano o 1,2-diaminooctano, diaminononano, por ejemplo 1,9-diaminononano o 1,2-diaminononano, diaminodecano, por ejemplo 1,10-diaminodecano o 1,2-diaminodecano, diaminoundecano, por ejemplo 1,11-diaminoundecano o 1,2-diaminoundecano, diaminododecano, por ejemplo 1,12-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminod ciclohexilmetano, 4,4'-diaminod ciclohexilmetano, isoforondiamina, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, poliéteraminas, piperazina, 3-(ciclohexil-amino)propilamina, 3-(metilamino)propilamina, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina.

Se prefieren especialmente 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol.

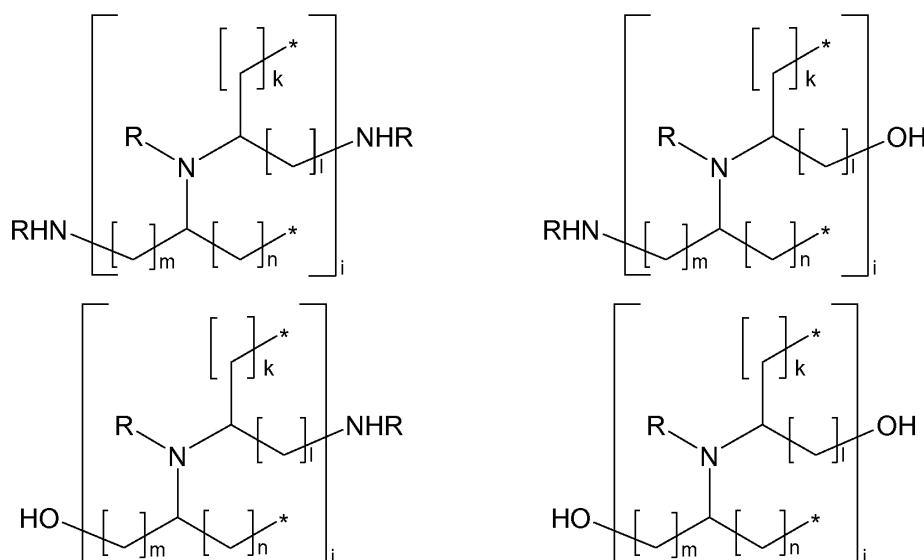
Alquilendiaminas preferidas son etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,2-propilendiamina, butilendiamina, por ejemplo 1,4-butilendiamina o 1,2-butilendiamina, diaminopentano, por ejemplo 1,5-diaminopentano o 1,2-diaminopentano, 1,5-diamino-2-metilpentano, diaminohexano, por ejemplo 1,6-diaminohexano o 1,2-diaminohexano, diaminoheptano, por ejemplo 1,7-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminooctano, por ejemplo 1,8-diaminooctano o 1,2-diaminooctano, diaminononano, por ejemplo 1,9-diaminononano o 1,2-diaminononano, diaminodecano, por ejemplo 1,10-diaminodecano o 1,2-diaminodecano, diaminoundecano, por ejemplo 1,11-diaminoundecano o 1,2-diaminoundecano, diaminododecano, por ejemplo 1,12-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminod ciclohexilmetano, 4,4'-diaminod ciclohexilmetano, isoforondiamina, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, poliéteraminas, piperazina, 3-(ciclohexil-amino)propilamina, 3-(metilamino)propilamina, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina.

Se prefieren especialmente etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, hexametildiamina, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano.

Se prefiere especialmente la reacción de o bien (i) etilendiamina o (ii) 1,3-propilendiamina con o bien a) 1,2-decanodiol o b) 1,2-dodecanodiol o (iii) 1,2-propilendiamina con o bien a) 1,2-decanodiol o bien b) 1,2-dodecanodiol en presencia de un catalizador para dar la polialcanolpoliamina.

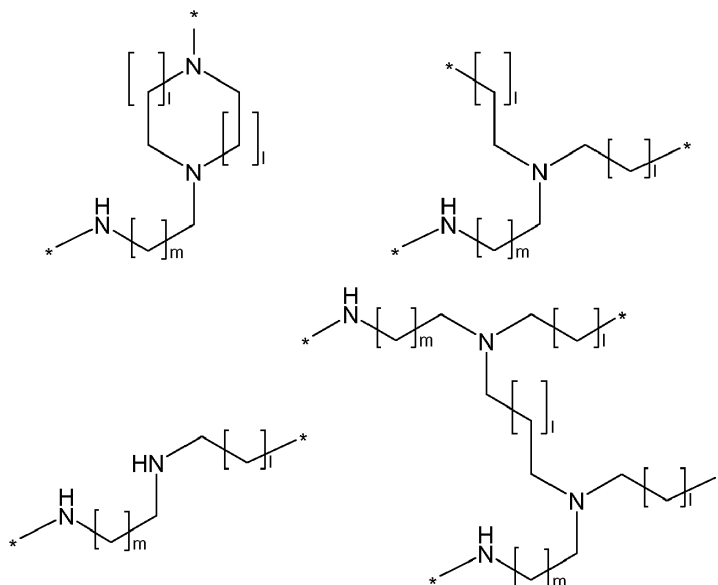
El número de unidades de repetición i de la poliamina se encuentra en general entre 3 y 50.000.

