



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 269**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C08G 73/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06725729 .5**

96 Fecha de presentación : **12.04.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1877531**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2008**

54

Título: **Polialquileminas anfífilas alcoxiladas solubles en agua con un bloque interno de óxido de polietileno y un bloque externo de óxido de polipropileno.**

30

Prioridad: **15.04.2005 US 671493 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.03.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.03.2011

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Casado Domínguez, Arturo Luis;**
Misske, Andrea;
Bittner, Christian y
Boeckh, Dieter

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

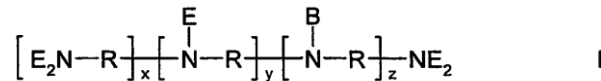
ES 2 354 269 T3

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

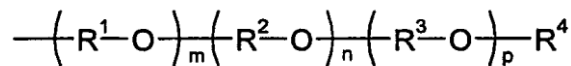
POLIALQUILENIMINAS ANFIFÍLICAS ALCOXILADAS SOLUBLES EN AGUA CON UN BLOQUE INTERNO DE ÓXIDO DE POLIETILENO Y UN BLOQUE EXTERNO DE ÓXIDO DE POLIPROPILENO

5 La presente invención se refiere a nuevas polialquileniminas anfifílicas alcoxiladas solubles en agua de la fórmula general I



en la cual las variables tienen el siguiente significado:

- 10 R radicales alquilenos C₂-C₆ iguales o diferentes, lineales o ramificados;
 B una ramificación;
 E una unidad alquilenóxido de la fórmula



- 15 R¹ 1,2-propileno, 1,2-butileno y/o 1,2-iso butileno;
 R² etileno;
 R³ 1,2-propileno;
 R⁴ radicales iguales o diferentes: hidrógeno; alquilo C₁-C₄;
 x, y, z en cada caso un número de 2 a 150, donde la suma x+y+z es un número de unidades alquilenimina, que corresponden a un peso molecular promedio M_w de la polialquilenimina, antes de la alcoxilación, de 300 a 10 000;
 20 m un número racional de 0 a 2;
 n un número racional de 6 a 18;
 p un número racional de 3 a 12, donde 0,8 ≤ n/p ≤ 1,0 (x+y+z)^{1/2},

on es un número racional de 7 a 15 y p un número racional de 4 a 10, donde 0,9 ≤ n/p ≤ 0,8(x+y+z)^{1/2}, o n es un número racional de 8 a 12 y p es un número racional de 5 a 8, donde 1,0 ≤ n/p ≤ 0,6(x+y+z)^{1/2},

25 y sus productos de cuaternización.

Aparte de los surfactantes, como aditivos promotores de remoción de la suciedad para detergentes y agentes de lavado también se emplean polímeros. Los polímeros conocidos se adecuan muy bien por ejemplo como dispersantes de los pigmentos de la suciedad, como minerales de arcilla u hollín, y como aditivos que impiden la redeposición de la suciedad ya removida. Tales dispersantes son ampliamente ineficaces en la eliminación de la mugre grasosa de las superficies, en particular a bajas temperaturas.

30 En la WO-A-99/67352 se describen agentes dispersantes para la suciedad hidrofóbica, compatibles con agentes blanqueadores de peróxido, que deberían impedir la redeposición de la mugre grasosa removida durante el lavado sobre el textil limpio, y que se basan en polietileniminas alcoxiladas, las cuales exhiben un bloque interno de óxido de polipropileno y un claramente más grande bloque externo de óxido de polietileno.

40 En la US-A-5 565 145 se recomiendan polietileniminas alcoxiladas no cargadas como agentes dispersantes para suciedad apolar particulada, las cuales pueden contener enlazadas al átomo de nitrógeno hasta 4 unidades de óxido de propileno por grupo NH activo. Sin embargo, preferiblemente y a modo de ejemplo se usan polietileniminas, las cuales están exclusivamente etoxiladas y como máximo propoxiladas, es decir exhiben como máximo 1 mol de óxido de propileno por grupo NH.

También éstas polietileniminas alcoxiladas son concretamente buenos dispersantes para pigmentos hidrofílicos de suciedad, sin embargo no muestran en el caso de ensuciamiento con grasa un resultado satisfactorio de lavado.

45 Las polietileniminas, que exhiben un bloque interno de óxido de polietileno y un bloque externo de óxido de polipropileno, no han sido empleadas hasta ahora en detergentes y agentes de lavado.

A partir de la US-A-4 076 497 se conoce el empleo de polietileniminas etoxiladas primero que todo y después propoxiladas, las cuales han reaccionado en suma con 30 mol de óxido de alquilenos y de ellas por lo menos 15 mol de óxido de propileno, por mol de grupo NH activo, como agentes auxiliares para el coloreado de fibras de poliéster y celulosa con colorantes en dispersión. Las cadenas de óxido

de alquileno de las polialquilenimininas acordes con la invención contienen sin embargo como máximo 12 unidades de óxido de propileno.

