



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(11) BR 112019015180-0 B1

(22) Data do Depósito: 02/02/2018

(45) Data de Concessão: 07/11/2023

(54) Título: PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE UMA POLIALQUILENOIMINA ALCOXILADA, E, POLIALQUILENOIMINA ALCOXILADA

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

(30) Prioridade Unionista: 13/02/2017 EP 171558216.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): STEPHAN HUEFFER; THOMAS WESLEY HOLCOMBE; SEBASTIAN MIRTSCHIN; FRANK DIETSCHKE; JAN UWE MUELLER; ALEJANDRA GARCIA MARCOS.

(86) Pedido PCT: PCT EP2018052609 de 02/02/2018

(87) Publicação PCT: WO 2018/146005 de 16/08/2018

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/07/2019

(57) Resumo: Processo para fabricação de uma polialquilenoimina alcoxilada, o dito processo compreendendo as seguintes etapas: (a) prover uma polialquilenoimina (A), (b) reagir a dita polialquilenoimina (A) com 0,5 a 1,3 moles de óxido de propileno ou óxido de butileno por função N-H a uma temperatura na faixa de 100 a 150°C, (c) reagir o produto da etapa (b) com C2-C4-óxido de alquileno, em que o dito C2-C4-óxido de alquileno é diferente do óxido de alquileno usado na etapa (b).

PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE UMA POLIALQUILENOIMINA ALCOXILADA, E, POLIALQUILENOIMINA ALCOXILADA

[001] A presente invenção é direcionada a um processo para fabricação de uma polialquilenoimina alcoxilada, o dito processo compreendendo as seguintes etapas:

(a) prover uma polialquilenoimina (A),

(b) reagir a dita polialquilenoimina (A) com 0,5 a 1,3 moles de óxido de propileno ou óxido de butileno por função N-H a uma temperatura na faixa de 100 a 150°C,

(c) reagir o produto da etapa (b) com C₂-C₄-óxido de alquileno, em que o dito C₂-C₄-óxido de alquileno é diferente do óxido de alquileno usado na etapa (b).

[002] As polialquilenoiminas alcoxiladas encontraram numerosas aplicações como, mas não se limitando a, pigmentos dispersantes, além disso como agentes desemulsificantes agentes e agentes desespumantes. As propriedades como dispersantes de pigmento podem ser usadas em aplicações como limpeza de superfícies duras, incluindo limpeza de superfícies metálicas, lavagem de louças automática, além disso, limpeza de fibra e aplicações em campos petrolíferos, como desemulsificação de óleo, ver, por exemplo, US 4.935.162 e US 5.445.765.

[003] As polialquilenoiminas alcoxiladas são usualmente sintetizadas por alcoxilação, por exemplo, etoxilação ou propoxilação de uma polialquilenoimina, por exemplo, uma polipropilenoimina ou, em particular, uma polietilenoimina.

[004] Para algumas aplicações, polialquilenoiminas alcoxiladas incolores são desejadas porque muitos usuários finais atribuem produtos escuros com sujeira. No entanto, muitos processos - especialmente se executados a temperaturas mais elevadas - produzem produtos acastanhados e, em particular, os produtos de alto peso molecular têm aparências escuras.

[005] Embora tenha sido descoberto que a reação de polialquilenimina com cerca de um óxido de alquilenos equivalente por função NH- primeiro, a chamada alcoxilação incipiente, e para depois converter com mais óxido de alquilenos, por exemplo EP 3118241 e WO 2016/135000, a cor dos produtos resultantes ainda é bastante escura. Além disso, muitos produtos de etoxilação contêm quantidades consideráveis de polialquilenoglicóis, como, por exemplo, polipropilenoglicol e polietilenoglicol, que podem ser indesejáveis em muitas aplicações. A remoção de polietilenoglicol de polialquilenimina alcoxilada é entediante.

[006] Foi portanto um objetivo da presente invenção prover um processo para a fabricação de uma polialquilenimina alcoxilada que evita as desvantagens acima. Foi ainda um objetivo prover polialquileniminas alcoxiladas com propriedades melhoradas, como pureza e número de cor.

[007] Assim, o processo definido no início foi definido.

[008] No contexto da presente invenção, o processo definido no início também é referido como “processo inventivo” ou como “processo de acordo com a presente invenção”. O processo inventivo compreende as seguintes etapas, daqui em diante também referidas como etapa (a), etapa (b) ou etapa (c), conforme o caso:

(a) prover uma polialquilenimina (A),

(b) reagir a dita polialquilenimina (A) com 0,5 a 1,3 moles de óxido de propileno ou óxido de butileno por função N-H a uma temperatura na faixa de 100 a 160°C,

(c) reagir o produto da etapa (b) com C₂-C₄-óxido de alquilenos em que o dito C₂-C₄-óxido de alquilenos é diferente do óxido de alquilenos usado na etapa (b).

[009] A etapa (a), etapa (b) e etapa (c) são descritas adiante em mais detalhes.

[0010] A etapa (a) provê uma polialquilenimina (A). As

polialquilenoiminas são selecionadas a partir de polietilenoiminas, polipropilenoiminas e polímeros de diaminas superiores, por exemplo, α,ω -diaminas como 1,4-butanodiamina e 1,6-hexanodiamina. No contexto da presente invenção, as polialquilenoiminas preferencialmente suportam pelo menos uma média de 5 átomos de nitrogênio por molécula. Essas polietilenoiminas podem daqui por diante também ser referidas como polietilenoimina (A), e essas polipropilenoiminas podem daqui por diante também ser referidas como polipropilenoimina (A).

[0011] Em uma modalidade da presente invenção, as polialquilenoiminas (A) exibem uma polidispersidade $Q = M_w/M_n$ de pelo menos 3,5, de preferência na faixa de 3,5 a 10, com mais preferência na faixa de 4 a 9 e, com mais preferência ainda, de 4,0 a 5,5. Em outras modalidades da presente invenção, as polialquilenoiminas (A) exibem uma polidispersidade $Q = M_w/M_n$ de pelo menos 3,4 no máximo, por exemplo, na faixa de 1,1 a 3,0, com mais preferência na faixa de 1,3 a 2,5 e, com mais preferência ainda, de 1,5 a 2,0.