Las polialcanolaminas así obtenidas pueden llevar como grupos terminales en los extremos de cadena tanto grupos NH_2 como también OH.



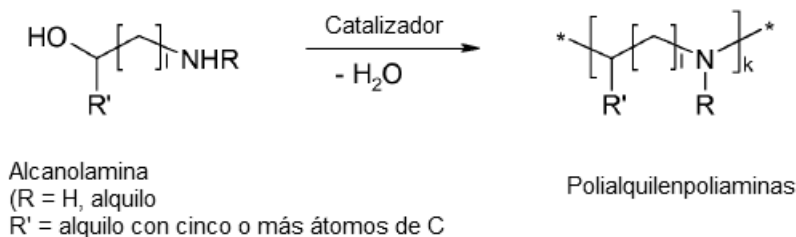
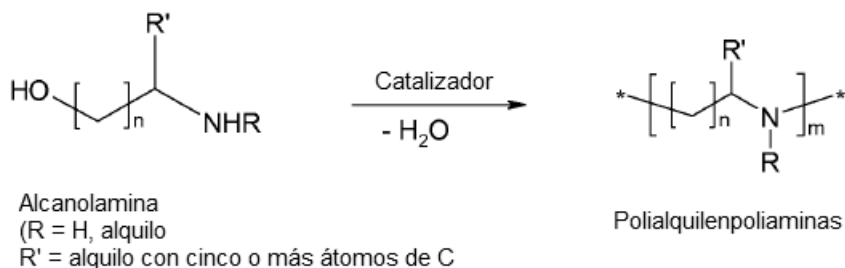
Con preferiblemente

- 5 R son, independientemente entre sí, iguales o distintos, H, alquilo C₁-C₅₀,
 l, m son, independientemente entre sí, iguales o distintos, número entero del intervalo de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 30, con especial preferencia de 1 a 20,
 n, k son, independientemente entre sí, iguales o distintos, número entero del intervalo de 0 a 50, preferiblemente de 0 a 30, con especial preferencia de 0 a 20,
 i número entero del intervalo de 3 a 50000.
- 10 El peso molecular promedio en número Mn de las polialcanolaminas obtenidas asciende en general a de 200 a 2.000.000, preferiblemente de 400 a 750.000 y con especial preferencia de 400 a 100.000. El valor del índice de polidispersidad (Mw/Mn) se encuentra en general en el intervalo de 1,2 a 20, preferiblemente de 1,5-7,5. La densidad de carga catiónica (a pH 4-5) se encuentra en general en el intervalo de 0,1 a 22 meq/g de sustancia seca, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 10 meq/g, con especial preferencia en el intervalo de 0,5 a 5 meq/g.
- 15 Las polialcanolaminas lipófilas obtenidas según el procedimiento según la invención pueden presentarse tanto en forma lineal como también en forma ramificada o multi-ramificada, como también presentar unidades estructurales en forma de anillo:



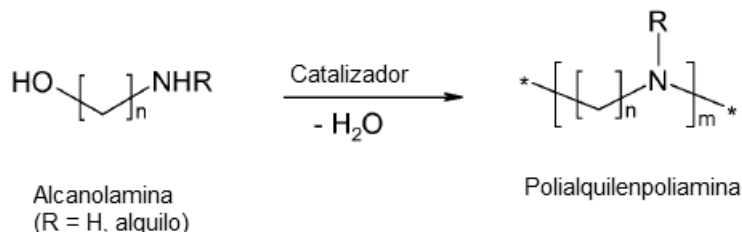
- 20 A este respecto, la distribución de las unidades estructurales (lineales, ramificadas o cíclicas) es estadística. Las polialcanolaminas lipófilas así obtenidas se diferencian de las polietileniminas preparadas a partir de etilenimina especialmente por los grupos terminales OH presentes, así como por los grupos alqueno o alquilo lipófilos.

En otra forma de realización preferida de la invención se hace reaccionar un aminoalcohol lineal o ramificado con cinco o más átomos de C en presencia de un catalizador:



- 5 Ejemplos son 2-aminohexan-1-ol, 5-amino-2,2-dimetilpentanol, 2-aminohexan-1-ol, 2-aminoheptan-1-ol, 2-aminooctan-1-ol, 2-aminononan-1-ol, 2-aminodecan-1-ol, 2-aminoundecan-1-ol, 2-aminododecan-1-ol, 2-aminotridecan-1-ol, 2-aminoisohexan-1-ol, 2-aminoisheptan-1-ol, 2-aminoisooctan-1-ol, 2-aminoisononan-1-ol, 2-aminoisodecan-1-ol, 2-aminoisoundecan-1-ol, 2-aminoisododecan-1-ol, 2-aminoisotridecan-1-ol.

10 En otra forma de realización preferida de la invención se hace reaccionar un alfa,omega-aminoalcohol lineal con cinco o más átomos de C en la cadena de alquileo en presencia de un catalizador.



