



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0819203-0 B1

(22) Data do Depósito: 07/11/2008

(45) Data de Concessão: 03/07/2018



(54) Título: MISTURA DE POLIALQUILENOIMINAS ALCOXILADAS, ANFIFÍLICAS, SOLÚVEIS EM ÁGUA

(51) Int.Cl.: C08G 73/02

(30) Prioridade Unionista: 09/11/2007 EP 07120395.4

(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): ANDREA MISSKE; SOPHIA EBERT; STEFAN FRENZEL; DIETER BOECKH;
FRANK HUELSKOETTER; JAMES DANZIGER

“MISTURA DE POLIALQUILENOIMINAS ALCOXILADAS,
ANFIFÍLICAS, SOLÚVEIS EM ÁGUA”

DESCRIÇÃO

A presente invenção refere-se a polialquilenoiminas
5 alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água tendo um bloco interno de óxido de
polietileno compreendendo 20 a 50 unidades de óxido de polietileno e um
bloco externo de óxido de polipropileno compreendendo 10 a 50 unidades de
óxido de polietileno e especialmente a tais polialquilenoiminas alcoxiladas em
que a razão de unidades de óxido de polietileno e unidades de óxido de
10 polipropileno está proporcionalmente relacionada com a raiz quadrada do
número de unidades de polialquilenoimina presentes na estrutura dorsal.

A invenção ainda refere-se ao uso destas mono- ou
polialquilenoiminas alcoxiladas como um aditivo promotor da soltura da
sujeira para detergentes para a lavagem de roupas e composições de limpeza e
15 para detergentes para a lavagem de roupas e composições de limpeza que
compreendem estas mono- ou polialquilenoiminas alcoxiladas.

Além dos tensoativos, polímeros são também usados como
aditivos promotores da soltura da sujeira para detergentes para a lavagem de
roupas e composições de limpeza. Os polímeros conhecidos são muito
20 apropriados, por exemplo, como dispersantes de pigmentos de sujeira, como
minerais de argila ou fuligem, e como aditivos que evitam a re-fixação da
sujeira já solta. Estes dispersantes são, mesmo assim, especialmente em
temperaturas, baixas, substancialmente ineficazes na remoção e sujeira
gordurosa das superfícies.

25 WO-A-99/67352 descreve dispersantes para sujeira
hidrofóbica que são compatíveis com alvejantes peroxídicos, são referidos
como evitando o re-assentamento da sujeira gordurosa solta durante a
lavagem sobre o têxtil limpo e são baseados em polietilenoiminas alcoxiladas
que tem um bloco interno e um externo de óxido de polipropileno,

distintamente maior que o bloco de óxido de polietileno.

US-A-5 565 145 recomenda, como dispersantes para sujeira particulada não polar, polietilenoiminas alcoxiladas não carregadas que podem conter até 4 unidades de óxido de propileno por grupo NH ativo ligado diretamente ao átomo de nitrogênio. No entanto são preferidas e demonstradas a título de exemplo as polietilenoiminas que são exclusivamente etoxiladas ou no máximo incipientemente propoxiladas, isto é não mais do que 1 mol de óxido de propileno por grupo NH.

Estas polietilenoiminas alcoxiladas também são bons dispersantes para pigmentos de sujeira hidrofílicos, mas não mostram um resultado de lavagem satisfatório no caso de manchas gordurosas.

Polietilenoiminas que tem um bloco interno de óxido de polietileno e um bloco externo de óxido de polipropileno até agora não foram usadas em detergentes para a lavagem de roupas ou composições de limpeza.

US-A-4 076 497 descreve o uso de polietilenoiminas inicialmente etoxiladas e então propoxiladas que tinham reagido no total com 30 mols de óxido de alquilenos, incluindo pelo menos 15 mols de óxido de propileno, por mols de grupo NH ativo, como auxiliares para o tingimento de fibras de poliéster e celulose com corantes de dispersão. No entanto, as cadeias de alquilenóxi das polialquileniminas inventivas contêm no máximo 12 unidades de propilenoóxi.

DE-A-22 27 546 descreve, assim como polietilenoiminas que tem a se reversa de óxido de alquilenos, também polietilenoiminas que foram inicialmente etoxiladas e então propoxiladas como rompedores para emulsões de óleo bruto. No entanto, em comparação com as polialquileniminas inventivas, estas polietilenoiminas têm um grau de alcoilação muito elevado de pelo menos 105 mols de óxido de alquilenos por mols de grupo NH alcoxilável e uma razão molar muito elevada de óxido de propileno para óxido de etileno a partir de 1,9 a 4:1 (ou inversamente uma razão molar muito

pequena de óxido de etileno para óxido de propileno a partir de 0,53 a 0,25).

