



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 110**

51 Int. Cl.:  
**C08G 73/02** (2006.01)  
**C11D 3/37** (2006.01)

12

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05716207 .5**  
86 Fecha de presentación : **18.03.2005**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1727852**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **Poli aminoamidas modificadas.**

30 Prioridad: **19.03.2004 US 554360 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2008**

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

72 Inventor/es: **Mock-Knoblauch, Cordula;**  
**Detering, Jürgen;**  
**Boeckh, Dieter;**  
**Reddy, Parmod, Kakumanu y**  
**Song, Xinbei, None**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 306 110 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

Poli-aminoamidas modificadas.

La presente invención se relaciona con poli-aminoamidas modificadas novedosas, que son útiles como agentes de dispersión para sólidos inorgánicos particulados, especialmente para pigmentos inorgánicos tales como minerales de arcilla. Las nuevas poli-amidas también son útiles como aditivos que inhiben el opacamiento y aditivos que fomentan la detergencia en composiciones de lavado para lavandería.

El lavado de tejido en licor de lavado acuoso es un proceso complejo que involucra la interacción cooperativa de numerosas influencias físicas y químicas. Una distinción fundamental existe entre la etapa primaria, en la cual la suciedad se elimina de un sustrato (detergencia primaria), y la estabilización secundaria en el licor de lavado, de la suciedad dispersa o disuelta molecularmente (segunda detergencia). Si se emplea una formulación de detergente menos que óptima, una parte o toda la suciedad puede en algún momento regresar a las fibras (reposición). Esto se denomina un licor de lavado que muestra "capacidad insuficiente de anti-reposición de la suciedad". Después de lavados repetidos el problema se hace especialmente aparente como un distinguible envejecimiento de la lavandería, que escasamente se puede revertir.

Se conocen que ciertos polímeros, son útiles para prevenir la reposición de la suciedad, mediante la estabilización de la suciedad en el licor de lavado. Entre estos están la carboximetilcelulosa (CMC), el ácido humínico, el ácido poliacrílico y los copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico (ver Powdered Detergents, Editor: Michael S. Showell, Surfactant Sci. Ser., Vol. 71, Marcel Decker, New York 1998, pages 111-114; Liquid Detergents, Editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Decker, New York 1997, page 303). Sin embargo, su acción con respecto a la suciedad particulada, tal como pigmentos orgánicos y especialmente inorgánicos, tales como óxidos, carbonatos y silicatos, en particular minerales de arcilla, es pobre. Adicionalmente su capacidad de anti-reposición disminuye con el aumento de la dureza del agua. También, los agentes tensoactivos aniónicos pueden deteriorar su actividad.

Se conoce que las poli-aminoamidas son polímeros cuyo esqueleto de cadena contiene tanto funcionabilidades amino (NH) como funcionabilidades amida (NH-C(O)). Las poli-aminoamidas modificadas que contienen cadenas laterales poliéter, que se unen a los átomos de nitrógeno del grupo amino del esqueleto del polímero y, si se presentan, con los átomos de nitrógeno del grupo amino de los grupos terminales del polímero, se conocen por ejemplo, de GB 1218394, EP 1025839, EP 1192941 y WO03/050219. En las poli-aminoamidas modificadas del oficio precedente, el número promedio de las unidades repetidas en la cadena lateral poliéter es en la mayoría de los casos de 1 a 6. Hasta ahora, las poli-aminoamidas no se han sugerido como agentes anti-reposición ni que sean útiles para ayudar en la eliminación de la suciedad.

Por consiguiente, existe una necesidad de compuestos que sean útiles como auxiliares de detergentes para prevenir la reposición de la suciedad y para ayudar en la eliminación de la suciedad. Es por consiguiente un objeto de la presente invención proporcionar compuestos que tienen buenas propiedades de eliminación de la suciedad y buenas propiedades de dispersión para la suciedad particulada, especialmente para pigmentos orgánicos e inorgánicos, en particular para minerales de arcilla. Estas propiedades se deberían mantener aún en agua dura y en la presencia de sustancias que interfieren tales como agentes tensoactivos aniónicos. Adicionalmente, estos compuestos se deberían incorporar fácilmente en ambas formulaciones de detergente de lavandería sólidas y líquidas y deberían no deteriorar su estabilidad.