Ejemplos son alcanolaminas como 6-aminohexan-1-ol, 7-aminoheptan-1-ol, 8-aminooctan-1-ol, 9-aminononan-1-ol, 10-aminodecan-1-ol, 11-aminoundecan-1-ol, 11-aminoundecan-1-ol, 12-aminododecan-1-ol, 13-aminotridecan-1-ol.

- En otra forma de realización preferida de la invención se hace reaccionar un alfa,beta-aminoalcohol lineal con cinco o más átomos de C en el grupo alquilo en presencia de un catalizador.

Ejemplos son alcanolaminas como 2-aminoheptan-1-ol, 2-aminooctan-1-ol, 2-aminononan-1-ol, 2-aminodecan-1-ol, 2-aminoundecan-1-ol, 2-aminoundecan-1-ol, 2-aminododecan-1-ol, 2-aminotridecan-1-ol.

- El catalizador es preferiblemente un catalizador de complejo de metal de transición que contiene uno o varios metales distintos de los subgrupos del sistema periódico, preferiblemente al menos un elemento de los grupos VIIIb, XIXb y Xb del sistema periódico, con especial preferencia rutenio o iridio. El catalizador está presente homogéneamente disuelto en el medio de reacción durante la reacción.

Los metales de los subgrupos mencionados están preferiblemente presentes en forma de compuestos de complejos. Se consideran numerosos ligandos distintos.

- 25 Ligandos adecuados presentes en los compuestos de complejos de metal de transición son, por ejemplo, fosfinas sustituidas con alquilo o arilo, fosfinas polidentadas sustituidas con alquilo o arilo que están conectadas mediante grupos arileno o alquileno, nitrógeno-carbenos heterocíclicos, ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo, arilo, ligandos de olefina, hidruro, halogenuro, carboxilato, alcoxilato, carbonilo, hidróxido, trialkilamina, dialquilamina,

monoalquilamina, compuestos aromáticos con nitrógeno como piridina o pirrolidina y aminas polidentadas. El complejo organometálico puede contener uno o varios distintos de los ligandos mencionados.

Ligandos preferidos son fosfinas (monodentadas) o polifosfinas (polidentadas), por ejemplo difosfinas, con al menos un resto sin ramificar o ramificado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12 átomos de C. Ejemplos de restos cicloalifáticos y aralifáticos ramificados son $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$ y $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$. Como restos adecuados son de mencionar, por ejemplo: metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 1-(2-metil)propilo, 2-(2-metil)propilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-Heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, metilciclopentilo, metilciclohexilo, 1-(2-metil)-pentilo, 1-(2-etil)-hexilo, 1-(2-propilheptilo), adamantilo y norbonilo, fenilo, toliilo y xililo, así como 1-fenilpirrol, 1-(2-metoxifenil)-pirrol, 1-(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazol y 1-fenilindol. El grupo fosfina puede contener uno, dos o tres de los restos sin ramificar o ramificados, acíclicos o cíclicos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos mencionados. Éstos pueden ser iguales o distintos.

En los restos sin ramificar o ramificados, acíclicos o cíclicos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos mencionados átomos de carbono individuales también pueden estar sustituidos con otros grupos fosfina. Por tanto, también están comprendidos ligandos de fosfina polidentados, por ejemplo bi- o tridentados cuyos grupos fosfina están conectados por grupos alquileo o arileno. Los grupos fosfina están preferiblemente conectados por puentes de 1,2-fenileno, metileno, 1,2-etileno, 1,2-dimetil-1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 1,5-propileno.

Ligandos de fosfina monodentados especialmente adecuados son trifenilfosfina, tritolilfosfina, tri-n-butilfosfina, tri-n-octilfosfina, trimetilfosfina y trietilfosfina, trisulfonato de trifenilfosfano, trietanolfosfina, 1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano, di(1-adamantil)-n-butilfosfina, di(1-adamantil)benzilosfina, 2-(dicrohexilfosfina)-1-fenil-1 H-pirrol, 2-(dicrohexilfosfina)-1-(2,4,6-trimetil-fenil)-1H-imidazol, 2-(dicrohexilfosfina)-1-fenilindol, 2-(di-terc-butilfosfina)-1-fenilindol, 2-(dicrohexilfosfina)-1-(2-metoxifenil)-1H-pirrol, 2-(di-terc-butilfosfina)-1-(2-metoxifenil)-1H-pirrol y 2-(di-terc-butil-fosfina)-1-fenil-1H-pirrol. Se prefieren muy especialmente tri-n-butilfosfina, tri-n-octilfosfina, trisulfonato de trifenilfosfano, trietanolfosfina, 1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano, di(1-adamantil)-n-butilfosfina, di(1-adamantil)benzilosfina, 2-(dicrohexilfosfina)-1-fenil-1 H-pirrol, especialmente cuando, como ya se ha descrito, después de la reacción se añade un disolvente polar. A este respecto son muy preferidos aquellos ligandos que forman complejos solubles en agua con Ru.