[0012] O peso molecular médio M_w das polialquilenoiminas (A) está na faixa de 550 a 100.000 g/mol, de preferência até 50.000 g/mol e mais preferencialmente de 800 a 25.000 g/mol. O peso molecular médio M_w de polialquilenoiminas (A) pode ser determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC), com 1,5% em peso de ácido fórmico aquoso como eluente e metacrilato de poli-hidroxietila reticulado como fase estacionária.

[0013] O termo “polietilenoiminas (A)” no contexto da presente invenção não se refere somente aos homopolímeros de polietilenoimina mas também às polialquilenoiminas contendo elementos estruturais NH-CH₂-CH₂-NH junto com outros elementos estruturais de alquileno diamina, por exemplo elementos estruturais NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH, elementos estruturais NH-CH₂-CH(CH₃)-NH, elementos estruturais NH-(CH₂)₄-NH, elementos estruturais NH-(CH₂)₆-NH ou elementos estruturais (NH-(CH₂)₈-NH, mas os elementos

estruturais $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$ sendo na maioria com relação à parte molar. As polietilenoiminas preferidas contêm elementos estruturais $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$ sendo na maioria em relação à parte molar, por exemplo atingindo 60 moles% ou mais, mais preferencialmente perfazendo pelo menos 70 moles%, referindo-se a todos os elementos estruturais de alquilenimina. Em uma modalidade especial, o termo polietilenoimina refere-se às polialquileniminas que contêm apenas um ou zero elemento estrutural de alquilenimina por molécula que é diferente de $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$.

[0014] O termo “polipropilenoiminas (A)” no contexto da presente invenção não se refere somente aos homopolímeros de polipropilenoimina mas também às polialquileniminas contendo elementos estruturais $\text{NH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-NH}$ junto com outros elementos estruturais de alquilenodiamina, por exemplo elementos estruturais $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$, elementos estruturais $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}$, elementos estruturais $\text{NH-(CH}_2\text{)}_4\text{-NH}$, elementos estruturais $\text{NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}$ ou elementos estruturais $\text{NH-(CH}_2\text{)}_8\text{-NH}$ mas os elementos estruturais $\text{NH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-NH}$ sendo na maioria com relação a parte molar. As polipropilenoiminas preferidas contêm elementos estruturais $\text{NH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-NH}$ sendo na maioria em relação à parte molar, por exemplo atingindo 60 moles% ou mais, mais preferencialmente perfazendo pelo menos 70 moles%, referindo-se a todos os elementos estruturais de alquilenimina. Em uma modalidade especial, o termo polipropilenoimina refere-se às polialquileniminas que contêm apenas um ou zero elemento estrutural de alquilenimina por molécula de polipropilenoimina que é diferente de $\text{NH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-NH}$.

[0015] Ramificações podem ser grupos alquilenodiamina como, mas não se limitando a grupos $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ou grupos $\text{(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$. Ramificações mais longas podem ser, por exemplo, $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-N(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{)}_2$ ou grupos $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-N(CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{)}_2$. Polietilenoiminas altamente ramificadas são, por exemplo, dendrímeros de polietilenoimina ou

moléculas relacionadas com um grau de ramificação na faixa de 0,25 a 0,95, preferencialmente na faixa de 0,30 a 0,80 e particularmente preferencialmente de pelo menos 0,5. O grau de ramificação pode ser determinado, por exemplo, por ^{13}C -NMR ou espectroscopia de ^{15}N -RMN, preferencialmente em D_2O , e é definido conforme exposto a seguir:

$$\text{DB} = \text{D} + \text{T} / \text{D} + \text{T} + \text{L}$$

com D (dendrítico) correspondente à fração de grupos amino terciários, L (linear) correspondente à fração de grupos amino secundários e T (terminal) correspondente à fração de grupos amino primários.

[0016] No contexto da presente invenção, as polietilenoiminas ramificadas (A) são polietileniminas (A) com DB na faixa de 0,25 a 0,95, particularmente de preferência na faixa de 0,30 a 0,90% e muito particularmente, de preferência, pelo menos 0,5.

[0017] No contexto da presente invenção, os grupos CH_3 não estão sendo considerados como ramificações.

[0018] As polietilenoiminas preferidas (A) são aquelas que exibem pouca ou nenhuma ramificação, dessa forma cadeias principais de polietilenoimina predominantemente lineares ou lineares. Em outra modalidade, as polietilenoiminas preferidas (A) são polietilenoiminas ramificadas (A).

[0019] Em uma modalidade especial da presente invenção, as polietilenoiminas (A) tem um valor de amina primária na faixa de 1 a 1000 mg de KOH/g, de preferência de 10 a 500 mg de KOH/g, da máxima preferência de 50 a 300 mg de KOH/g. O valor da amina primária pode ser determinado de acordo com a ASTM D2074-07.

[0020] Em uma modalidade da presente invenção, as polietilenoiminas (A) têm um valor de amina secundária na faixa de 10 a 1000 mg de KOH/g, de preferência de 50 a 500 mg de KOH/g, da máxima preferência de 50 a 500 mg de KOH/g. O valor da amina secundária pode ser

determinado de acordo com a ASTM D2074-07.

[0021] Em uma modalidade especial da presente invenção, as polietilenoiminas (A) tem um valor de amina terciária na faixa de 1 a 300 mg de KOH/g, de preferência de 5 a 200 mg de KOH/g, da máxima preferência de 10 a 100 mg de KOH/g. O valor da amina terciária pode ser determinado de acordo com a ASTM D2074-07.

[0022] A parte molar de átomos de N terciários pode ser determinada por espectroscopia de ^{15}N -RMN. Nos casos em que o valor da amina terciária e o resultado de acordo com a espectroscopia de ^{13}C -RMN forem inconsistentes, será dada preferência aos resultados obtidos por espectroscopia de ^{13}C -RMN.