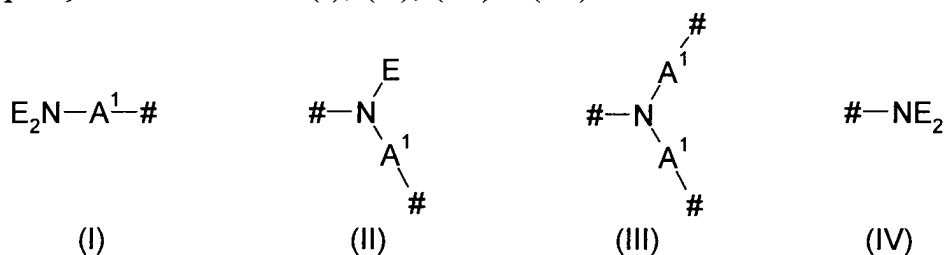
JP-A-2003-020585 descreve o uso de polietilenoiminas alcoxiladas em processos de remoção de tinta. Assim como polietilenoiminas que são preferivelmente exclusivamente etoxiladas ou então inicialmente
5 etoxiladas e então alcoxiladas aleatoriamente com uma mistura de óxido de etileno/óxido de propileno, um produto é também descrito que é baseado na polietilenoimina de peso molecular médio Mw 600 e foi reagida inicialmente com 100 mols de óxido de etileno e então com 100 mols de óxido de propileno por mols de grupo NH alcoxilável e assim do mesmo modo com
10 uma quantidade muito maior de óxido de alquilenos do que no caso das polietilenoiminas inventivas.

EP-A-359 034 descreve auxiliares para a preparação e estabilização de dispersões de pigmentos não aquosas que são baseadas em pelo menos duas polietilenoiminas compreendendo blocos de óxido de polialquilenos.
15 Quando as polietilenoiminas que tem um bloco externo de um óxido de alquilenos superior são usadas, elas são sempre inicialmente compostos etoxilados e então butoxilados, alguns dos quais contém um bloco intermediário pequeno de óxido de polipropileno. Polietilenoiminas que tem um bloco interno de óxido de polietileno e um bloco externo de óxido de polipropileno são sempre adicionalmente reagidas com pelo menos um mol
20 por mols de grupo NH ativo de um óxido de α -olefina.

WO 2006108856, WO 2006108857 e US 2006234895 descrevem polietilenoiminas alcoxiladas provendo uma melhorada remoção de sujeiras hidrofóbicas na roupa de lavar. As polietilenoiminas alcoxiladas
25 têm cadeias de polialcóxido de um comprimento de cadeia total especificado em combinação com blocos de óxido de etileno e óxido de propileno de arranjo e tamanhos definidos. Mesmo considerando que estes polímeros estão provendo propriedades benéficas para a limpeza de sujeiras hidrofóbicas e manutenção da brancura, ainda existe a necessidade para melhoras.

Assim, é um objetivo da presente invenção prover novos polímeros que apresentam propriedades benéficas para o uso como aditivos para detergentes para a lavagem de roupas, para limpeza de sujeiras hidrofóbicas e hidrofílicas e para a manutenção da brancura. Estes novos polímeros devem ser apropriados para composições de limpeza para remover sujeira gordurosa e sujeira hidrofílica de têxteis e superfícies duras e para evitar a redeposição da sujeira em suspensão e emulsificada sobre as superfícies dos têxteis ou superfícies duras. Os novos polímeros devem demonstrar uma sinergia com proteases para a remoção de manchas sensíveis a protease, como de grama. Em particular, os polímeros também devem demonstrar uma boa ação de soltura de sujeira gordura e anti-redeposição de sujeira, mesmo em temperaturas baixas de lavagem.

Assim, misturas de polialquilenodiaminas alcóxiladas, anfífilas, solúveis em água, compreendendo em forma condensada unidades de repetição de fórmulas (I), (II), (III) e (IV)



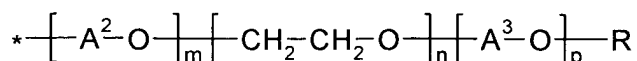
em que

em cada caso denota uma ligação entre um átomo de nitrogênio e a posição de ligação livre de um grupo A^1 de duas unidades adjacentes de repetição de fórmulas (I), (II), (III) ou (IV); e

em que as variáveis em cada caso são definidas como a seguir:

A^1 é independentemente selecionado dentre C_2 - C_6 -alquilenos lineares ou ramificados;

E é independentemente selecionado dentre unidades alquilenooxi da fórmula (V)



(V)

em que

* em cada caso denota a ligação ao átomo de nitrogênio da unidade de repetição de fórmula (I), (II) ou (IV);

5 A^2 é em cada caso independentemente selecionado dentre 1,2-propileno, 1,2-butileno e 1,2-isobutileno; A^3 é 1,2-propileno;

R é em cada caso independentemente selecionado dentre hidrogênio e C_1 - C_4 -alquila;

m tem um valor médio na faixa a partir de 0 a 2;

10 n tem um valor médio na faixa a partir de 20 a 50; e

p é um número racional de 10 a 50;

as polialquilenoinimas alcoxiladas individuais consistindo de 1 unidade de repetição de fórmula (I), x unidades de repetição de fórmula (II), y unidades de repetição de fórmula (III) e y+1 unidades de repetição de fórmula (IV), em que

x e y em cada caso têm um valor na faixa a partir de 0 a 150; e

o peso molecular médio M_w da estrutura dorsal da polialquilenoinima em cada caso tendo um valor na faixa a partir de 60 a 10 000 g/mol;

20 e misturas de produtos de quaternização das mesmas, foram descobertos.