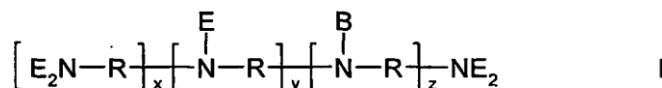
5 En la DE-A-22 27 546 se describen aparte de polietilenimininas, que exhiben la secuencia reversa de óxido de alquileno, también polietilenimininas que fueron primero que todo etoxiladas y después propoxiladas, como sustancias que rompen las emulsiones de aceites crudos. Estas polietilenimininas exhiben sin embargo, en comparación con las polialquilenimininas acordes con la invención, un grado total dealcoxilación de por lo menos 105 mol de óxido de alquileno por mol del grupo NH que se pueda alcoxilar y una relación molar de óxido de propileno a óxido de etileno tan grande como 1,9 a 4 : 1 (o de modo inverso una relación molar de óxido de etileno a óxido de propileno tan pequeño como 0,53 a 10 0,25).

15 En la JP-A-2003-020585 se describe el empleo polietilenimininasalcoxiladas en procesos de decolorado. Aparte de las polietilenimininas, las cuales preferiblemente están exclusivamente etoxiladas o también primero que todo etoxiladas y después alcoxiladas aleatoriamente con una mezcla de óxido de etileno/óxido de propileno, se manifiesta también un producto que se basa en una polietilenimina de peso molecular promedio M_w 600 y que ha reaccionado primero que todo con 100 mol de óxido de etileno y después con 100 mol de óxido de propileno pormol de grupo NH que puede ser alcoxilado, y con ello asimismo una cantidad mucho mayor de óxido de alquileno que la de las polialquilenimininas acordes con la invención.

20 Finalmente, a partir de la EP-A-359 034 se conocen agentes auxiliares para la producción y estabilización de dispersiones no acuosas de pigmentos, que se basan en polietilenimininas que contienen por lo menos dos bloques de óxido de polialquileno. Si se emplean polietilenimininas que exhiben un bloque exterior de un óxido de alquileno mayor, entonces son compuestos etoxilados primero que todo y después butoxilados, los cuales contienen parcialmente un bloque pequeño intermedio de óxido de polipropileno. Las polietilenimininas, que exhiben un bloque interno de óxido de polietileno y un bloque externo de óxido de polipropileno, han reaccionado siempre adicionalmente con 25 por lo menos un mol de un óxido de α -olefina (óxido de α -C₁₂/C₁₄-, C₁₆/C₁₈- o C₂₀-C₂₈-olefina) por mol de NH activo.

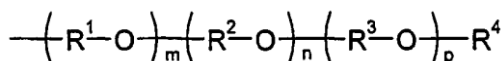
30 La invención basó su objetivo en poner a disposición polímeros que sean adecuados como aditivos para detergentes y agentes de lavado, eliminar la suciedad grasosa de textiles y superficies duras. En particular los polímeros deberían mostrar también buen efecto de remoción de la suciedad grasa a bajas temperaturas de lavado.

En consecuencia, se encontraron laspolialquilenimininas anfífilicas alcoxiladas solubles en agua de la fórmula general I



35 en la cual las variables tienen el siguiente significado:

R radicales C₂-C₆alquileno iguales o diferentes, lineales o ramificados;
 B una ramificación;
 E una unidad alquilenoxi de la fórmula



40 R¹ 1,2-propileno, 1,2-butileno y/o 1,2-isobutileno;
 R² etileno;
 R³ 1,2-propileno;
 R⁴ radicales iguales o diferentes: hidrógeno; alquilo C1-C4;
 x, y, z en cada caso un número de 2 a 150, donde la suma x+y+z significa un número de 45 unidades alquilenimina, que corresponde a un peso molecular promedio M_w de la polialquilenimina antes de la adición del grupo alquilo de 300 a 10 000;
 m un número racional de 0 a 2;
 n un número racional de 6 a 18;
 p un número racional de 3 a 12, donde $0,8 \leq n/p \leq 1,0 (x+y+z)^{1/2}$,

50 on es un número racional de 7 a 15 y p un número racional de 4 a 10, donde $0,9 \leq n/p \leq 0,8(x+y+z)^{1/2}$, o n es un número racional de 8 a 12 y p un número racional de 5 a 8, donde $1,0 \leq n/p \leq 0,6(x+y+z)^{1/2}$,

y sus productos de cuaternización.