[0023] Na etapa (a), a polialquilenimina (A) pode ser provida a granel ou em solução, sendo preferida a granel. De modo a realizar a etapa (b), em uma modalidade preferida da presente invenção, o teor de água de polialquilenimina (A) provido na etapa (a) está na faixa de 5 a 25% em peso de água, referindo-se a polialquilenimina (A).

[0024] Na etapa (b) do processo inventivo, a dita polialquilenimina (A) é reagida com 0,5 a 1,3 moles de óxido de propileno ou óxido de butileno por função N-H a uma temperatura na faixa de 100 a 160°C, o preferido é o óxido de propileno.

[0025] Em uma modalidade da etapa (b), polialquilenimina e - particularmente preferencialmente - polietilenoimina (A) reage com uma porção da quantidade total de C₃-C₄-óxido de alquilenos utilizada que corresponde a 0,7 a 1 e de preferência de 0,7 a 0,95 moles de óxido de propileno ou óxido de butileno por mole da fração de NH.

[0026] De preferência, a etapa (b) é realizada na ausência de um catalisador.

[0027] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (b) é realizada a uma temperatura de reação de 90 a 150 °C, de preferência, de 125

a 145°C.

[0028] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (b) pode ser realizada a uma pressão de até 15 bar, de preferência até 10 bar, por exemplo 1 a 8 bar. Vasos preferidos para a realização da etapa (b) são autoclaves e reatores tubulares.

[0029] Na etapa (c), o produto da etapa (b) é reagido com C₂-C₄-óxido de alquilenos em que o dito C₂-C₄-óxido de alquilenos é diferente do óxido de alquilenos usado na etapa (b). Por exemplo, nas modalidades em que o óxido de propileno é utilizado na etapa (b), na etapa (c) óxido de etileno ou óxido de butileno ou misturas dos mesmos são utilizados, em particular óxido de etileno. Em outro exemplo, nas modalidades em que o óxido de butileno é utilizado na etapa (b), na etapa (c) óxido de etileno ou óxido de propileno ou misturas dos mesmos são utilizados, em particular óxido de etileno.

[0030] A etapa (c) é tipicamente realizada na presença de um catalisador, por exemplo, uma base ou um cianeto de metal duplo.

[0031] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (c) do processo inventivo é realizada na presença de uma base. Bases adequadas como hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, alcóxidos de sódio ou potássio como metilato de potássio (KOCH₃), ter-butóxido de potássio, etóxido de sódio e metilato de sódio (NaOCH₃), de preferência a partir de hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. Outros exemplos de catalisadores são hidretos de metais alcalinos e hidretos de metais alcalino-terrosos como hidreto de sódio e hidreto de cálcio, e carbonatos de metais alcalinos como carbonato de sódio e carbonato de potássio. É dada preferência aos hidróxidos de metais alcalinos, sendo dada preferência ao hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, e aos alcóxidos de metais alcalinos, sendo dada particular preferência ao t-butóxido de potássio em t-butanol, n-hexanolato de sódio em n-hexanol e metanolato de sódio em n-nonanol. As quantidades típicas de uso para a base são de 0,05 a 10% em peso, em particular de 0,5 a 2% em peso,

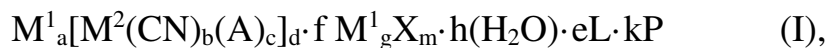
com base na quantidade total de polietilenoimina (A) e C₂-C₄-óxido de alquilenos.

[0032] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (c) do processo inventivo é realizada na presença de um cianeto de metal duplo. Os cianetos de metal duplo, daqui por diante também referidos como compostos de cianeto de metal duplo ou compostos DMC, geralmente compreendem pelo menos dois metais diferentes, sendo pelo menos um deles selecionado de metais de transição e o outro sendo selecionado de metais de transição e metais alcalinos terrosos e, além disso, contra-íons de cianeto. Catalisadores particularmente adequados para a alcoxilação são compostos de cianeto de metal duplo que contêm zinco, cobalto ou ferro ou dois destes. O azul de Berlim, por exemplo, é particularmente adequado.

[0033] É dada preferência a utilização de compostos DMC cristalinos. Em uma modalidade preferida, um composto DMC cristalino do tipo Zn-Co que compreende acetato de zinco como componente adicional de sal metálico é utilizado como catalisador. Esses compostos cristalizam na estrutura monoclínica e têm um hábito semelhante a plaquetas.

[0034] Em uma modalidade da presente invenção, a síntese inventiva é realizada na presença de pelo menos um cianeto de metal duplo selecionado a partir de hexacianocobaltatos.

[0035] Em uma modalidade da presente invenção, a síntese inventiva é realizada na presença de pelo menos um cianeto de metal duplo selecionado a partir de compostos de acordo com a fórmula geral (I).



em que:

M¹ é ao menos um íon metálico escolhido do grupo que consiste em Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh²⁺, Rh³⁺, Ru²⁺,

Ru^{3+} ,

M^2 é ao menos um íon metálico escolhido do grupo que consiste em Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ,

e de uma forma que M^1 e M^2 não são idênticos,

A e X, independentemente um do outro, são ânions selecionados do grupo que consiste em haleto, hidróxido, sulfato, carbonato, cianeto, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosila, hidrogenossulfato, fosfato, di-hidrogenofosfato, hidrogenfosfato ou hidrogenocarbonato,

L é um ligante escolhido a partir do grupo que consiste em álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, uréias, amidas, aminas primárias, secundárias e terciárias, ligantes com piridina nitrogênio, nitrilas, sulfetos, fosforetos, fosfitos, fosfanos, fosfonatos e fosfatos,

k é maior que ou igual a zero, e até 6. A variável k pode ser um número inteiro ou uma fração.