As polialquilenoinimas alcoxiladas de acordo com a presente invenção são geralmente obtidas como uma mistura de diferentes polialquilenoinimas alcoxiladas individuais. Assim, salvo especificado em contrário, os valores, faixas e razões dados no relatório para m, n, p, x, y e o peso molecular (M_w) referem-se aos valores médios numéricos das

polialquilenoininas alcoxiladas individuais presentes na mistura obtida.

Devido à sua anfifilicidade, as polialquilenoininas alcoxiladas de acordo com a invenção tem uma razão equilibrada de elementos estruturais hidrofóbicos e hidrofílicos, e são, por um lado, hidrofóbicas o suficiente para absorver uma sujeira gordurosa e para remover as mesmas juntas com os tensoativos e os componentes de lavagem restantes dos detergentes para a lavagem de roupas e composições de limpeza e, por outro lado, hidrofílicas o suficiente para manter a sujeira gordurosa solta no licor de lavagem de limpeza e para evitar que a mesma reassente sobre a superfície.

Um aspecto essencial das polialquilenoininas alcoxiladas de acordo com a presente invenção comparadas com as polialquilenoininas alcoxiladas previamente descritas é o de suas cadeias laterais estendidas, isto é elas tem cadeias polialcóxi anfifílicas significativamente mais longas e tamanhos de blocos individuais geralmente maiores dos blocos de óxido de polietileno hidrofílico e dos blocos de óxido de polipropileno hidrofóbico. Estas cadeias laterais mais longas suportam uma melhor estabilização das sujeiras no licor de lavagem - limpeza. Assim, a re-deposição das sujeiras aos itens limpos é evita. Outra vantagem importante das polialquilenoininas alcoxiladas de acordo com a invenção é seu perfil melhorado de cor e de odor. Apesar das polialquilenoininas alcoxiladas com cadeias laterais mais curtas serem geralmente de cor escura e terem um odor característico, foi verificado que as polialquilenoininas alcoxiladas de acordo com a invenção têm níveis muito menores de ambos.

Estes efeitos são obtidos pelas polialquilenoininas alcoxiladas de acordo com a presente invenção tendo um bloco interno de óxido de polietileno e um bloco externo de óxido de polipropileno, o grau de etoxilação e o grau de propoxilação não estando acima ou abaixo de valores de limites específicos. As polialquilenoininas alcoxiladas de acordo com a presente invenção tendo um valor mínimo para a razão de blocos polietileno para

blocos polipropileno (n/p) de 0,6 e preferivelmente 0,8 e um valor máximo para esta razão (n/p) relacionado como para a estrutura de polialquileno de acordo com uma relação empiricamente encontrada de $1,5(x+2y+1)^{1/2}$ e preferivelmente $1,2(x+2y+1)^{1/2}$ foram descobertas tendo propriedades especialmente benéficas.

As polialquilenoiminas alcoxiladas de acordo com a presente invenção tem uma estrutura dorsal que consiste de átomos de amina nitrogênio primários, secundários e terciários, que são fixados entre si por radicais alquileno A e são aleatoriamente dispostos.

As porções de amino primárias que iniciam ou terminam a cadeia principal e as cadeias laterais da estrutura dorsal da polialquilenoimina e cujos átomos de hidrogênio restantes são subsequentemente substituídos por unidades de alquilenoóxi são referidas como unidades de repetição de fórmulas (I) ou (IV), respectivamente.

As porções amino secundárias cujo átomo de hidrogênio restante é subsequentemente substituído por unidades de alquilenoóxi são referidos como unidades de repetição de fórmula (II).

As porções de amino terciárias que ramificam a cadeia principal e as cadeias laterais são referidas como unidades de repetição de fórmula (III).

Porque a ciclização pode ocorrer na formação da estrutura dorsal da polialquilenoimina, é também possível que porções de amino cíclicas estejam presentes em uma extensão pequena na estrutura dorsal. Estas polialquilenoiminas contendo porções de amino cíclicas são como evidente alcoxiladas do mesmo modo como as consistindo das porções de amino primárias e secundárias não cíclicas.