5 Una propiedad esencial de las polialquileniminas alcoxiladas acordes con la invención es suanfifilia, es decir ellas exhiben una relación balanceada de cantidad de elementos estructurales hidrofóbicos e hidrofílicos y por ello son por un lado suficientemente hidrofóbicos para adsorberse a la suciedad grasa y eliminar ésta de la superficie que va a ser tratada, conjuntamente con los surfactantes y los componentes comunes activos al lavado de los detergentes y agentes de lavado, y por otro lado son lo suficientemente hidrofílicos, para mantener en el licor de lavado de los detergentes y agentes de lavado la suciedad grasa removida e impedir su redeposición sobre la superficie.

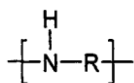
10 Este efecto es alcanzado porque las polialquileniminas alcoxiladas exhiben un bloque de óxido de polietileno ubicado en el interior y un bloque de óxido de polipropileno ubicado en el exterior, en ello el grado de etoxilación y el grado de propoxilación no están por debajo ni exceden valores límite específicos y su relación es de por lo menos 0,8 y está en un rango cuyo límite superior es determinado según la relación hallada empíricamente $n/p \leq 1,0 (x+y+z)^{1/2}$ del peso molecular de la polialquilenimina empleada.

15 [0015] Laspolialquileniminas alcoxiladas acordes con la invención exhiben una estructura fundamental, que contiene átomos de nitrógeno amino primarios, secundarios y terciarios enlazados mediante radicales alquilenos Ren forma de las siguientes agrupaciones, en arreglo aleatorio:

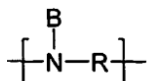
20 - los grupos amino primarios terminales de la cadena principal y las cadenas laterales de la estructura fundamental cuyos átomos de hidrógeno son reemplazados de modo subsiguiente por unidades de alquilenoxi:



- grupos amino secundarios cuyo átomo de hidrógeno es reemplazado de modo subsiguiente por unidadesalquilenoxi:



25 -grupos amino terciarios que se ramifican en la cadena principal y las cadenas laterales:



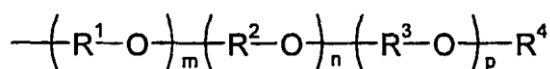
30 Lapolialquilenimina exhibe, antes de la adición del grupo alquilo, un peso molecular promedio M_w de 300 a 10 000. La suma $x+y+z$ de las unidades de repetición de los grupos amino primarios, secundarios y terciarios significa en ello un número de unidades alquilenimino correspondiente a este peso molecular.

Preferiblemente el peso molecular M_w de la polialquilenimina es de 500 a 7500 y particularmente preferido es de 1000 a 6000.

35 El radical R unido al átomo de nitrógeno amino puede ser un radical alquilenos C_2-C_6 igual o diferente, lineal o ramificado. El alquilenos ramificado preferido es 1,2-propileno. Como radical alquilenos R se prefiere particularmente etileno.

Puesto que en la formación de la estructura fundamental de lapolialquilenimina son posibles formaciones de ciclos, pueden estar presentes en pequeña extensión también grupos amino cíclicos en la estructura fundamental, los cuales evidentemente pueden estar alcoxilados como los grupos amino primarios y secundarios no cíclicos.

40 [0020] Los átomos de hidrógeno de los grupos amino primarios y secundarios de la estructura fundamental de lapolialquilenimina estar reemplazados por unidades alquilenoxi de la fórmula



En ello, las variables tienen el siguiente significado:

- R^1 1,2-propileno, 1,2-butileno y/o 1,2-isobutileno, preferiblemente 1,2-propileno;
 R^2 etileno;
 R^3 1,2-propileno;
 R^4 hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , preferiblemente hidrógeno;
- 5 m un número racional de 0 a 2; cuando $m \neq 0$, preferiblemente aproximadamente 1;
 n un número racional de 6 a 18;
 p un número racional de 3 a 12, donde $0,8 \leq n/p \leq 1,0$ $(x+y+z)^{1/2}$.
 O:
- 10 n un número racional de 7 a 15;
 p un número racional de 4 a 10, donde $0,9 \leq n/p \leq 0,8$ $(x+y+z)^{1/2}$.
 O:
 n un número racional que 8 a 12;
 p un número racional de 5 a 8, donde $1,0 \leq n/p \leq 0,6$ $(x+y+z)^{1/2}$.
- 15 Los componentes esenciales de estas unidades alquilenoxi forman las unidades etilenoxi $-(R_2-O)_n-$ y las unidades propilenoxi $-(R_3-O)_p-$.
- [0022]Las unidades alquilenoxi pueden adicionalmente también exhibir una fracción pequeña de unidades propileno- o butileno- $-(R_1-O)_m-$, es decir la polialquilenimina puede reaccionar primero que todo con pequeñas cantidades de hasta 2 mol, en particular 0,5 a 1,5 mol, sobre todo 0,8 a 1,2 mol de óxido de propileno u óxido de butileno por mol de grupo que contiene NH, por consiguiente ser alcoxiladas.
- 20 Mediante esta modificación de la polialquilenimina puede reducirse en caso de ser necesario la viscosidad de la mezcla de reacción en la alcoxilación. Sin embargo, por general la modificación no influye en las propiedades de aplicación de la polialquilenimina alcoxilada y de allí que no representa una acción preferida.
- 25 Finalmente las polialquileniminas alcoxiladas acordes con la invención pueden estar también cuaternizadas. Es adecuado un grado de cuaternización de hasta 50%, en particular de 5 a 40%. La cuaternización ocurre preferiblemente mediante introducción de grupos alquilo C_1-C_4 y puede ser hecha de manera común mediante reacción con los correspondientes halogenuros de alquilo y sulfatos de dialquilo.
- 30 La cuaternización puede ser ventajosa, para adaptar las polialquileniminas alcoxiladas a las respectivas mezclas de agentes de lavado y detergentes en las cuales ellas deberían ser empleadas, y alcanzar mejor compatibilidad y/o estabilidad de fases de la formulación. Preferiblemente, las polialquileniminas alcoxiladas no están cuaternizadas.
- 35 Las polialquileniminas alcoxiladas acordes con la invención pueden ser producidas de manera conocida.
- En esto existe una aproximación preferida, hacer primero que todo en una primera etapa sólo una alcoxilación de la polialquilenimina.
- 40 En ello, la polialquilenimina reacciona sólo con una cantidad parcial del óxido de etileno total empleado, la cual corresponde a aproximadamente 1 mol de óxido de etileno por mol de grupo NH o, cuando la polialquilenimina debiera ser modificada primero que todo, con hasta 2 mol de óxido de propileno o óxido de butileno por mol de grupo NH, también aquí primero que todo sólo con hasta 1 mol de este óxido de alquileno.
- 45 Por regla general, esta reacción es llevada a cabo en ausencia de un catalizador, en solución acuosa a 70 a 200°C, preferiblemente a 80 a 160°C, bajo una presión de hasta 10 bar, en particular hasta 8 bar.
- En una segunda etapa ocurre entonces la alcoxilación adicional mediante reacción sucesiva i) con la cantidad residual de óxido de etileno o bien en una modificación mediante óxido de alquileno mayor en la primera etapa con la cantidad total de óxido de etileno y ii) con óxido de propileno.
- 50 La alcoxilación adicional es ejecutada comúnmente en presencia de un catalizador básico. Son ejemplos de catalizadores adecuados los hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, alcoholatos de metales alcalinos, en particular alcanolatos C_1-C_4 de sodio y potasio, como metilato de sodio, etilato de sodio y tert.-butilato de potasio, anhídridos de metales alcalinos y alcalinos térreos, como anhídrido de sodio y anhídrido de calcio y carbonatos de metales alcalinos, como carbonato de sodio y carbonato de potasio. En ello se prefieren los hidróxidos de metales alcalinos y los alcoholatos de metales alcalinos, donde se prefieren
- 55

particularmente hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. Para la base de las cantidades comúnmente empleadas están en 0,05 a 10 % en peso, sobre todo en 0,5 a 2 % en peso referido a la cantidad total de polialquilenimina y óxido de alquileo.

- 5 La alcoxilación adicional puede ser ejecutada en ausencia de solvente (variante a)) o en un solvente orgánico (varianteb)). Las condiciones del método indicadas en lo que sigue pueden ser empleadas tanto para la etoxilación como también para la subsiguiente propoxilación.

- 10 En la variante a) se deshidrata primero que todo la solución acuosa de la polialquileniminaalcoxilada obtenida en la primera etapa, mediante adición del catalizador. Esto puede suceder de manera sencilla mediante calentamiento a 80 a 150°C y eliminación por destilación del agua bajo presión reducida de 0,01 a 0,5 bar. La subsiguiente reacción del óxido de alquileo ocurre comúnmente a 70 a 200°C, preferiblemente 100 a 180°C, y una presión de hasta 10 bar, sobre todo hasta 8 bar, donde en cada caso sigue un tiempo de agitación adicional de aproximadamente 0,5 a 4 h a aproximadamente 100 a 160°C así como presión constante.

- 15 Como medios de reacción para la varianteb) son adecuados en particular solventes orgánicos apróticos polares y apolares. Como ejemplos de solventes apolares apróticos adecuados se mencionan hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como hexano, ciclohexano, tolueno y xilenos. Son ejemplos de solventes polares apróticos particularmente adecuados los éteres, en particular éteres cíclicos, como tetrahidrofurano y dioxano, N,N-dialquilamidas, como dimetilformamida y dimetilacetamida, y N-alquilactamas, como N-metilpirrolidona. Evidentemente pueden emplearse también mezclas de estos solventes apróticos. Son solventes preferidos xileno y tolueno.