[0036] P é um aditivo orgânico, selecionado por exemplo a partir de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquileno glicol sorbitano, éteres glicidílicos de polialquileno glicol, poliacrilamidas, poli(ácido acrílico co-acrilamida), ácidos poliacrílicos, poli(ácido maleico co-acrilamida), poliacrilonitrilas, acrilatos de polialquila, metacrilatos de polialquila, polivinil metil éteres, polivinil etil éteres, poli(acetatos de vinila), álcool polivinílico, poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), metil polivinil cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímero de oxazolona, ácido maleico e copolímeros de anidrido maleico, hidroxietilcelulose, poliacetatos, compostos ativos de superfície iônica e ativos de interface, ácido biliar ou seus sais, ésteres ou amidas, ésteres carboxílicos de álcoois poli-hídricos e glicosídeos.

[0037] a, b, c, d, g e n são escolhidos de modo que a eletroneutralidade do composto (I) é assegurada, onde cada f e c pode ser 0, e é o número de moléculas ligantes, por exemplo uma fração ou um número inteiro maior que zero, ou zero, f e h, independentemente um do outro, são frações ou números inteiros maiores que zero, ou zero.

[0038] Em uma modalidade, os limites superiores de e, f e h são, cada um, 6.

[0039] Os compostos de cianeto de metal duplo podem ser utilizados como pó, pasta ou suspensão ou podem ser moldados para dar uma moldagem, ser introduzidos em moldes, espumas ou semelhantes ou ser aplicados a moldes, espumas ou similares.

[0040] De preferência, a concentração do composto DMC utilizada para a etapa (c), com base no produto obtido na etapa (b), é de 5 a 2000 ppm (ou seja, mg de catalisador por kg de produto), de preferência inferior a 1000 ppm, em particular inferior a 500 ppm, particularmente de preferência inferior a 100 ppm, por exemplo inferior a 50 ppm ou 35 ppm, particularmente, de preferência, inferior a 25 ppm; ppm referente massa-ppm (partes por milhão) do composto obtido na etapa (b).

[0041] A etapa (c) pode ser realizada a granel, modalidade (i), ou em um solvente orgânico, modalidade (ii). Na modalidade (i), a água pode ser removida do produto obtido na etapa (b). Essa remoção de água pode ser feita pelo aquecimento a uma temperatura na faixa de 80 a 150°C sob uma pressão reduzida na faixa de 0,01 a 0,5 bar e destilando a água.

[0042] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (c) é realizada a uma temperatura de reação na faixa de 70 a 200°C e de preferência, de 100 a 180°C.

[0043] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (c) é realizada a uma pressão de até 10 bar, e, em particular, até 8 bar, por exemplo

1 a 8 bar.

[0044] Em uma modalidade da presente invenção, o tempo de reação da etapa (c) está geralmente na faixa de 0,5 a 12 horas.

[0045] Exemplos de solventes orgânicos adequados para a modalidade (ii) da etapa (c) são solventes orgânicos apróticos não polares e polares. Exemplos de solventes apróticos não polares particularmente adequados incluem hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos como hexano, ciclo-hexano, tolueno e xileno. Exemplos de solventes apróticos polares particularmente adequados são éteres, em particular éteres cíclicos como tetrahydrofurano e 1,4-dioxano, além disso N,N-dialquilamidas como dimetilformamida e dimetilacetamida, e N-alquilactamas como N-metilpirrolidona. É também possível usar misturas de pelo menos dois dos solventes orgânicos acima. Os solventes orgânicos preferidos são o xileno e o tolueno.

[0046] Na modalidade (ii), a solução obtida na primeira etapa, antes ou depois da adição de catalisador e solvente, é desidratada antes de ser submetida a óxido de alquilenos, sendo a referida remoção de água feita vantajosamente removendo a água a uma temperatura na faixa de 120 a 180 °C, de preferência suportados por uma corrente de nitrogênio. A reação subsequente com o óxido de alquilenos pode ser efetuada como na modalidade (i). Na modalidade (i), as polialquileniminas alcoxiladas de acordo com a invenção são obtidas diretamente a granel e podem ser dissolvidas em água, se desejado. Na modalidade (ii), para o processamento, o solvente orgânico é tipicamente substituído por água. Polialquileniminas alcoxiladas (B) de acordo com a invenção podem alternativamente ser isoladas a granel.

[0047] Uma etapa de trabalho - opcional - pode incluir a desativação do catalisador usado na etapa (c).

[0048] O processo inventivo não requer etapas de branqueamento ou remoção redutora de impurezas.

[0049] Pelo processo inventivo, polialquilenoinimas alcoxiladas com propriedades melhoradas como pureza e número de cor são obtidas. Em particular, pelo processo inventivo, é formada uma quantidade menor de polietilenoglicol.

[0050] Outro aspecto da presente invenção refere-se às polialquilenoinimas etoxiladas, daqui em diante também referidas como polialquilenoinimas etoxiladas inventivas (B). Polialquilenoinimas etoxiladas da invenção (B) contém na faixa de 0,1 a 2,5% em peso de polialquilenoglicol. A grande maioria desses polialquilenoglicóis é polietilenoglicol. Por conseguinte, os polialquilenoglicóis diferentes de polietilenoglicol são normalmente negligenciados no contexto da presente invenção, e esse polialquilenoglicol é também referido como polietilenoglicol. Essas polialquilenoinimas etoxiladas puras (B) são particularmente úteis para várias aplicações. O conteúdo de polietilenoglicol pode ser determinado por cromatografia em camada fina de alto desempenho, por exemplo, com o reagente de Dragendorff como indicador. Em uma modalidade específica, as polialquilenoinimas etoxiladas (B) da presente invenção contém na faixa de 0,1 a 2,5% em peso de polietilenoglicol e nenhuma quantidade mensurável de polialquilenoglicóis diferentes de polietilenoglicol.

[0051] Polialquilenoinimas etoxiladas (B) inventivas contêm 0,5 a 1,3 moles de óxido de propileno ou óxido de butileno por função N-H da polialquilenoinima da cadeia principal. De um modo preferido, as polialquilenoinimas etoxiladas da invenção (B) contêm adicionalmente 3 a 50 unidades de óxido de etileno por função N-H da polialquilenoinima de cadeia principal, de preferência, 5 a 30 unidades.

[0052] As polialquilenoinimas etoxiladas (B) inventivas são de preferência feitas de acordo com o processo inventivo.