A estrutura dorsal da polialquilenoimina consistindo dos átomos de nitrogênio e os grupos A^1 têm um peso molecular médio Mw a partir de 60 a 10000 g/mol, preferivelmente de 100 a 8000 g/mol e mais

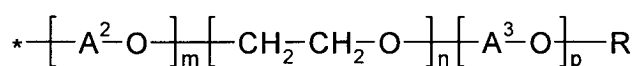
preferivelmente de 500 a 6000 g/mol.

A soma $(x+2y+1)$ corresponde ao número total de unidades de alquilenimina presentes em uma estrutura dorsal individual da polialquilenimina e assim está diretamente relacionada com o peso molecular da estrutura dorsal da polialquilenimina. Os valores dados no relatório no entanto referem-se ao número médio de todas as polialquileniminas presentes na mistura.

A soma $(x+2y+2)$ corresponde ao número total de grupos amino presentes em uma estrutura dorsal individual da polialquilenimina.

Os radicais A^1 conectando os átomos de amino nitrogênio podem ser radicais C_2 - C_6 -alquilenos lineares ou ramificados, idênticos ou diferentes, como 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-isobutileno, 1,2-pentano diila, 1,2-hexanodiila ou hexametileno. Um alquilenos ramificado preferido é 1,2-propileno. Os alquilenos lineares preferidos são etileno e hexametileno. Um alquilenos mais preferido é 1,2-etileno.

Os átomos de hidrogênio dos grupos amino primário e secundário da estrutura dorsal da polialquilenimina são substituídos por unidades alquilenooxi da fórmula (V).



(V)

Nestas fórmulas, as variáveis preferivelmente têm um dos significados dados abaixo:

A^2 em cada caso é selecionado dentre 1,2-propileno, 1,2-butileno e 1,2-isobutileno; preferivelmente A^2 é 1,2-propileno;

A^3 é 1,2-propileno;

R em cada caso é selecionado dentre hidrogênio e C_1 - C_4 -alquila, como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila e terc-butila; preferivelmente R é hidrogênio;

O índice m em cada caso tem um valor de 0 a 2; preferivelmente m é 0 ou aproximadamente 1; mais preferivelmente m é 0;

O índice n tem um valor médio na faixa a partir de n é um número racional a partir de 20 a 50, preferivelmente na faixa a partir de 22 a 40 e mais preferivelmente na faixa a partir de 24 a 30;

O índice p tem um valor médio na faixa a partir de n é um número racional a partir de 10 a 50, preferivelmente na faixa a partir de 11 a 40 e mais preferivelmente na faixa a partir de 12 a 30.

As unidades alquilenóxi de fórmula (V) podem ser concebidas como uma sequência não aleatórias de blocos alcoxilatos, isto é, $-[A^2-O]_m-$ é adicionado o mais próximo do átomo de nitrogênio das unidades de repetição de fórmulas (I), (II) ou (III), $-[CH_2CH_2O]_n-$ é adicionado em segundo lugar e o $-[A^3-O]_p-$ é adicionado em terceiro. Esta orientação provê a polialquilenimina alcoxilada com um bloco interno de óxido de polietileno, e um bloco externo de óxido de polipropileno.

A parte substancial destas unidades alquilenóxi de fórmula (V) é formada pelas unidades etilenoóxi $-[CH_2-CH_2-O]_n-$ e as unidades propilenoóxi $-[A^3-O]_p-$.

As unidades alquilenóxi também podem adicionalmente ter uma proporção pequena de unidades propilenoóxi ou butilenoóxi $-[A^2-O]_m-$, isto é a estrutura dorsal da polialquilenimina saturada com átomos de hidrogênio pode ser reagida inicialmente com quantidade pequenas de até 2 mol, especialmente de 0,5 a 1,5 mol, em particular de 0,8 a 1,2 mol, de óxido de propileno ou óxido de butileno por mols de porções de NH presentes, isto é incipientemente alcoxiladas.

Esta modificação inicial da estrutura dorsal da polialquilenimina permite, caso necessário, que a viscosidade da mistura de reação na alcoxilação seja diminuída. No entanto, a modificação geralmente não influencia as propriedades de desempenho da polialquilenimina

alcoxilada e, assim, não constitui uma medida preferida.

As polialquilenoinimas alcoxiladas de acordo com a presente invenção também podem ser quaternizados. Um grau apropriado de quaternização é de até 50%, em particular de 5 a 40%. A quaternização é
5 efetuada preferivelmente por introdução de grupos C₁-C₄-alquila e pode ser realizada em um modo comum por reação com halogenetos de alquila e sulfatos de dialquila correspondentes..

A quaternização pode ser vantajosa a fim de ajustar as polialquilenoinimas alcoxiladas à composição particular do detergente para
10 lavagem de roupas e a composição de limpeza, em que elas devem ser usadas e para alcançar uma melhor compatibilidade e/ou estabilidade da fase da formulação. As polialquilenoinimas alcoxiladas são preferivelmente não quaternizadas.