Estos objetivos sorprendentemente se logran mediante poli-aminoamidas modificadas, en donde al menos una parte de los nitrógenos del grupo amino del esqueleto del polímero y, si se presentan, de los grupos terminales amino llevan tanto un radical R como se define anteriormente y una fracción poliéter de la fórmula I como se define anteriormente.

Por consiguiente, la invención se relaciona con una poli-aminoamida modificada, en donde al menos una parte de los nitrógenos del grupo amino del polímero llevan un radical

R que se selecciona de un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y un grupo Alk-O-A, en donde

A es un hidrógeno o un grupo ácido seleccionado de B<sup>1</sup>-PO(OH)<sub>2</sub>, B<sup>1</sup>-S(O)<sub>2</sub>OH y B<sup>2</sup>-COOH, que se puede presentar en la forma ácida o aniónica, en donde B<sup>1</sup> es un enlace sencillo o alcanodiil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y B<sup>2</sup> es un alcanodiil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y Alk es un alcano C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-1,2-diil, y una fracción de la fórmula I



en donde

A es como se define anteriormente

R<sup>1</sup> se selecciona independientemente de un hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

## ES 2 306 110 T3

R<sup>2</sup> se selecciona independientemente de un hidrógeno o metil y

p es un número entero con la condición que p tiene un número promedio de al menos 10.

5 El término “alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>” como se utiliza aquí se refiere a un radical hidrocarburo de cadena lineal o ramificada saturado que tiene 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metil, etil, propil, 1-metiletil, butil, 1-metilpropil, 2-metilpropil, 1,1-dimetiletil, n-pentil, 1-metilbutil, 2-metilbutil, 3-metilbutil, 2,2-dimetilpropil, 1-etilpropil, n-hexil, 1,1-dimetilpropil, 1,2-dimetilpropil, 1-metilpentil, 2-metilpentil, 3-metilpentil, 4-metilpentil, 1,1-dimetilbutil, 1,2-dimetilbutil, 1,3-dimetilbutil, 2,2-dimetilbutil, 2,3-dimetilbutil, 3,3-dimetilbutil, 1-etilbutil, 2-etilbutil, 10 1,1,2-trimetilpropil, 1,2,2-trimetilpropil, 1-etil-1-metilpropil, 1-etil-2-metilpropil, n-heptil, n-octil, isooctil, 2-etilhexil, n-nonil, 2-nonil (= isononil), n-decil o n-dodecil.

15 El término “alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>” como se utiliza aquí se refiere a un radical hidrocarburo de cadena lineal o ramificada monosaturado que tiene 2 a 12, preferiblemente de 2 a 6 y especialmente de 2 a 4 átomos de carbono y un enlace doble en cualquier posición, i.e., por ejemplo etenil, 1-propenil, 2-propenil, 1-metil-etenil, 1-butenil, 2-butenil, 3-butenil, 1-metil-1-propenil, 2-metil-1-propenil, 1-metil-2-propenil, 2-metil-2-propenil etc.

20 El término “arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>” como se utiliza aquí se refiere a un radical hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 16 átomos de carbono tales como fenil o naftil que pueden llevar 1, 2, 3 o 4 sustituyentes seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, en donde 2 sustituyentes sobre los átomos de carbono adyacentes pueden formar un anillo tal como en el tetrahidronaftil o en el indanil.

25 El término “arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>” como se utiliza aquí se refiere a un radical hidrocarburo de cadena lineal o ramificada saturado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, que carga un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>. Ejemplos son el bencil, 1-feniletil y 2-feniletil.

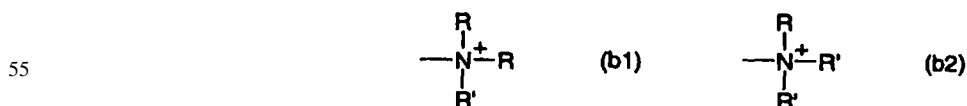
30 El término alcanodiil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y el término alcanodiil C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> se refiere como una cadena alqueno bivalente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o 2 a 6 átomos de carbono, respectivamente. Ejemplos de alcanodios son el metileno (CH<sub>2</sub>), etano-1,1-diil, etano- 1,2-diil, propano-1,1-diil, propano-1,2-diil, propano-2,2-diil, butano-1,3-diil, butano-1,4-diil, butano-2,2-diil, butano- 2,3-diil, etc.