[0053] Em uma modalidade preferida da presente invenção, as polialquilenoinimas etoxiladas da invenção (B) têm um número de cor Hazen

na faixa de 10 a 350, determinado de acordo com a DIN ISO 6271 ASTM D 1209. O número de cor de Hazen pode preferencialmente ser determinado por meios espectrofotométricos em uma solução aquosa a 10% em peso.

[0054] Em uma modalidade preferida da presente invenção, as polialquilenoinimas etoxiladas da invenção (B) têm um número de iodo na faixa de zero a 2, determinado de acordo com a DIN 6162:2014-09 em uma solução aquosa a 10% em peso.

[0055] Em uma modalidade preferida da presente invenção, as polialquilenoinimas etoxiladas da invenção (B) são selecionadas entre polietilenoinimas etoxiladas (B) e polipropilenoiminas etoxiladas (B).

[0056] Em uma modalidade da presente invenção, o peso molecular médio M_w da polietilenoinima etoxilada (B) está na faixa de 2.500 a 1.500.000 g/mol, de preferência até 500.000 g/mol e mais preferencialmente de 800 a 100.000 g/mol. O peso molecular médio M_w da polietilenoinima etoxilada da invenção (B) pode ser determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC), com 1,5% em peso de ácido fórmico aquoso como eluente e poli-hidroxietilmetacrilato reticulado como fase estacionária.

[0057] As polialquilenoinimas etoxiladas da invenção são particularmente adequadas em agentes de limpeza como, mas não se limitando a, detergentes de roupa e limpadores de superfícies duras.

[0058] Exemplos de trabalho:

Observações gerais: o número de cor de Hazen foi determinado de acordo com a DIN ISO 6271, ASTM D 1209, com detecção espectrofotométrica. (2° observador normal, luz normal, espessura da camada 11 mm, contra água destilada).

[0059] O conteúdo de polietilenoglicol foi determinado por cromatografia em camada fina de alto desempenho, de acordo com DGF Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Tensiden und verwandten Stoffen. Fase móvel: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{água}$ 88:11:1 por vol, análise pelo

reagente de Dragendorff BiONO_3 em ácido acético – KI (iodeto de potássio) no ácido acético glacial (parte do reagente A) e BaCl_2 em água (reagente B).
Fase estacionária: Placas HPTLC, Sílica 60 F₂₅₄, 20 · 10 cm;

porcentagens são porcentagens em peso, exceto onde indicado em contrário.

I. Materiais de partida

[0060] As polietilenoiminas (A) a seguir são usadas como materiais de partida:

(A.1): polietilenoimina, amina n°. 18,2 mmol KOH/g, M_n de 600 g/mol, $M_w/M_n = 1,6$

(A.2): polipropilenoimina, linear, amina n°. 17,4 mmol KOH/g, M_n de 1.300 g/mol, $M_w/M_n = 2,3$

(A.3): polietilenoimina, amina n°. 17,2 mmol KOH/g, M_n de 5.100 g/mol, $M_w/M_n = 1,8$

(A.4): polietilenoimina, amina n°. 18,0 mmol KOH/g, M_n de 1.200 g/mol, $M_w/M_n = 1,7$

(A.5): polietilenoimina, amina n°. 17,0 mmol KOH/g, M_n de 25.000 g/mol, $M_w/M_n = 3,6$

[0061] Polietilenoiminas (A.1), (A.3), (A.4) e (A.5) foram obtidas mediante a polimerização de etilenoimina e foram altamente ramificadas.

Tabela 1: Visão geral sobre a síntese

	Cadeia principal	Etapa (b) AO eq NH	Estágio-1 alcóxilato	Etapa (c) EO/eq NH	Catalisador	Tempo para a etapa (c) [h]
(B.1A)	(A.1)	0,9 PO	estágio1-propoxilato 1	20	KOH	12,6
C-(B.1A)	(A.1)	0,9 PO	C-estágio1-propoxilato 1*	20	KOH	13,8
(B.1B)	(A.1)	0,7 PO	estágio1-propoxilato 2	20	KOH	12,9
(B.1C)	(A.1)	0,5 PO	estágio1-propoxilato 3	20	KOH	13,3
(B.1D)	(A.1)	1,2 PO	estágio1-propoxilato 4	20	KOH	12,6
C-(B.1D)	(A.1)	3,0 PO	C-estágio1-propoxilato 5	20	KOH	13,8
(B.1E)	(A.1)	1,2 PO	estágio1-propoxilato 4	20	NaOCH_3	11,2
C-(B.1F)	(A.1)	0,9 EO	estágio1-etoxilato 1	20	KOH	16,6
C-(B.1G)	(A.1)	0,9 EO	estágio1-etoxilato 1	20	NaOCH_3	14,9
(B.2A)	(A.2)	0,9 PO	estágio1-propoxilato 5	12	KOH	11,3
C-(B.2B)	(A.2)	0,9 EO	estágio1-etoxilato 2	12	KOH	14,2

(B.3A)	(A.3)	0,9 PO	estágio1-propoxilato 6	25	NaOCH ₃	14,4
C-(B.3B)	(A.3)	0,9 EO	estágio1-etoxilato 3	25	NaOCH ₃	17,5
(B.4A)	(A.4)	0,7 PO	estágio1-propoxilato 7	30	KOH	14,1
C-(B.4B)	(A.4)	0,9 EO	estágio1-etoxilato 4	30	KOH	18,1
(B.5A)	(A.5)	0,7 PO	estágio1-propoxilato 8	12	NaOCH ₃	11,7
C-(B.5B)	(A.5)	0,9 EO	estágio1-etoxilato 5	12	NaOCH ₃	14,3

* etapa (b) a 90°C.