As polialquilenoinimas alcoxiladas inventivas podem ser
15 preparadas em um modo conhecido.

Um procedimento preferido consiste em inicialmente realizar somente uma alcoxilação incipiente da polialquilenoinima em uma primeira etapa.

Nesta etapa, a polialquilenoinima é reagida somente com uma
20 porção da quantidade total do óxido de etileno usado, que corresponde a cerca de 1 mol de óxido de etileno por mols de porção de NH ou, quando a polialquilenoinima deve ser modificada inicialmente com até 2 mols de óxido de propileno ou butileno óxido por mols de porção de NH, aqui também inicialmente somente com até 1 mol deste óxido de alquilenos.

Esta reação é realizada geralmente na ausência de um
25 catalisador em uma solução aquosa a uma temperatura de reação de 70 a 200°C e preferivelmente de 80 a 160°C.

Esta reação pode ser efetuada a uma pressão de até 10 bars e em particular até 8 bars.

Em uma segunda etapa, a outra alcoxilação é então efetuada por subsequente reação i) com a quantidade restante de óxido de etileno ou, no caso de uma modificação por óxido de alquilenos superior na primeira etapa, com a totalidade do óxido de etileno e ii) com óxido de propileno.

5 A outra alcoxilação é realizada tipicamente na presença de um catalisador básico. Exemplos de catalisadores apropriados são hidróxidos de metal alcalino e metal alcalino terroso, como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e hidróxido de cálcio, alcóxidos de metal alcalino, em particular C₁-
10 C₄ alcóxidos de sódio e potássio, como metóxido de sódio, etóxido de sódio e terc-butóxido de potássio, hidretos de metal alcalino e de metal alcalino-terroso, como hidreto de sódio e hidreto de cálcio, e carbonatos de metal alcalino como carbonato de sódio e carbonato de potássio. Preferência é dada aos hidróxidos de metal alcalino e alcóxidos de metal alcalino, particular
15 preferência sendo dada a hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. As quantidades de uso típicas para a base são de 0,05 a 10% em peso, em particular de 0,5 a 2% em peso, baseado na quantidade total de polialquilenimina e óxido de alquilenos.

A outra alcoxilação pode ser realizada em uma substância (variante a)) ou em um solvente orgânico (variante b)). As condições de
20 processo especificadas abaixo podem ser usadas tanto para a etoxilação como para a subsequente propoxilação.

Em variante a), a solução aquosa da polialquilenimina incipientemente alcoxilada obtida na primeira etapa, após a adição do catalisador, é inicialmente tornada sem água. Isto pode ser feito em um modo
25 simples por aquecimento de 80 a 150°C e destilação da água sob uma pressão reduzida de 0,01 a 0,5 bars.

A subsequente reação com o óxido de alquilenos é efetuada tipicamente a uma temperatura de reação de 70 a 200°C e preferivelmente de 100 a 180°C.

A subsequente reação com o óxido de alquilenos é efetuada tipicamente a uma pressão de até 10 bars e em particular até 8 bars.

O tempo de reação da subsequente reação com o óxido de alquilenos é geralmente cerca de 0,5 a 4 h.

5 Os solventes orgânicos apropriados para variante b) são em particular solventes orgânicos apróticos não polares e polares. Exemplos de solventes apróticos não polares particularmente apropriados incluem hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos como hexano, ciclohexano, tolueno e xileno. Exemplos de solvente apróticos polares particularmente apropriados são éteres, em particular éteres cíclicos como tetraidrofurano e dioxano, N,N-dialquilamidas como dimetilformamida e dimetilacetamida, e N-alquilactamas como N metilpirrolidona. Como evidente também é possível usar misturas destes solventes orgânicos. Os solventes orgânicos preferidos são xileno e tolueno.

15 Em variante b), a solução obtida na primeira etapa, após a adição de catalisador e solvente, é inicialmente tornada sem água, que é feito com vantagem por separação da água a uma temperatura de 120 a 180°C, preferivelmente suportada por uma corrente de nitrogênio suave. A reação subsequente com o óxido de alquilenos pode ser efetuada como em variante a).

20 Em variante a), a polialquilenimina alcoxilada é obtida diretamente em substância e pode ser convertida, se desejado, em uma solução aquosa. Em variante b), o solvente orgânico é tipicamente removido e substituído por água. Os produtos também podem, como evidente, ser isolados em substância.

25 As polialquileniminas alcoxiladas de acordo com a presente invenção, como uma solução a 1 % em peso em água destilada, tem um ponto de névoa de geralmente < 70°C, preferivelmente < 65°C. O ponto de névoa está mais preferivelmente na faixa de 25 a 55°C.

As polialquileniminas alcoxiladas de acordo com a presente

invenção são surpreendentemente apropriadas como um aditivo promotor da soltura de sujeira para detergentes para a lavagem de roupas e composições de limpeza. Elas demonstram uma elevada força de dissolução especialmente no caso de sujeira gordurosa. É de particular vantagem que elas demonstrem a
5 força de soltura de sujeira mesmo em temperaturas de lavagem baixas.