35 En general, las poliaminoamidas son polímeros cuyo esqueleto de cadena contiene funcionabilidades amina (\*-NH-\*) y funcionabilidades amida (\*-NH-C(O)-\*); los asteriscos indican el esqueleto del polímero. Las poliaminoamidas también contienen grupos amino primarios (NH<sub>2</sub>) y/o grupos carboxilo (COOH) en el terminal de la cadena del polímero. Aquí y en lo sucesivo el término amino comprende tanto las funcionabilidades amina secundarias del esqueleto del polímero y las funcionabilidades amina primarias en el terminal de la cadena del polímero. En general las poliaminoamidas son lineales, sin embargo, también pueden ser bifurcadas, siendo preferidas las poliaminoamidas lineales.

40 En las poliaminoamidas modificadas de la presente invención al menos una parte de los grupos amino, i.e. los grupos amino en el esqueleto del polímero se reemplazan por funcionabilidades cuaternizadas de la fórmula (a)

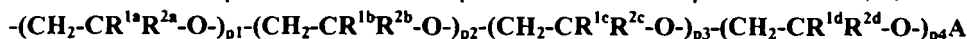
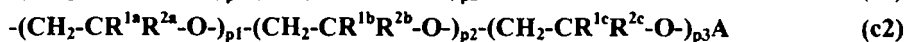
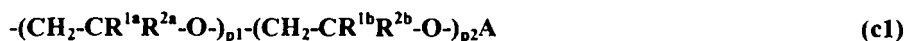


50 en donde R es como se define anteriormente y R' es una cadena lateral de la fórmula I. Si se presentan, los grupos terminales amino de la poliaminoamida modificada de acuerdo con la invención también se pueden reemplazar por grupos de la fórmula b1 y b2



en donde R es como se define anteriormente y R' es una cadena lateral de la fórmula I.

60 En las cadenas laterales de fórmula I, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o pueden ser diferentes, en diferentes unidades repetidas. En otras palabras, las cadenas laterales de fórmula I comprenden tanto cadenas laterales oligoméricas uniformes, en donde en cada unidad repetida R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales, como cadenas laterales cooligoméricas, i.e. cadenas laterales, en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en diferentes unidades repetidas pueden ser diferentes. Las diferentes unidades repetidas pueden estar organizadas dentro de la cadena lateral aleatoriamente o a modo de bloques, tal como en



en donde cada uno de los radicales  $\text{R}^{1a}$ ,  $\text{R}^{2a}$ ,  $\text{R}^{1b}$ ,  $\text{R}^{2b}$ ,  $\text{R}^{1c}$ ,  $\text{R}^{2c}$ ,  $\text{R}^{1d}$  y  $\text{R}^{2d}$  tienen los significados dados para  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  de la fórmula I y tienen el mismo significado dentro de cada bloque  $p1$ ,  $p2$ ,  $p3$  y  $p4$ , respectivamente, y la suma de número promedios de los números enteros  $p1$ ,  $p2$ ,  $p3$  y  $p4$ , i.e.  $p1 + p2 + p3 + p4$ , es  $p$  de la fórmula I y A en las fórmulas (c1), (c2) y (c3) es como se define para la fórmula I.

Con respecto a las propiedades dispersantes del pigmento de las poliaminoamidas modificadas de la invención el número promedio de  $p$  en la fórmula I es preferiblemente al menos 15 y más preferiblemente al menos 21. Generalmente el número promedio de  $p$  no excede 200, preferiblemente 150 y más preferido 100. Más preferiblemente el número promedio de  $p$  oscila de 15 a 70, especialmente de 21 a 50. El número promedio de  $p$  igual a la cantidad molar de oxirano III empleada en la etapa i) del proceso inventivo, basándose en la cantidad molar de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de nitrógeno de los grupos aminos primarios y secundarios en la materia prima de la poliaminoamida no-modificada. Aquí después de los átomos de hidrógeno, que se unen a los grupos aminos secundarios del esqueleto del polímero y, si se presentan, a los grupos amino primarios en el terminal de la materia prima de la poliaminoamida no-modificada, también se refieren como hidrógenos (unidos) al grupo amino con el fin de distinguirlos de los hidrógenos unidos al nitrógeno del grupo amida en el esqueleto del polímero.