Síntese de polialquileniminas alcoxiladas

II.1 Etapas (b) – exemplos comparativos

II.1.1 Síntese do estágio1-etoxilato 1

[0062] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 72,5 kg de polietilenoimina (A.1) e 11,9 kg de água e depois evacuada (5 min, 10 mbar) e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida (180 rpm) até uma temperatura interna de 137°C. Adicionou-se uma quantidade de 68,1 kg de óxido de etileno que corresponde a 0,9 eq de EO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante mais 45 minutos a 130°C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90°C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 147,8 kg de um líquido acastanhado altamente viscoso, “estágio1-etoxilato 1”.

II.1.2 Síntese do estágio1-etoxilato 2

[0063] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 68 kg de polipropilenoimina (A.2) e 10,1 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até 137 °C. Adicionou-se uma quantidade de 61,1 kg de óxido de etileno que corresponde a 0,9 eq de EO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante mais 45 minutos a 130 °C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 137,9 kg de um líquido acastanhado altamente viscoso, “estágio1-etoxilato 2”.

II.1.3 Síntese do estágio1-etoxilato 3

[0064] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 72,5 kg de polietilenoimina (A.3) e 11,5 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até

138°C. Adicionou-se uma quantidade de 64,4 kg de óxido de etileno que corresponde a 0,9 eq de EO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante mais 45 minutos a 130°C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90°C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 143 kg de um líquido acastanhado altamente viscoso, “estágio1-etoxilato 3”.

II.1.4 Síntese do estágio1-etoxilato 4

[0065] Uma autoclave de 20-l com agitador propelente foi carregada com 72,5 g de polietilenoimina (A.4) e 11,8 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até 136°C. Adicionou-se uma quantidade de 68 kg de óxido de etileno que corresponde a 0,7 eq de EO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante mais 45 minutos a 130°C. A mistura assim obtida foi resfriada a 80°C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 147,3 kg de um líquido acastanhado altamente viscoso, “estágio1-etoxilato 4”.

II.1.5 Síntese do estágio1-etoxilato 5

[0066] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 78 kg de polietilenoimina (A.5) e 12 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até 125°C. Adicionou-se uma quantidade de 69,2 kg de óxido de etileno que corresponde a 0,7 eq de EO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante mais 45 minutos a 130°C. A mistura assim obtida foi resfriada a 80°C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 156,8 kg de um líquido acastanhado altamente viscoso, “estágio1-etoxilato 5”.

II.1.6 Síntese do C-estágio1-propoxilato 1

[0067] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 67 kg de polietilenoimina (A.1) e 10,1 kg de água e depois evacuada (5

min, 10 mbar) e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida (180 rpm) para obter uma temperatura interna de 90°C. Adicionou-se uma quantidade de 79,4 kg de óxido de propileno que corresponde a 0,9 eq de PO/NH em 10 horas sob agitação e deixou-se reagir durante mais 60 minutos a 130 °C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 153,5 kg de um líquido acastanhado altamente viscoso, um “estágio1-propoxilato 1”.

II.1.7 Síntese do estágio1-propoxilato 1 (3PO)

[0068] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 26,8 kg de polietilenoimina (A.1) e 4 kg de água e depois evacuada (5 min, 10 mbar) e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida (180 rpm) para obter uma temperatura interna de 135°C. Adicionou-se uma quantidade de 105,9 kg de óxido de propileno que corresponde a 3,0 eq de PO/NH em 7,5 horas sob agitação e deixou-se reagir durante mais 60 minutos a 130 °C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 135,5 kg de um líquido amarelo-acastanhado altamente viscoso, um C-“estágio1-propoxilato 5”.

II.2. Etapas (b) – exemplos inventivos

II.2.1 Síntese do estágio1-propoxilato 1

[0069] Uma autoclave de 200 l com agitador propelente foi carregada com 67 kg de polietilenoimina (A.1) e 10,1 kg de água e depois evacuada (5 min, 10 mbar) e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida (180 rpm) para obter uma temperatura interna de 136°C. Adicionou-se uma quantidade de 79,4 kg de óxido de propileno que corresponde a 0,9 eq de PO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante mais 60 minutos a 130 °C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma

quantidade de 153 kg de um líquido amarelado altamente viscoso, “estágio1-propoxilato 1”.

II.2.2 Síntese do estágio1-propoxilato 2

[0070] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 72 kg de polietilenoimina (A.1) e 11,3 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até 136-138°C. Adicionou-se uma quantidade de 66 kg de óxido de propileno que corresponde a 0,7 eq de PO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante mais 60 minutos a 130°C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 144,5 kg de um líquido amarelo altamente viscoso, “estágio1-propoxilato 2”.

II.2.3 Síntese do estágio1-propoxilato 3

[0071] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 76 kg de polietilenoimina (A.1) e 11,9 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até 136-138°C. Adicionou-se uma quantidade de 50 kg de óxido de propileno que corresponde a 0,5 eq de PO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante mais 60 minutos a 130°C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 132,5 kg de um líquido amarelo altamente viscoso, “estágio1-propoxilato 3”.

II.2.4 Síntese do estágio1-propoxilato 4

[0072] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 55 kg de polietilenoimina (A.1) e 8,2 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até 136-138°C. Adicionou-se uma quantidade de 86,9 kg de óxido de propileno que corresponde a 1,2 eq de PO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante 60 minutos a 130 °C. A mistura assim obtida foi resfriada a

90 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 145,5 kg de um líquido amarelo altamente viscoso, “estágio1-propoxilato 4”.

II.2.5 Síntese do estágio1-propoxilato 5

[0073] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 68 kg de polipropilenoimina linear (A.2) e 10,1 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até 136-138°C. Adicionou-se uma quantidade de 77,6 kg de óxido de propileno que corresponde a 0,9 eq de PO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante 60 minutos a 130 °C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 151,9 kg de um líquido amarelo altamente viscoso, “estágio1-propoxilato 5”.

II.2.6 Síntese do estágio1-propoxilato 6

[0074] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 70 kg de polietilenoimina (A.3) e 11 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até 136-138°C. Adicionou-se uma quantidade de 79 kg de óxido de propileno que corresponde a 0,9 eq de PO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante mais 60 minutos a 130°C. A mistura assim obtida foi resfriada a 80°C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 157,5 kg de um líquido amarelo altamente viscoso, “estágio1-propoxilato 6”.