Ligandos de fosfina polidentados especialmente adecuados son bis(difenilfosfina)metano, 1,2-bis(difenilfosfina)etano, 1,2-dimetil-1,2-bis(difenilfosfina)etano, 1,2-bis(dicrohexilfosfina)etano, 1,2-bis(dietilfosfina)etano, 1,3-bis(difenilfosfina)propano, 1,4-bis(difenilfosfina)butano, 2,3-bis(difenilfosfina)butano, 1,3-bis(difenilfosfina)propano, 1,1,1-tris(difenil-fosfinometil)etano, 1,1'-bis(difenilfosfanil)ferroceno y 4,5-bis(difenilfosfina)-9,9-dimetilxanteno.

Además, se mencionan nitrógeno-carbenos heterocíclicos como ligados especialmente adecuados. Se prefieren 1-butil-3-metilimidazolin-2-ilideno, 1-etil-3-metilimidazolin-2-ilideno, 1-metilimidazolin-2-ilideno, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilideno, 1-butil-3-metilimidazolin-2-ilideno y dipropilimidazolin-2-ilideno, especialmente cuando, como ya se ha descrito, después de la reacción se añade un disolvente polar. Se prefieren especialmente 1-butil-3-metilimidazolin-2-ilideno, 1-etil-3-metilimidazolin-2-ilideno, 1-metilimidazolin-2-ilideno. A este respecto son muy preferidos aquellos ligandos que forman complejos solubles en agua con Ru.

Como ligandos especialmente adecuados también son de mencionar ciclopentadienilo, así como sus derivados sustituidos de una a cinco veces con alquilo, arilo y/o hidroxilo como, por ejemplo, metilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrafenilhidroxyciclopentadienilo y pentaenilciclopentadienilo. Además, ligandos especialmente adecuados son indenilo y sus derivados sustituidos. También son ligandos especialmente adecuados hidróxido, cloruro, hidruro y carbonilo, cuando, como ya se ha descrito, después de la reacción se añade un disolvente polar.

El catalizador de complejo de metal de transición puede contener varios ligandos distintos de todos los anteriormente mencionados. A este respecto son muy preferidos aquellos ligandos o combinaciones de ligandos que forman complejos solubles en agua con Ru.

Los catalizadores homogéneos pueden utilizarse tanto directamente en su forma activa como también generarse a partir de complejos estándar habituales como, por ejemplo, $[\text{Ru}(\text{p-cimeno})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{benceno})\text{Cl}_2]_n$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{alil})]$, $[\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ru}(\text{acetilacetato})_3]$, $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{ciclopentadienil})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{ciclopentadienil})(\text{CO})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{ciclopentadienil})(\text{CO})_2\text{H}]$, $[\text{Ru}(\text{ciclopentadienil})(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{pentametilciclopentadienil})(\text{CO})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{pentametilciclopentadienil})(\text{CO})_2\text{H}]$, $[\text{Ru}(\text{pentametilciclopentadienil})(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{indenil})(\text{CO})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{indenil})(\text{CO})_2\text{H}]$, $[\text{Ru}(\text{indenil})(\text{CO})_2]_2$, rutenoceno, $[\text{Ru}(\text{binap})\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{bipiridin})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{pentametilciclopentadienil})(\text{COD})\text{Cl}]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}(\text{tetrafenilhidroxil-ciclopentadienil})(\text{CO})_2\text{H}]$, $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PET}_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PnPr}_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PnBu}_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PnOctil}_3)_4(\text{H})_2]$, $[\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, KIrCl_4 , K_3IrCl_6 , $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{cicloocteno})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{eteno})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{ciclopentadienil})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ir}(\text{pentametilciclopentadienil})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ir}(\text{ciclopentadienil})(\text{CO})_2]$, $[\text{Ir}(\text{pentametilciclopentadienil})(\text{CO})_2]$, $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{H})]$, $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})]$, $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})]$ con la adición de los ligandos correspondientes, preferiblemente de los ligandos de fosfina mono- o polidentados anteriormente

mencionados o de los nitrógeno-carbenos heterocíclicos anteriormente mencionados, solo bajo las condiciones de reacción.

La cantidad del componente metálico del catalizador, preferiblemente rutenio o iridio, asciende en general a 0,1 a 5000 ppm en peso, referidas respectivamente a la mezcla de reacción líquida total.

- 5 El procedimiento según la invención puede realizarse tanto en un disolvente como también sin disolvente. Evidentemente, el procedimiento según la invención también puede realizarse en una mezcla de disolventes.

Si el procedimiento según la invención se realiza en un disolvente, entonces la cantidad de disolvente se elige frecuentemente de tal forma que los productos de partida (i) y (ii) se disuelvan precisamente en el disolvente. En general, la relación en peso de la cantidad de disolvente con respecto a la cantidad de los productos de partida (i) y (ii) asciende a de 100 : 1 a 0,1 : 1, preferiblemente de 10 : 1 a 0,1 : 1.