También en la variante b) se deshidrata primero que todo la solución formada en la primera etapa por adición del catalizador y solvente, lo cual ocurre de manera ventajosa mediante remoción de agua a una temperatura de 120 a 180°C, promovida preferiblemente por una suave corriente de nitrógeno. La subsiguiente reacción con el óxido de alquileo puede suceder como la variante a).

- 25 En la variante a) se forma la polialquilenimina alcoxilada directamente en ausencia de solvente y en caso de desearse puede ser recibida en una solución acuosa. En la variante b) se elimina comúnmente el solvente orgánico y se reemplaza por agua. Evidentemente puede aislarse del producto también en ausencia de solvente.

- 30 Las polialquileniminas alcoxiladas acordes con la invención exhiben como solución al 1 % en peso en agua destilada, una temperatura de opacidad de por regla general $\leq 70^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $\leq 65^{\circ}\text{C}$. De modo particularmente preferido, la temperatura de opacidad esta en el rango de 25 a 55°C.

- 35 Las polialquileniminas alcoxiladas acordes con la invención son adecuadas de modo sobresaliente como aditivos promotores de la remoción de suciedad para detergentes y agentes limpiadores. En ello muestran en particular alto efecto de remoción en la suciedad grasa. Es de particular ventaja que desarrollan el efecto de remoción de la suciedad ya a bajas temperaturas.

Las polialquileniminas alcoxiladas acordes con la invención pueden ser empleadas en los detergentes y agentes de lavado en cantidades de en general 0,05 a 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso y particularmente preferido 0,25 a 2,5 % en peso, referido a la respectiva mezcla total.

- 40 Aparte de ello, los agentes de lavado y detergentes contienen por regla general surfactantes y dado el caso otros polímeros, como sustancias activas al lavado, amplificadores del poder de lavado y otros componentes comunes, como por ejemplo co-amplificadores del poder de lavado, formadores de complejos, agentes blanqueadores, agentes fijadores, inhibidores de engrisamiento, inhibidores de transferencia de color, enzimas y perfumes.

Ejemplos

- 45 I. Producción de polialquileniminas alcoxiladas acordes con la invención

Ejemplo 1

Anetoxilación

- 50 En un autoclave de 2 l se calentaron 900 g de una solución acuosa al 50 % en peso de polietilenimina 5000 (peso molecular promedio M_w de 5000) a 80°C y se enjuagó tres veces con nitrógeno a una presión de 5 bar. Después del aumento de temperatura hasta 90°C se dosificaron 461 g de óxido de etileno a 5 bar. Se agitó adicionalmente por 1 h a 90°C bajo una presión constante de 5 bar. La fracción volátil fue eliminada mediante arrastre con nitrógeno.

Se obtuvieron 1345 g de una solución acuosa al 68 % en peso de una polietilenimina, que contenía 1 mol de óxido de etileno por mol de enlace NH.

a) Etoxicación y propoxilación en ausencia de solvente

- 5 En un autoclave de 2 l se calentaron una mezcla de 163 g de la solución acuosa obtenida en la anetoxicación y 13,9 g de una solución acuosa al 40 % en peso de hidróxido de potasio a 70°C. Después de enjuagar tres veces con nitrógeno a una presión de 5 bar se eliminó el agua de la mezcla por 4 h a 120°C y un vacío de 10 mbar. A continuación se dosificaron 506 g de óxido de etileno a 120°C a una presión de 8 bar. Se agitó adicionalmente por 4 h a 120°C y 8 bar. Después de la reducción de la presión y enjuague con nitrógeno se dosificaron 519 g de óxido de propileno a 120°C a una presión de 8 bar. Se agitó nuevamente por 4 h a 120°C y 8 bar. Se eliminó la fracción volátil mediante arrastre con nitrógeno.

Se obtuvieron 1178 g de una polietilenimina 5000, en forma de un líquido viscoso marrón claro (título amino: 0,9276 mmol/g; valor de pH de una solución al 1 % en peso: 10,67), la cual contenía por mol de enlace NH 10 mol de óxido de etileno y 7 mol de óxido de propileno.

- 15 b) Etoxicación y propoxilación en xileno

- 20 En un autoclave de 2 l se enjuagó tres veces con nitrógeno una mezcla de 137 g de la solución acuosa obtenida en la anetoxicación, 11,8 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 40 % en peso y 300 g de xileno a una presión de 5 bar. A una temperatura de la manta de 175°C se removió el agua obtenida en 4 h en un separador de agua soportado por una ligera corriente de nitrógeno. A continuación se dosificaron 428 g de óxido de etileno a 120°C hasta una presión de 3 bar. Se agitó adicionalmente por 2 h a 120°C bajo una presión constante de 3 bar. Después se dosificaron 439 g de óxido de propileno a 120°C hasta una presión de 3 bar. Se agitó adicionalmente por 3 h a 120°C y 3 bar. Después de la eliminación del solvente bajo un vacío de 10 mbar se hizo arrastre del producto de alcoxicación por 3 h con 4 bar de vapor de agua a 120°C.