As polialquilenoinimas alcoxiladas de acordo com a presente invenção podem ser adicionadas aos detergentes para a lavagem de roupas e composições de limpeza em quantidades de geralmente a partir de 0,05 a 10% em peso, preferivelmente de 0,1 a 5% em peso e mais preferivelmente de 0,25
10 a 2,5% em peso, com base na composição global particular.

Além disso, os detergentes para a lavagem de roupas e composições de limpeza geralmente compreendem tensoativos e, se apropriado, outros polímeros como substâncias de lavagem, encorpadores e outros ingredientes comuns, por exemplo co-encorpadores, agentes
15 complexantes, alvejantes, padronizadores, inibidores de cinza, inibidores de transferência de corantes, enzimas e perfumes.

Exemplos

1. Preparação de polialquilenoinimas alcoxiladas inventivas

Exemplo 1: PE 1600+24EO/NH+16PO/NH

20 a) PEI 600+1 EO/NH

Em uma autoclave de 3,5 L, uma polietilenoimina (1 184,0 g, Mw aproximado médio = 600 g/mol) e água (205,0 g) foram aquecidos a 80°C. A autoclave foi purgada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 5 bars. Após aumentar a temperatura a 120°C, óxido de etileno (908,7 g) foi
25 adicionado em porções. A pressão foi elevada a 7 bars. Para completar a reação, a mistura foi deixada ainda reagir depois durante 2 h a 120°C. A mistura de reação foi extraída com nitrogênio e compostos voláteis foram removidos em vácuo a 70°C. Este procedimento produziu 2305 g de uma solução aquosa de polietilenoimina alcoxilada a 91 % em peso por 1 mol de

óxido de etileno por mols de ligação NH como um líquido viscoso amarelo. Título de amina: 11,22 mmol/g; pH (de solução aquosa 1 % em peso): 11,06.

b) PEI 600+24EO/NH

Em uma autoclave de 2 L, a solução aquosa obtida no exemplo I.a) (108,6 g) e uma solução aquosa de hidróxido de potássio (50% em peso, 2,9 g) foram aquecidas a 80°C. A autoclave foi purgada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 5 bars. Água foi removida da mistura de reação a 120°C e a uma pressão de 10 mbar durante 2 h. Após lavar a autoclave com nitrogênio, a temperatura foi aumentada a 145°C e óxido de etileno (1329,9 g) foi adicionado em porções. A pressão foi elevada até 5 bars. Para completar a reação, a mistura foi deixada ainda reagir depois durante 3 h a 120°C. A mistura de reação foi extraída com nitrogênio e compostos voláteis foram removidos em vácuo a 70°C. Este procedimento produziu 1428 g de polietilenoimina alcoxilada por 24 mols de óxido de etileno por mols de ligação NH como um líquido viscoso amarelo-marrom. Título de amina: 0,82 mmol/g; pH (de solução aquosa a 1 % em peso): 10,6.

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

Em uma autoclave de 2 L, 460,9 g da polietilenoimina alcoxilada obtida no exemplo I.b) foram aquecidos a 80°C e purgados três vezes com nitrogênio até uma pressão de 5 bars. Após aumentar a temperatura a 140°C, óxido de propileno (389,1 g) foi adicionado em porções. A pressão foi elevada até 5 bars. Para completar a reação, a mistura foi deixada ainda reagir depois durante 5 h a 140°C. A mistura de reação foi extraída com nitrogênio e compostos voláteis foram removidos em vácuo a 70°C. Este procedimento produziu 838 g de uma polietilenoimina que continha 24 mols de óxido de etileno e 16 mol óxido de propileno por mols de ligação NH como um líquido viscoso amarelo. Título de amina: 0,59 mmol/g; pH de uma solução aquosa a 1 % em peso: 9,7; Número de cor de iodo de composto puro: 7,9.

Exemplo 2: PEI 600+24EO/NH+24PO/NH

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

Em uma autoclave de 2 L, a polietilenoimina alcoxilada obtida no exemplo I.b) (341,3 g) foi aquecida a 80°C. A autoclave foi purgada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 5 bars. Após aumentar a temperatura a 140°C, óxido de propileno (425,5 g) foi adicionado em porções. A pressão foi elevada até 6 bars. Para completar a reação, a mistura foi deixada ainda reagir depois durante 5 h a 140°C. A mistura de reação foi extraída com nitrogênio e compostos voláteis foram removidos em vácuo a 80°C. Este procedimento produziu 780 g de uma polietilenoimina alcoxilada com 24 mols de óxido de etileno e 24 mol óxido de propileno por mols de ligações NH como um líquido viscoso amarelo. Título de amina: 0,36 mmol/g; pH (solução aquosa a 1 % em peso): 9,1; Número de cor de iodo (composto puro, 40°C): 7,3.