Si la reacción se realiza sin disolvente, entonces después de la reacción, especialmente después de enfriarse a temperatura ambiente, y dado el caso después de la adición de un disolvente o de la mezcla de disolventes, está presente una fase apolar y una fase acuosa polar. El catalizador homogéneo está disuelto después de la reacción preferiblemente en la fase polar, mientras que el producto está presente en la fase apolar. Si el catalizador está presente en la fase polar, entonces puede separarse del producto por separación de fases. Si el catalizador se encuentra parcialmente o completamente en la fase apolar, entonces éste puede permanecer en el producto o enriquecerse en éste mediante una extracción dado el caso múltiple con un disolvente adecuado. Como agente de extracción se utiliza preferiblemente un disolvente fuertemente polar que después de concentrarse dado el caso junto con el catalizador extraído puede utilizarse de nuevo para la reacción. Agentes de extracción adecuados son, por ejemplo, agua, metanol, etanol, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, líquidos iónicos como, por ejemplo, hidrogenosulfato de 1-etil-3-metilimidazolio o metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio. También es posible la eliminación del catalizador con un material absorbente adecuado. También puede realizarse una separación mediante la adición de agua o de un líquido iónico a la fase de producto, en caso de que la reacción se realice en un disolvente no miscible con agua o el líquido iónico. Si a este respecto el catalizador se disuelve preferiblemente en agua o el líquido iónico, puede separarse con el disolvente de la fase de producto orgánica y dado el caso utilizarse de nuevo. Esto puede conseguirse mediante la elección de ligandos adecuados.

Si la reacción se realiza en un disolvente, entonces éste puede ser miscible con el producto y separarse después de la reacción mediante destilación. Disolventes adecuados son, por ejemplo, tolueno, benceno, xileno, alcanos, por ejemplo, hexanos, heptanos u octanos, éteres acíclicos y cíclicos como éter dietílico o tetrahidrofurano, así como alcoholes con más de tres átomos de C en los que el grupo OH está unido a un átomo de carbono terciario, por ejemplo, alcohol terc-amílico. Se prefieren benceno, tolueno, xilenos, alcanos, éteres acíclicos y cíclicos o alcoholes con más de tres átomos de C en los que el grupo OH está unido a un átomo de carbono terciario, se prefiere especialmente tolueno y alcohol terc-amílico. Durante la destilación también pueden separarse productos de partida que no han reaccionado, especialmente apolares.

35 También pueden utilizarse disolventes que presentan un intervalo de mezcla con el producto o los productos de partida. Mediante la elección adecuada de los ligandos, el catalizador se disuelve preferiblemente en la fase polar. Disolventes adecuados son en este caso, por ejemplo, agua, sulfóxidos como sulfóxido de dimetilo, formamidas como dimetilformamida, líquidos iónicos como, por ejemplo, hidrogenosulfato de 1-etil-3-metilimidazolio y metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, preferiblemente agua y líquidos iónicos.

40 El disolvente también puede ser miscible, bajo las condiciones de reacción, con los productos de partida y el producto y una fase polar como agua o líquidos iónicos y formar solo después de enfriarse una segunda fase líquida que contiene el producto. La mayor parte del catalizador está en la fase polar. Esta fase puede además contener incluso una proporción de los productos de partida. El catalizador puede entonces separarse junto con la fase polar y usarse de nuevo. La parte del catalizador contenida en el producto puede separarse a continuación mediante extracción, materiales absorbentes adecuados como, por ejemplo, ácido poliacrílico y sus sales, poliestirenos sulfonados y sus sales, carbones activos, montmorillonitas, bentonitas, así como zeolitas o bien dejarse en el producto.

En la forma de realización de la conducción de reacción bifásica son adecuados como disolventes apolares especialmente tolueno, benceno, xilenos, alcanos, como hexanos, heptanos y octanos, en combinación con ligandos polares o hidrófilos en el catalizador del metal de transición como nitrógeno-carbenos heterocíclicos, fosfanos polares o ligandos catiónicos o aniónicos, por lo cual el catalizador de metal de transición se enriquece en la fase polar. En esta forma de realización, en la que el disolvente forma con el producto una fase apolar y el catalizador, así como dado el caso los productos de partida que no han reaccionado, forma con el agua de reacción y dado el caso otro disolvente añadido después de la reacción una fase polar, la mayor parte del catalizador y dado el caso los productos de partida que no han reaccionado pueden separarse por una simple separación de fases de la fase de producto y usarse de nuevo.

En caso de que no se deseen productos secundarios volátiles o productos de partida que no han reaccionado o también el disolvente añadido, éstos pueden separarse sin problemas del producto mediante destilación.

En otra forma de realización, la reacción se realiza en un disolvente polar, en agua o un líquido iónico. El producto puede separarse mediante la adición de un disolvente apolar, que disuelve el producto, pero no es miscible con el disolvente usado para la reacción. Ejemplos del disolvente apolar son tolueno, benceno, alcanos, como hexanos, heptanos u octanos, y éteres acíclicos o cíclicos como éter dietílico o tetrahidrofurano. Si el catalizador se disuelve preferiblemente en la fase polar, puede separarse con el disolvente de la fase de producto apolar y dado el caso utilizarse de nuevo.

La reacción se realiza en la fase líquida a una temperatura de en general 20 a 250 °C. La temperatura asciende preferiblemente a al menos 100 °C y preferiblemente como máximo a 200 °C, especialmente preferiblemente la temperatura asciende a 130 a 180 °C. La reacción puede realizarse a una presión total de 0,1 a 25 MPa absolutos, que puede ser tanto la presión intrínseca del disolvente a la temperatura de reacción como también la presión de un gas como nitrógeno, argón o hidrógeno. El tiempo de reacción medio asciende en general a 15 minutos a 100 horas.