- 25 Se obtuvieron 956 g de una polietilenimina 5000, en forma de un líquido viscoso color marrón claro (título amino: 0,9672 mmol/g; valor de pH de una solución acuosa al 1% en peso: 10,69), la cual por mol de enlace NH contenía 10 mol de óxido de etileno y 7 mol de óxido de propileno.

Ejemplo 2

- 30 En un autoclave de 2 l se calentaron a 80°C una mezcla de 321 g de una solución acuosa al 69,2 % en peso de una polietilenimina 5000 (1 mol de óxido de etileno por mol de enlace NH), la cual fue obtenida por anetoxicación análoga al ejemplo 1, y 28 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 40 % en peso. Después de enjuagar tres veces con nitrógeno hasta una presión de 5 bar se eliminó el agua de la mezcla por 3 h a 120°C y un vacío de 10 mbar. A continuación se dosificaron 1020 g de óxido de etileno a 120°C hasta una presión de 8 bar. Después se agitó adicionalmente por 4 h a 120°C y 8 bar. Se eliminó la fracción volátil mediante arrastre con nitrógeno.

Se obtuvieron 1240 g de una polietilenimina 5000, en forma de una solución viscosa marrón (título amino: 1,7763 mmol/g; valor de pH de una solución acuosa al 1 % en peso: 11,3), la cual contenía 9,9 mol de óxido de etileno por mol de enlace NH.

- 40 Después de enjuagar tres veces con nitrógeno a una presión de 5 bar a 120°C, se hicieron reaccionar 239 g del producto de etoxicación con aproximadamente 87 g de óxido de propileno (exactitud de la medida +/-15 g) hasta una presión de 8 bar. Después se agitó adicionalmente por 4 h a 120°C y 8 bar. Se eliminó la fracción volátil mediante arrastre con nitrógeno.

- 45 Se obtuvieron 340 g de una polietilenimina 5000, en forma de un líquido viscoso marrón claro (título amino: 1,2199 mmol/g; valor de pH de una solución acuosa al 1 % en peso: 11,05), la cual por mol de enlace NH contenía 9,9 mol de óxido de etileno y 3,5 mol de óxido de propileno.

Ejemplo 3

Anetoxicación

- 50 En un autoclave de 2 l se enjuagó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 5 bar una mezcla de 516 g de polietilenimina 600 (peso molecular promedio M_w de 600) y 10,3 g de agua y se calentó a 90°C. Después se dosificaron 528 g de óxido de etileno a 90°C. Se agitó adicionalmente por 1 h a 90°C bajo una presión constante de 5 bar. Se eliminó la fracción volátil (en particular agua) mediante arrastre con nitrógeno.

Se obtuvieron 1040 g de una polietilenimina 600 en forma de un líquido café, el cual contenía 1 mol de óxido de etileno por mol de enlace NH.

Etoxilación y popoxilación en ausencia del solvente

- 5 En un autoclave de 2 l se calentaron a 80 °C una mezcla de 86 g de la polietilenimina 600 anetoxilada y 10,8 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 40 % en peso. Después de enjuagar tres veces con nitrógeno hasta una presión de 5 bar se eliminó el agua de la mezcla por 2,5 h a 120°C y un vacío de 10 mbar. Después de romper el vacío con nitrógeno se dosificaron 384 g de óxido de etileno a 120°C. Se agitó adicionalmente por 2 h a 120°C. Después de reducir la presión y enjuagar con nitrógeno se dosificaron 393 g de óxido de propileno a 120°C. Se agitó nuevamente por 2 h a 120°C. La fracción volátil se eliminó mediante arrastre con nitrógeno.

Se obtuvieron 865 g de una polietilenimina 600, en forma de un líquido viscoso marrón claro (título amino: 1,0137 mmol/g; valor de pH de una solución acuosa al 1% en peso: 11,15), la cual por mol de enlace NH contenía 10 mol de óxido de etileno y 7 mol de óxido de propileno.

Ejemplo 4

- 15 A 300 g de la polietilenimina 5000 alcoxilada obtenida en el ejemplo 1b) se hicieron gotear 7,3 g de sulfato de dimetilo agitando bajo nitrógeno a 60°C. En ello se aumentó la temperatura a 70°C. Después de agitación adicional por tres horas a 70°C se enfrió a temperatura ambiente.

- 20 Se obtuvieron 307 g de una polietilenimina 5000 en forma de un líquido viscoso marrón (título amino: 0,7514 mmol/g), la cual por mol de enlace NH contenía 10 mol de óxido de etileno y 7 mol de óxido de propileno y exhibía un grado de cuaternización de 22%.