15 Exemplo 3: DETA+24EO/NH+24PO/NH

a) DETA+1 EO/NH

Em uma autoclave de 2 L, dietileno triamina (381,8 g) e água (19,1 g) foram aquecidas a 70°C. A autoclave foi purgada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 5 bars. Após a temperatura ser aumentada a 90°C, óxido de etileno (814 g) foi adicionado em porções. A pressão foi elevada até 3 bars. Para completar a reação, a mistura foi deixada ainda reagir depois durante 2 h a 90°C. A mistura de reação foi extraída com nitrogênio e compostos voláteis foram removidos em vácuo a 70°C. Este procedimento produziu 1,180 g de dietileno triamina alcoxilada com 1 mol de óxido de etileno por mols de ligações NH, como um líquido viscoso amarelo.

25 b) DETA+24EO/NH

Em uma autoclave de 2 L, dietileno triamina alcoxilada com 1 mol de óxido de etileno por mols de ligação NH obtida no exemplo 3. a) (79,7 g) e uma solução aquosa de hidróxido de potássio (50% em peso, 2,9 g) foram

aquecidas a 80°C. A autoclave foi purgada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 5 bars. Água foi removida da mistura de reação a 100°C e uma pressão de 10 mbar durante 2 h. Após lavar a autoclave com nitrogênio, a temperatura foi aumentada a 120°C e óxido de etileno (1266,1 g) foi adicionado em porções. A pressão foi elevada até 5 bars. Para completar a reação, a mistura foi deixada ainda reagir depois durante 3 h a 120°C. A mistura de reação foi extraída com nitrogênio e compostos voláteis foram removidos em vácuo a 80°C. Este procedimento produziu 1366 g de dietileno triamina alcoxilada com 24 mols de óxido de etileno por mols de ligação NH como um sólido marrom. Título de amina: 0,58 mmol/g; pH (solução aquosa a 1 % em peso): 10,4.

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

Em uma autoclave de 2 L, dietileno triamina alcoxilada com 24 mols de óxido de etileno por mols de ligação NH obtida no exemplo 3.b) (310,6 g) foi aquecida a 80°C. A autoclave foi purgada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 5 bars. Após lavar a autoclave com nitrogênio, a temperatura foi aumentada a 140°C e óxido de propileno (396,7 g) foi adicionado em porções. A pressão foi elevada até 4 bars. Para completar a reação, a mistura foi deixada ainda reagir depois for 5 h a 140°C. A mistura de reação foi extraída com nitrogênio e compostos voláteis foram removidos em vácuo a 80°C. Este procedimento produziu 705 g de dietileno triamina alcoxilada com 24 mols de óxido de etileno e 24 mol óxido de propileno por mols de ligações NH como um sólido marrom claro. Título de amina: 0,26 mmol/g, pH (1 % em peso solução aquosa): 10,0; Número de cor de iodo (composto puro, 40 °C): 2,9.

Exemplo 4: Hexametileno diamina+24EO/NH+16PO/NH

a) Hexametileno diamina+1 EO/NH

Em uma autoclave de 2 L, hexametileno diamina (527 g) e água (26,5 g) foram aquecidas a 70°C. A autoclave foi purgada três vezes com

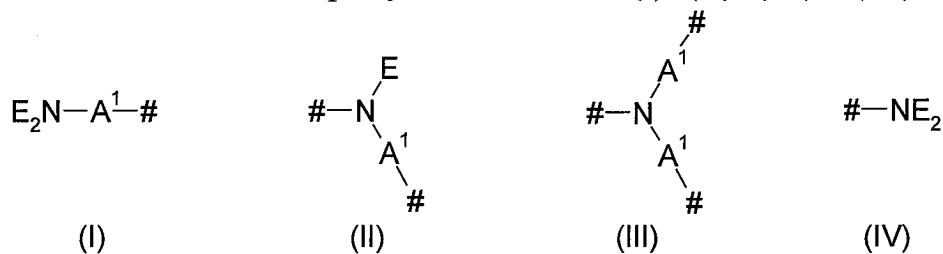
nitrogênio até uma pressão de 5 bars. Após aumentar a temperatura a 90°C, óxido de etileno (800 g) foi adicionado em porções. A pressão foi elevada até 6 bars. Para completar a reação, a mistura foi deixada ainda reagir depois durante 3 h a 90°C. A mistura de reação foi extraída com nitrogênio e compostos voláteis foram removidos em vácuo a 70°C. Este procedimento produziu 1356 g de hexametileno diamina alcoxilada com 1 mol de óxido de etileno por mols de ligações NH como um sólido amarelo claro. Título de amina: 6,70 mmol/g.