También puede ser ventajoso eliminar continuamente de la mezcla de reacción el agua formada en la reacción. El agua de reacción puede separarse directamente mediante destilación de la mezcla de reacción o como azeótropo con la adición de un disolvente adecuado (agente de arrastre) y usando un separador de agua, o mediante la adición de auxiliares que extraen el agua.

La adición de bases puede tener un efecto positivo sobre la formación de producto. Como bases adecuadas son de mencionar aquí hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, alcoholatos alcalinos, alcoholatos alcalinotérreos, carbonatos alcalinos y carbonatos alcalinotérreos, de los que pueden utilizarse 0,01 a 100 equivalentes con respecto al catalizador metálico usado.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, los heteroátomos O o N de uno de los productos de partida (i) aminoalcoholes alifáticos, (ii) diaminas o poliaminas alifáticas o dioles o polioles alifáticos se encuentra en la posición alfa y beta en la cadena de átomos de C y, por tanto, en átomos de C contiguos.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, los heteroátomos O o N de uno de los productos de partida (i) aminoalcoholes alifáticos, (ii) diaminas o poliaminas alifáticas o dioles o polioles alifáticos se encuentran en la posición alfa y omega en la cadena de átomos de C y, por tanto, en los extremos opuestos de la cadena de átomos de C.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de polialquilenpoliaminas que contienen grupos hidroxilo, aminas secundarias o aminas terciarias. Los grupos hidroxilo, aminas secundarias o aminas terciarias se encuentran preferiblemente en un átomo de carbono terminal de un grupo alquileo y, por tanto, representan un grupo terminal. Estas polialquilenpoliaminas contienen preferiblemente grupos hidroxilo. Estas polialquilenpoliaminas se obtienen especialmente en un procedimiento mediante la polimerización de monómeros en una etapa.

La relación del número de grupos terminales hidroxilo con respecto a grupos terminales amina (primarios, secundarios, terciarios) asciende preferiblemente a de 10 : 1 con respecto a 1 : 10, preferiblemente de 5 : 1 con respecto a 1 : 5, con especial preferencia de 2 : 1 con respecto a 1 : 2.

En otra forma de realización preferida, aquellas polialquilenpoliaminas que contienen grupos hidroxilo, aminas secundarias o aminas terciarias solo presentan grupos terminales hidroxilo o solo grupos terminales amina (primarios, secundarios, terciarios).

La presente invención pone a disposición procedimientos para la preparación de polialquilenpoliaminas lipófilas en los que no se forman productos de acoplamiento no deseados, por ejemplo, amoniaco.

La invención se explica más detalladamente por los ejemplos sin que los ejemplos limiten el objeto de la invención.

Ejemplos:

El peso molecular medio de los oligómeros se determinó por cromatografía de permeación en gel según el procedimiento de cromatografía de exclusión por tamaño. Como eluyente se usó hexafluoroisopropanol con 0,05 % de sal de potasio del ácido trifluoroacético. La medición se realizó a 40 °C con un caudal de 1 ml/min sobre una columna de copolímero de estireno-divinilbenceno (8 mm * 30 cm) con un refractómetro diferencial de RI o fotómetro de UV como detector. El calibrado se realizó con patrones de PMMA de intervalo estrecho.

Para la medición del índice de color de Hazen (según APHA), la muestra se diluye 1:2500 con un diluyente que no absorbe en el intervalo de 380 a 720 nm. El índice de color de Hazen se determina entonces en un intervalo de 380 a 720 nm en etapas de 10 nm.

Ejemplo 1

En un autoclave de 250 ml con agitador de paletas se cargaron, bajo condiciones inertes para la exclusión de oxígeno, 0,20 g (0,71 mmoles) de [Ru(COD)Cl₂], 0,50 g (2,9 mmoles) de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, 12,1 g (0,06 moles) de 1,2-dodecanodiol, 20,0 g (0,27 moles) de 1,3-propilendiamina, 0,50 g (4,46 mmoles) de terc-butilato de potasio y 34 ml de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 150 °C bajo la presión

intrínseca del disolvente durante 20 h. Después de completarse la reacción y enfriarse, a la mezcla de reacción se añadieron 5 ml de agua y se agitó, obteniéndose una disolución (50,0 g) del producto en tolueno, así como una disolución acuosa (12,66 g) del catalizador. Las fases se separaron entre sí y la fase del catalizador se usó de nuevo para el Ejemplo 2. De la fase de producto lipófila, el producto de partida sin reaccionar y los constituyentes volátiles se eliminaron en el rotavapor a 20 mbar y 120 °C, obteniéndose 14,13 g de producto puro. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido se encontró en 1470 g/mol con una dispersividad (Mw/Mn) de 3,9. Éste se corresponde con una longitud de cadena media n del oligómero $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ de 6. El índice de color ascendió a 74.