II.2.7 Síntese do estágio1-propoxilato 7

[0075] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 70 kg de polietilenoimina (A.4) e 10,9 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até 136-138°C. Adicionou-se uma quantidade de 83,4 kg de óxido de propileno que corresponde a 0,7 eq de PO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-

se reagir durante mais 60 minutos a 130°C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90°C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 158,5 kg de um líquido amarelo altamente viscoso, “estágio1-propoxilato 7”.

II.2.8 Síntese do estágio1-propoxilato 8

[0076] Uma autoclave de 200-l com agitador propelente foi carregada com 72,5 kg de polietilenoimina (A.5) e 10,7 kg de água e depois evacuada e purgada com nitrogênio três vezes. Em seguida, a autoclave foi aquecida até 136-138°C. Adicionou-se uma quantidade de 81,7 kg de óxido de propileno que corresponde a 0,7 eq de PO/NH em 4 horas e meia sob agitação e deixou-se reagir durante mais 60 minutos a 130°C. A mistura assim obtida foi resfriada a 90 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Foi obtida uma quantidade de 157,5 kg de um líquido amarelo altamente viscoso, “estágio1-propoxilato 8”.

II.3 Síntese de polialquilenoinimas polialcoxiladas

II.3.1 Síntese de polietilenoimina alcoxilada (B.1A)

[0077] Uma autoclave de 200-l foi carregada com 16,5 kg de estágio1-propoxilato 1 e 510 g de KOH (solução aquosa a 48%). A água foi removida a 20 mbar (2h, 130°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172°C. Adicionou-se 132,5 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (12,6 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 149,8 kg de um sólido quase incolor que foi polietilenoimina alcoxilada (B.1A).

[0078] Quando o procedimento acima foi essencialmente repetido mas com o C-estágio1-propoxilato, C-(B.1A) foi obtido.

II.3.2 Síntese de polietilenoimina alcoxilada (B.1B)

[0079] Uma autoclave de 200-l foi carregada com 15,0 kg de

estágio1-propoxilato 2 e 510 g de KOH (solução aquosa a 48%). A água foi removida a 20 mbar (2h, 130°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172°C. Adicionou-se 132,5 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (12,9 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 148,0 kg de um sólido quase incolor que foi polietilenoimina alcoxilada (B.1B).

II.3.3 Síntese de polietilenoimina alcoxilada (B.1C)

[0080] Uma autoclave de 200-l foi carregada com 12,5 kg de estágio1-propoxilato 3 e 510 g de KOH (solução aquosa a 48%). A água foi removida a 20 mbar (2h, 130°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172 °C. Adicionou-se 132,5 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (13,3 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 145 kg de um sólido quase incolor que foi polietilenoimina alcoxilada (B.1C).

II.3.4 Síntese de polietilenoimina alcoxilada (B.1D)

[0081] Uma autoclave de 200-l foi carregada com 19,4 kg de estágio1-propoxilato 4 e 510 g de KOH (solução aquosa a 48%). A água foi removida a 20 mbar (2h, 130°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172°C. Adicionou-se 132,5 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (12,6 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 152,5 g de um sólido quase incolor que foi polietilenoimina alcoxilada (B.1D).

[0082] Quando o procedimento acima foi essencialmente repetido

mas com o C-estágio1-propoxilato 5, C-(B.1D) foi obtido.

II.3.5 Síntese de polietilenoimina alcoxilada (B.1E)

[0083] Uma autoclave de 200-l foi carregada com 19,4 kg de estágio1-propoxilato 4 e 3,63 kg de uma solução a 7% de NaOCH₃ em etanol/n-nonanol (2 : 1 por volume) foram adicionados. O etanol foi removido a 20 mbar (1h, 65°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172°C. Adicionou-se uma quantidade de 132,5 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (11,2 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 153 kg de um sólido quase incolor que foi polietilenoimina alcoxilada (B.1E).

II.3.6 Exemplo comparativo: Síntese de polietilenoimina alcoxilada C-(B.1F)

[0084] Uma autoclave de 200-l foi carregada com 15,0 kg de estágio1-etoxilato 1 e 535 g de KOH (solução aquosa a 48%). A água foi removida a 20 mbar (2h, 130°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172°C. Adicionou-se 137,8 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (16,6 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 151,5 kg de um sólido acastanhado que foi polietilenoimina alcoxilada C-(B.1F).

II.3.7 Exemplo comparativo Síntese de polietilenoimina alcoxilada C-(B.1G)

[0085] Uma autoclave de 200 l foi carregada com 15,0 g de estágio1-etoxilato 1 e 3,8 kg de uma solução a 7% em peso de NaOCH₃ em etanol/n-nonanol (2 : 1 por volume) foram adicionados. O etanol foi removido a 20 mbar (1h, 65°C). Então, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida para 172 °C. Adicionou-se uma quantidade de 137,8 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o

controle da pressão assinalasse a conclusão (14,9 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 153,0 kg de um sólido acastanhado que foi polietilenoimina alcoxilada C-(B.1G).

II.3.8 Síntese de polipropilenoimina alcoxilada (B.2A)

[0086] Uma autoclave de 2-1 foi carregada com 23,7 kg de estágio1-propoxilato 5 e 533 g KOH (solução de KOH aquosa a 48% por peso). A água foi removida a 20 mbar (2h, 130°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172 °C. Adicionou-se 137,1 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (11,3 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120°C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 158,9 kg de um sólido amarelado claro que foi polipropilenoimina alcoxilada (B.2A).

II.3.9 Exemplo comparativo: Síntese de polipropilenoimina alcoxilada C-(B.2B)

[0087] Uma autoclave de 2-1 foi carregada com 21,4 kg de estágio1-etoxilato 2 e 533 g KOH (solução de KOH aquosa a 48% por peso). A água foi removida a 20 mbar (2h, 130°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172 °C. Adicionou-se 137 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (15,2 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 157,7 kg de um sólido acastanhado que foi polipropilenoimina alcoxilada C-(B.2B).