b) Hexametileno diamina+24EO/NH+16PO/NH

10 Em uma autoclave de 2 L, a hexametileno diamina alcoxilada com 1 mol de óxido de etileno por mol ligações NH, obtida no exemplo 4. a) (45,0 g) e uma solução aquosa de hidróxido de potássio (50% em peso, 1,4 g) foram aquecidas a 80°C. A autoclave foi purgada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 5 bars. Água foi removida da mistura a 100°C e a uma
15 pressão de 10 mbar durante 2 h. Após lavar a autoclave com nitrogênio, a temperatura foi aumentada a 120°C e óxido de etileno (623,2 g) foi adicionado em porções. A pressão foi elevada até 6 bars. Para completar a reação, a mistura foi deixada ainda reagir depois durante 3 h a 120°C. Após a temperatura ser aumentada a 140°C óxido de propileno (571,5 g) foi
20 adicionado em porções. A pressão foi elevada até 6 bars. Para completar a reação, a mistura foi deixada ainda reagir depois durante 5 h a 140°C. A mistura de reação foi extraída com nitrogênio e compostos voláteis foram removidos em vácuo a 80°C. Este procedimento produziu 1250 g de hexametileno diamina alcoxilada com 24 mols de óxido de etileno e 16 mols
25 de óxido de propileno por mols de ligações NH como um sólido marrom amarelo claro. Título de amina: 0,25 mmol/g; pH (1 % em peso solução aquosa): 10,3; Número de cor de iodo (composto puro, 40°C): 1,3.

REIVINDICAÇÕES

1. Mistura de polialquilenoiminas alcoxiladas, anfífilas, solúveis em água, caracterizada pelo fato de compreender em forma condensada unidades de repetição de fórmulas (I), (II), (III) e (IV)



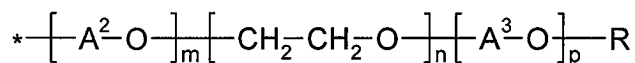
em que

em cada caso denota uma ligação entre um átomo de nitrogênio e a posição de ligação livre de um grupo A^1 de duas unidades adjacentes de repetição de fórmulas (I), (II), (III) ou (IV); e

em que as variáveis em cada caso são definidas como a seguir:

A^1 é independentemente selecionado dentre C_2 - C_6 -alquilenos linear ou ramificado;

E é independentemente selecionado dentre unidades de alquilenooxi da fórmula (V)



(V)

em que

* em cada caso denota a ligação ao átomo de nitrogênio da unidade de repetição de fórmula (I), (II) ou (IV);

A^2 é em cada caso independentemente selecionado dentre 1,2-propileno, 1,2-butileno e 1,2-isobutileno;

A^3 é 1,2-propileno;

R é em cada caso independentemente selecionado dentre hidrogênio e C_1 - C_4 -alquila;

m tem um valor médio na faixa a partir de 0 a 2;

n tem um valor médio na faixa a partir de 22 a 50; e

p tem um valor médio na faixa a partir de 10 a 50;

as polialquilenoinimas alcoxiladas individuais consistindo de 1 unidade de repetição de fórmula (I), x unidades de repetição de fórmula (II), y unidades de repetição de fórmula (III) e y+1 unidades de repetição de fórmula (IV), em que

x e y em cada caso tem um valor na faixa a partir de 0 a 150; e

o peso molecular médio M_w da estrutura dorsal da polialquilenoinima em cada caso tendo um valor na faixa a partir de 60 a 10000 g/mol;

e misturas de produtos de quaternização das mesmas.

2. Mistura de polialquilenoinimas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão de n para p tem um valor médio na faixa a partir de 0,6 a $1,5(x+2y+1)^{1/2}$.

3. Mistura de polialquilenoinimas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a razão de n para p tem um valor médio na faixa a partir de 0,8 a $1,2(x+2y+1)^{1/2}$.

4. Mistura de polialquilenoinimas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que m é 0.

5. Mistura de polialquilenoinimas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que n tem um valor médio na faixa a partir de 22 a 40.

6. Mistura de polialquilenoinimas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que n tem um valor médio na faixa a partir de 24 a 30.

7. Mistura de polialquilenoiminas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que p tem um valor médio na faixa a partir de 11 a 40.

5 8. Mistura de polialquilenoiminas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que p tem um valor médio na faixa a partir de 12 a 30.

10 9. Mistura de polialquilenoiminas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que A¹ é etileno.

10. Mistura de polialquilenoiminas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que R é hidrogênio.

15 11. Mistura de polialquilenoiminas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o peso molecular Mw da estrutura dorsal da polialquilenoimina tem um valor médio na faixa a partir de 100 a 8000 g/mol.

20 12. Mistura de polialquilenoiminas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o peso molecular Mw da estrutura dorsal da polialquilenoimina tem um valor médio na faixa a partir de 500 a 6 000 g/mol.

25 13. Mistura de polialquilenoiminas alcoxiladas, anfifílicas, solúveis em água de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que até 50% dos átomos de nitrogênio presentes são quaternizados.