Ejemplo 2

En un autoclave de 250 ml con agitador de paletas se cargaron, bajo condiciones inertes, la fase del catalizador del Ejemplo 1 (12,66 g), 12,1 g (0,06 moles) de 1,2-dodecanodiol, 20,0 g (0,27 moles) de 1,3-propilendiamina y 34 ml de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 150 °C bajo la presión intrínseca del disolvente durante 20 h. Después de completarse la reacción y enfriarse, a la mezcla de reacción se añadieron 20 ml de agua y se agitó, obteniéndose una disolución (49,67 g) del producto en tolueno, así como una disolución acuosa (27,38 g) del catalizador. Las fases se separaron. De la fase de producto, el producto de partida sin reaccionar y los constituyentes volátiles se eliminaron en el rotavapor a 20 mbar y 120 °C, obteniéndose 11,53 g de producto puro. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido se encontró en 1020 g/mol con una dispersividad (Mw/Mn) de 3,6. Éste se corresponde con una longitud de cadena media n del oligómero $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ de 4,2. El índice de color ascendió a 1.

Ejemplo 3

En un autoclave de 250 ml con agitador de paletas se cargaron, bajo condiciones inertes, 0,20 g (0,71 mmoles) de $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, 0,50 g (2,9 mmoles) de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, 12,1 g (0,06 moles) de 1,2-dodecanodiol, 20,0 g (0,27 moles) de 1,3-propilendiamina, 0,50 g (4,46 mmoles) de terc-butilato de potasio y 34 ml de tolueno. Se inyectó hidrógeno a 40 bar en el autoclave cerrado. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 150 °C y durante 20 h. Después de completarse la reacción y enfriarse, a la mezcla de reacción se añadieron 20 ml de agua y se agitó, obteniéndose una disolución del producto en tolueno, así como una disolución acuosa del catalizador. Las fases se separaron. De la fase de producto, el producto de partida sin reaccionar y los constituyentes volátiles se eliminaron en el rotavapor a 20 mbar y 120 °C, obteniéndose 11,97 g de producto puro. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido se encontró en 1470 g/mol con una dispersividad (Mw/Mn) de 3,9. Éste se corresponde con una longitud de cadena media n del oligómero $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ de 6. Para la medición del índice de color, el producto se diluyó 2500 veces en tolueno. El índice de color ascendió a 21.

Ejemplo 4

En un autoclave de 250 ml con agitador de paletas se cargaron, bajo condiciones inertes, 0,20 g (0,71 mmoles) de $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, 0,50 g (2,9 mmoles) de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, 0,50 g (4,46 mmoles) de terc-butilato de potasio, 9,71 g de la descarga del Ejemplo 1 y 34 ml de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 140 °C bajo la presión intrínseca del disolvente durante 20 h. Después de completarse la reacción y enfriarse, a la mezcla de reacción se añadieron 20 ml de agua y se agitó, obteniéndose una disolución del producto en tolueno, así como una disolución acuosa del catalizador. Las fases se separaron. De la fase de producto, el producto de partida sin reaccionar y los constituyentes volátiles se eliminaron en el rotavapor a 20 mbar y 120 °C, obteniéndose 8,82 g de producto puro. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido se encontró en 1740 g/mol con una dispersividad (Mw/Mn) de 3,7. Éste se corresponde con una longitud de cadena media n del oligómero $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ de 7,3. Para la medición del índice de color, el producto se diluyó 2500 veces en tolueno. El índice de color ascendió a 200.

Ejemplo 5

En un autoclave de 250 ml con agitador de paletas se cargaron, bajo condiciones inertes, 0,20 g (0,71 mmoles) de $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, 0,50 g (2,9 mmoles) de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, 12,1 g (0,06 moles) de 1,2-dodecanodiol, 20,0 g (0,27 moles) de 1,3-propilendiamina, 0,50 g (4,46 mmoles) de terc-butilato de potasio y 34 ml de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 130 °C bajo la presión intrínseca del disolvente durante 30 h. Después de completarse la reacción y enfriarse, a la mezcla de reacción se añadieron 20 ml de agua y se agitó, obteniéndose una disolución del producto en tolueno, así como una disolución acuosa del catalizador. Las fases se separaron. De la fase de producto, el producto de partida sin reaccionar y los constituyentes volátiles se eliminaron en el rotavapor a 20 mbar y 120 °C, obteniéndose 14,06 g de producto puro. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido se encontró en 1110 g/mol con una dispersividad (Mw/Mn) de 4,3. Éste se corresponde con una longitud de cadena media n del oligómero $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ de 4,6. El índice de color ascendió a 56.

Ejemplo 6

En un autoclave de 250 ml con agitador de paletas se cargaron, bajo condiciones inertes, 0,20 g (0,71 mmoles) de $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, 0,50 g (2,9 mmoles) de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, 12,1 g (0,06 moles) de 1,2-dodecanodiol, 20,0 g (0,27 moles) de 1,3-propilendiamina, 0,50 g (4,46 mmoles) de terc-butilato de potasio y 34 ml de tolueno. La

- 5 mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 170 °C bajo la presión intrínseca del disolvente durante 10 h. Después de completarse la reacción y enfriarse, a la mezcla de reacción se añadieron 20 ml de agua y se agitó, obteniéndose una disolución del producto en tolueno, así como una disolución acuosa del catalizador. Las fases se separaron. De la fase de producto, el producto de partida sin reaccionar y los constituyentes volátiles se eliminaron en el rotavapor a 20 mbar y 120 °C, obteniéndose 14,18 g de producto puro. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido se encontró en 1220 g/mol con una dispersividad (Mw/Mn) de 37. Éste se corresponde con una longitud de cadena media n del oligómero $(CH_2CH(C_{10}H_{21})NHCH_2CH_2NH)_n$ de 5,1. El índice de color ascendió a 73.