II.3.10 Síntese de polietilenoimina alcoxilada (B.3A)

[0088] Uma autoclave de 2-1 foi carregada com 14 kg de estágio1-propoxilato 6 e 3,8 kg de uma solução a 7% de NaOCH₃ em etanol/n-nonanol (2 : 1 por volume) foram adicionados. O etanol foi removido a 20 mbar (1h,

65°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172°C. Adicionou-se 137,8 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (14,4 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 152,3 kg de um sólido quase incolor que foi polietilenoimina alcoxilada (B.3A).

II.3.11 Exemplo comparativo: Síntese de polietilenoimina alcoxilada C-(B.3B)

[0089] Uma autoclave de 2-1 foi carregada com 12,7 kg de estágio1-etoxilato 3 e 3,8 kg de uma solução a 7% de NaOCH₃ em etanol/n-nonanol (2 : 1 por volume) foram adicionados. O etanol foi removido a 20 mbar (1h, 65°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172°C. Adicionou-se uma quantidade de 137,6 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (17,5 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 151,1 kg de um sólido acastanhado que foi polietilenoimina alcoxilada C-(B.3B).

II.3.12 Síntese de polietilenoimina alcoxilada (B.4A)

[0090] Uma autoclave de 2-1 foi carregada com 10,6 kg de estágio1-propoxilato 7 e 539 g KOH como solução aquosa a 48% por peso). A água foi removida a 20 mbar (2h, 100°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172°C. Adicionou-se 139,1 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (14,1). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 149,3 kg de um sólido amarelado fraco que foi polietilenoimina alcoxilada (B.4A).

II.3.13 Exemplo comparativo: Síntese de polietilenoimina alcoxilada C-(B.4B)

[0091] Uma autoclave de 200-l foi carregada com 9,6 kg de estágio1-etoxilato 4 e 539 g de solução aquosa de KOH a 48% por peso). A água foi removida a 20 mbar (2h, 130°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172 °C. Adicionou-se 139,1 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (18,1h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 148 kg de um sólido acastanhado que foi polietilenoimina alcoxilada C-(B.4B).

II.3.14 Síntese de polietilenoimina alcoxilada (B.5A)

[0092] Uma autoclave de 200-l foi carregada com 29,2 kg de estágio1-propoxilato 8 e 2,9 kg de uma solução a 7% de NaOCH₃ em etanol/n-nonanol (2 : 1 por volume) foram adicionados. O etanol foi removido a 20 mbar (1h, 65°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172°C. Adicionou-se uma quantidade de 105,9 kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (11,7 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 135 kg de um sólido amarelado claro que foi polietilenoimina alcoxilada (C5).

II.3.15 Exemplo comparativo: Síntese de polietilenoimina alcoxilada C-(B.5B)

[0093] Uma autoclave de 200-l foi carregada com 26,4 kg de estágio1-etoxilato 5 e 2,9 kg de solução de NaOCH₃ a 7 % por peso em etanol/n-nonanol (2 : 1 por volume) foram adicionados. O etanol foi removido a 20 mbar (1h, 65°C). Em seguida, a autoclave foi purgada com nitrogênio e subsequentemente aquecida a 172°C. Adicionou-se uma quantidade de 105,9

kg de óxido de etileno sob agitação e deixou-se reagir até que o controle da pressão assinalasse a conclusão (14,2 h). A mistura assim obtida foi resfriada para 120 °C e os ingredientes voláteis foram removidos a vácuo. Obteve-se uma quantidade de 131,9 kg de um sólido acastanhado que foi polietilenoimina alcoxilada C-(B.5B).

Tabela 2: Propriedades das polialquilenoinimas alcoxiladas inventivas e dos materiais de comparação

	Conteúdo PEG [% em peso]	Número da Cor de Iodo	Número da Cor de Hazen
(B.1A)	0,9	1,4	245
(B.1B)	1,1	1,3	230
C-(B.1A)	2,7	2,6	440
(B.1C)	1,3	1,5	260
(B.1D)	1,5	1,3	225
C-(B.1D)	2,7	2,3	370
(B.1E)	1,0	1,4	250
C-(B.1F)	3,3	3,1	530
C-(B.1G)	3,0	2,9	485
(B.2A)	1,8	1,8	310
C-(B.2B)	3,5	4,4	760
(B.3A)	1,4	0,8	160
C-(B.3B)	4,3	2,5	420
(B.4A)	0,7	0,4	90
C-(B.4B)	2,9	2,1	350
(B.5A)	0,5	1,8	300
C-(B.5B)	2,2	4,0	670

Polipropileno glicol: abaixo do nível de detecção

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fabricação de uma polialquilenoimina alcoxilada, o dito processo caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

(a) prover uma polialquilenoimina (A);

(b) reagir a dita polialquilenoimina (A) com 0,5 a 1,3 moles de óxido de propileno ou óxido de butileno por função N-H a uma temperatura na faixa de 100 a 150°C, na presença de 0,1 a 4,0% em peso de água, com referência à polialquilenoimina (A); e

(c) reagir o produto da etapa (b) com óxido de etileno.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (c) é realizada em um solvente orgânico.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a etapa (c) é realizada com um catalisador selecionado dentre C₁-C₁₀-alcanolatos de sódio e potássio.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que polialquilenoiminas (A) são selecionadas dentre polialquilenoiminas e polipropilenoiminas.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que os solventes orgânicos são selecionados a partir de C₁-C₁₀-alcanóis.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a etapa (c) é realizada a 70 a 200°C.

7. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a etapa (b) é realizada sem catalisador.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a polialquilenoimina alcoxilada contém na faixa de 0,1 a 2,5% em peso de polietileno glicol.

9. Polialquilenimina alcoxilada obtida por meio do processo conforme definido na reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que contém na faixa de 0,1 a 2,5% em peso de polietileno glicol e tem um número de cor Hazen na faixa de 10 a 350.

10. Polialquilenimina alcoxilada de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que essa polialquilenimina é selecionada a partir de polietilenoiminas e polipropilenoiminas.