II. Aplicación de polialquileniminas alcoxiladas a cordones con la invención en el lavado

- 25 Para la evaluación de su efecto promotor de remoción de la suciedad se añadieron al licor de lavado como detergentes modelo en tres series de pruebas las polialquileniminas alcoxiladas junto con los surfactantes y amplificadores del poder de lavado mencionados en la tabla 1, o uno de los detergentes disponibles en el mercado. Se lavaron entonces los tejidos de prueba enumerados en la tabla 2 bajo las condiciones de lavado mencionados en las tablas 3a, 4a y 5a.

Se determinó la remoción de suciedad de los tejidos de prueba, en lo cual se sometieron los tejidos de prueba antes y después del lavado a una medida de reflexión difusa a 460 nm.

- 30 Se calculó en % la eliminación de la suciedad a partir de los valores de reflexión difusa R antes y después del lavado así como el valor de reflexión difusa de un tejido de algodón blanco de referencia, según la siguiente fórmula:

$$\text{Eliminación de suciedad [\%]} = \frac{[R(\text{después del lavado}) - R(\text{antes del lavado})]}{[R(\text{algodón blanco}) - R(\text{antes del lavado})]} * 100$$

- 35 Todos los lavados fueron ejecutados 2 veces. Los valores para la eliminación de suciedad listados en las tablas 3b, 4b y 5b de los resultados de lavado corresponden al promedio de las medidas obtenidas bajo las mismas condiciones. Para la comparación se indican los respectivos valores obtenidos sin adición de polímero.

Todos los datos de las cantidades de uso están referidos a 100% de sustancia activa.

- 40 Tabla 1: surfactantes y amplificadores del poder de lavado

Surfactante 1	Lutensit® A-LBN 50 (BASF; alquilbencenosulfonato C ₁₂ lineal (sal de Na))
Surfactante 2	Plurafac® LF 401 (BASF; alcoxilato de alcohol graso)
Amplificador del poder de lavado	Tripolifosfato de sodio

Tabla 2:Tejido de prueba

TG 1	Trioleina, coloreada con rojo Sudán: mancha de 0,2 g en 5 g de tejido de algodón blanco
TG 2	Aceite de oliva, coloreado con rojo Sudán: mancha de 0,2 g en 5 g de tejido de algodón blanco
TG 3	WFK 10D (tejido sucio con grasa de piel/pigmento, de WFK*)
TG 4	EMPA 118 (tejido sucio con grasa de piel/pigmento, de EMPA**)
TG 5	Scientific Services Sebum (tejido sucio con grasa de piel/pigmento, de Scientific Services***)
TG 6	WFK 10PF (tejido sucio con grasa vegetal/pigmento, de WFK)
TG 7	CFT-CS10 (mantequilla coloreada sobre tejido de algodón de CFT****)
TG 8	CFT-CS 62 (manteca de cerdo coloreada sobre tejido de algodón de CFT)
*	Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie.V., Krefeld
**	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, St. Gallen, CH
***	Scientific Services S/D, Inc., Sparrow Bush, NY, USA
****	Center For Testmaterials BV, Vlaardingen, NL

Tabla 3a:Condiciones de lavado

Equipo	Launder-o-meter (compañía Atlas, Chicago, USA)
Temperatura de lavado	25°C
Dosificación de polímero	30 mg/l
Agente de lavado	Agente de lavado modelo de surfactante 1/amplificador del poder de lavado
Dosis de surfactante	300 mg/l
Dosis de amplificador del poder de lavado	200 mg/l
Dureza del agua	2,5 mmol/l Ca : Mg 3 : 1
Relación del licor de lavado	1 : 12,5
Duración del lavado	30 min
Tejido de prueba	TG 1 y TG 2 Los tejidos de prueba fueron lavados cada caso separadamente con otros 5 g de tejido de algodón blanco por lata.

Tabla 3b:Resultados del lavado

Polímero	Eliminación de suciedad [%]	
	TG 1	TG 2
Del Ejemplo 3	42,6	38,4
Sin adición	38,5	32,4

Tabla 4a: Condiciones de lavado

Equipo	Laundry-o-meter (compañía Atlas, Chicago, USA)
Temperatura de lavado	25 °C
Dosificación de polímero	25 mg/l
Agente de lavado	Agente de lavado modelo de surfactante 1/surfactante número 2
Dosificación de surfactante 1	150 mg/l
Dosificación de surfactante 2	50 mg/l
Dureza del agua	1,0 mmol/l Ca : Mg 3 : 1
Relación del licor de lavado	1 : 12,5
Duración del lavado	30 min
Tejidos de prueba	TG 3, TG 4, TG 6, TG 7 y TG 8 Los tejidos sucios fueron cortados en cada caso a 4 x 4 cm y cosidos en algodón blanco. Se lavaron juntos en cada caso 2 tejidos de algodón con tejidos cosidos TG 3, TG 4 y TG 6 así como 2 tejidos de algodón con tejidos cosidos TG 7 y TG 8. Todos los lavados fueron añadidos con otros 5 g de tejido de algodón blanco.