Ejemplo 7

- 10 En un autoclave de 250 ml con agitador de paletas se cargaron, bajo condiciones inertes, 0,20 g (0,71 mmoles) de $[Ru(COD)Cl_2]$, 0,50 g (2,9 mmoles) de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, 12,1 g (0,06 moles) de 1,2-dodecanodiol, 20,0 g (0,27 moles) de 1,3-propilendiamina, 0,50 g (4,46 mmoles) de terc-butilato de potasio y 17 ml de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 150 °C bajo la presión intrínseca del disolvente durante 20 h. Después de completarse la reacción y enfriarse, a la mezcla de reacción se añadieron 20 ml de agua y se agitó, obteniéndose una disolución del producto en tolueno, así como una disolución acuosa del catalizador. Las fases se separaron. De la fase de producto, el producto de partida sin reaccionar y los constituyentes volátiles se eliminaron en el rotavapor a 20 mbar y 120 °C, obteniéndose 13,72 g de producto puro. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido se encontró en 1280 g/mol con una dispersividad (Mw/Mn) de 3,8. Éste se corresponde con una longitud de cadena media n del oligómero $(CH_2CH(C_{10}H_{21})NHCH_2CH_2NH)_n$ de 5,3. El índice de color ascendió a 69.

Ejemplo 8

- 20 En un autoclave de 250 ml con agitador de paletas se cargaron, bajo condiciones inertes, 0,25 g (0,89 mmoles) de $[Ru(COD)Cl_2]$, 0,30 g (1,48 mmoles) de tri-*n*-butilfosfina, 12,1 g (0,069 moles) de 1,2-decanodiol, 25,0 g (0,42 moles) de 1,2-etilendiamina, 0,10 g (0,89 mmoles) de terc-butilato de potasio y 30 ml de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en el autoclave cerrado a 150 °C bajo la presión intrínseca del disolvente durante 30 h. Después de completarse la reacción y enfriarse se obtuvo una descarga marrón (64,3 g), de la que el producto de partida sin reaccionar y los constituyentes volátiles se eliminaron en el rotavapor a 12 mbar y 110 °C. Se obtuvieron 14,6 g del producto. El promedio en peso (RI) del oligómero obtenido se encontró en 1380 g/mol con una dispersividad (Mw/Mn) de 2,4. Éste se corresponde con una longitud de cadena media n del oligómero $(CH_2CH(C_{10}H_{21})NHCH_2CH_2NH)_n$ de 7.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polialquilenpoliaminas lipófilas mediante aminación de alcoholes homogéneamente catalizada, en el que se hacen reaccionar
 - (i) aminoalcoholes alifáticos entre sí o
 - (ii) diaminas o poliaminas alifáticas con dioles o polioles alifáticos
- 5 con disociación de agua en presencia de un catalizador homogéneo, **caracterizado porque** al menos uno de los productos de partida aminoalcoholes alifáticos, diaminas o poliaminas alifáticas o dioles o polioles alifáticos contiene un grupo alquilo o alquileo con cinco o más átomos de carbono y
- 10 después de la reacción está presente una separación de fases en al menos una fase apolar y al menos una polar, en donde las polialquilenpoliaminas lipófilas están presentes enriquecidas en la fase apolar.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** al menos uno de los productos de partida aminoalcoholes alifáticos, diaminas o poliaminas alifáticas o dioles o polioles alifáticos contiene un grupo alquilo o alquileo con de 5 a 50 átomos de carbono.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el catalizador está presente enriquecido en la fase polar.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** después de la reacción se añade un disolvente polar a la mezcla de reacción.
- 20 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el catalizador es un catalizador de complejo de metal de transición.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el catalizador contiene un ligando de nitrógeno-carbeno heterocíclico.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el catalizador contiene un ligando de fosfina monodentado o polidentado.
- 25 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el catalizador contiene un ligando seleccionado del grupo constituido por ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo e indenilo sustituido.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el catalizador contiene un ligando seleccionado del grupo constituido por hidróxido, hidruro, carbonilo y cloruro, especialmente cuando se usa un disolvente polar según la reivindicación 4.
- 30 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la reacción se realiza en presencia de un disolvente o de una mezcla de disolventes.
11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** los heteroátomos O o N de uno de los productos de partida aminoalcoholes alifáticos, diaminas o poliaminas alifáticas o dioles o polioles alifáticos se encuentran en las posiciones alfa y beta en la cadena de átomos de C y, por tanto, en átomos de C contiguos.
- 35 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** los heteroátomos O o N de uno de los productos de partida aminoalcoholes alifáticos, diaminas o poliaminas alifáticas o dioles o polioles alifáticos se encuentran en las posiciones alfa y omega en la cadena de átomos de C y, por tanto, en los extremos opuestos de la cadena de átomos de C.