Tabla 4b: Resultados de lavado

Polímero	Eliminación de suciedad [%]				
	TG 3	TG 4	TG 6	TG 7	TG 8
El ejemplo 3	29,7	8,2	48,1	6,6	3,9
Sin adición	29,4	6,8	47,4	5,9	2,5

5

Tabla 5a: Condiciones de lavado

Equipo	Laundry-o-meter (compañía Atlas, Chicago, USA)
Temperatura de lavado	25 °C
Dosificación de polímero	(1) 20 mg/l; (2) 40 mg/l
Agente de lavado	Tide líquido (Procter & Gamble)
Dosificación de agente de lavado	1 g/l
Dureza del agua	1,0 mmol/l Ca : Mg 3 : 1
Relación del licor de lavado	1 : 12,5

Duración del lavado	30 min
Tejido de prueba	TG 3, TG 4, TG 5 y TG 6 Los tejidos sucios fueron cortados en cada caso a 4 x 4 cm y cosidos en algodón blanco. Se lavaron juntos en cada caso 2 tejidos de algodón con tejidos sucios cosidos. Todos los lavados fueron añadidos con otros 5 g de tejido de algodón blanco.

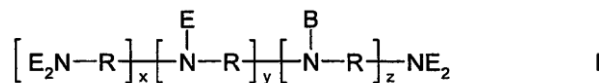
Tabla 5b: Resultados de lavado

Polímero	Eliminación de la suciedad [%]			
	TG 3	TG 4	TG 5	TG 6
Del ejemplo 3 (20 mg/l)	39,6	7,6	31,4	50,0
Del ejemplo 3 (40 mg/l)	40,2	8,2	32,1	50,6
Sin adición	37,2	5,4	28,5	44,4

- 5 Los resultados de la prueba de lavado muestran que mediante la adición de las polialquileniminas alcoxiladas acordes con la invención mejora claramente la remoción de la mugre por ensuciamiento tipo grasa y aceite del algodón.

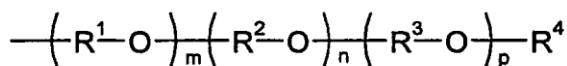
REIVINDICACIONES

1. Polialquilenimina anfífila alcoxilada soluble en agua de la fórmula general I



en la cual las variables tienen el siguiente significado:

- 5 R radicales alquileo C₂-C₆ iguales o diferentes, lineales o ramificados;
 B una ramificación;
 E una unidad de alquilenoxi de la fórmula



- 10 R¹ 1,2-propileno, 1,2-butileno y/o 1,2-iso butileno;
 R² etileno;
 R³ 1,2-propileno;
 R⁴ radicales iguales o diferentes: hidrógeno; alquilo C₁-C₄;
 x, y, z en cada caso un número de 2 a 150, donde la suma x+y+z es un número de unidades alquilenimina, que corresponde a un peso molecular promedio M_w de la polialquilenimina antes de la alcoxilación de 300 a 10 000;
- 15 m un número racional de 0 a 2;
 n un número racional de 6 a 18;
 p un número racional de 3 a 12, donde 0,8 ≤ n/p ≤ 1,0 (x+y+z)^{1/2},

- 20 o n es un número racional de 7 a 15 y p un número racional de 4 a 10, donde 0,9 ≤ n/p ≤ 0,8(x+y+z)^{1/2}, o n es un número racional de 8 a 12 y p es un número racional de 5 a 8, donde 1,0 ≤ n/p ≤ 0,6 (x+y+z)^{1/2},

y sus productos de cuaternización.

2. Polilalquileniminaalcoxilada según la reivindicación 1, en las cuales R es etileno.

3. Polilalquileniminaalcoxilada según las reivindicaciones 1 o 2, las cuales R⁴ es hidrógeno.

- 25 4. Polilalquileniminaalcoxilada según las reivindicaciones 1 a 3, en las cuales la suma x+y+z es un número de unidades alquilenimina, que corresponde a un peso molecular promedio M_w de la polialquilenimina antes de la alcoxilación de 500 a 7500.

5. Polilalquileniminaalcoxilada según las reivindicaciones 1 a 4, en las cuales la suma x+y+z es un número de unidades alquilenimina, que corresponde a un peso molecular promedio M_w de la polialquilenimina antes de la alcoxilación de 1000 a 6000.

- 30 6. Polilalquileniminaalcoxilada según las reivindicaciones 1 a 5, en las cuales hasta 50% de los átomos de nitrógeno presentes están cuaternizados.

7. Polilalquileniminaalcoxilada según las reivindicaciones 1 a 6, en las cuales m es 0.