En la fórmula I el radical  $\text{R}^1$  es preferiblemente el hidrógeno o metil.  $\text{R}^2$  es preferiblemente el hidrógeno. Más preferiblemente en al menos 30%, especialmente en al menos 50% de las unidades repetidas  $\text{CH}_2-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{O}$  de las cadenas laterales I, ambos radicales  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son hidrógeno. En una modalidad preferida de la invención las cadenas laterales I comprenden al menos 90% de unidades repetidas de la fórmula  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ , i.e. ambos radicales  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son hidrógeno. En otra modalidad preferida las cadenas laterales I comprenden de 10 a 70%, especialmente de 10 a 50% unidades repetidas de la fórmula  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$  y de 30 a 90%, especialmente de 50 a 90% de unidades repetidas  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ . En esta modalidad las diferentes unidades repetidas se pueden organizar aleatoriamente o preferiblemente en modo de bloques.

En la poliaminoamida modificada de la invención al menos una parte de los átomos de nitrógeno del grupo amino del polímero llevan tanto un radical R como una cadena lateral de la fórmula I, i.e. los grupos amino del material inicial se reemplazan por las funcionabilidades cuaternizadas de las fórmulas (a), (b1) y (b2) como se describe anteriormente. Preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 70% de los grupos amino en el polímero llevan tanto un radical R como una cadena lateral de la fórmula I. Preferiblemente la cantidad de fracciones cuaternizadas (a), (b1) y (b2) en las poliaminoamidas de la invención es de 0.1 mol/kg a 3.0 mol/kg y preferiblemente de 0.2 mol/kg a 2 mol/kg. La cantidad de las fracciones cuaternizadas se pueden calcular de la diferencia del número de amina en el producto no-cuaternizado y la poliaminoamida cuaternizada. El número de la amina se puede determinar de acuerdo con el método descrito en métodos estándar DGF - sección H - agentes tensoactivos, método HIII 20a (98) "Potentiometric titration of the total basic nitrogen I surfactants." (DGF Einheitsmethoden - Abteilung H - Tenside, Methode H-III 20a (98) "Potentiometrische Titration des Gesamtbasenstickstoffs von Tensiden").

En una primera modalidad de la invención, el radical R es un alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  o bencil y preferiblemente metil, etil o bencil. En otra modalidad de la invención el radical R es un grupo  $\text{Alk}-\text{O}-\text{A}$  como se define anteriormente, dando preferencia al etano-1,2-diil y propano-1,2-diil.

En una modalidad preferida de la invención, al menos 25% molar y especialmente al menos 50% molar de las cadenas laterales poliéter de fórmula I y, si se presentan, de los grupos  $\text{Alk}-\text{O}-\text{A}$  llevan un grupo A ácido/aniónico, i.e. A es diferente del hidrógeno. En particular, el grupo ácido se selecciona de un  $\text{B}^1-\text{PO}(\text{OH})_2$  y  $\text{B}^1-\text{S}(\text{O})_2\text{O H}$ , en donde  $\text{B}^1$  es como se define anteriormente y especialmente un enlace sencillo. En otra modalidad de la invención el grupo ácido es el  $\text{B}^2-\text{COOH}$  y especialmente  $\text{CH}_2-\text{COOH}$ .

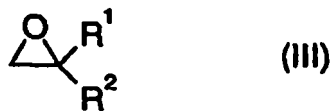
En las poliaminoamidas modificadas de la invención, en donde A es un grupo ácido, el grupo ácido A puede estar presente en la forma neutralizado (aniónico) o en la forma ácida (i.e. la neutra). La carga neta de la poliaminoamida modificada por consiguiente dependerá de las cantidades molares relativas de los grupos ácidos A con las fracciones cuaternizadas (a), (b1) y (b2), sobre el número de cargas por grupo ácido A y sobre el grado de neutralización de los grupos ácidos A. Los contra iones, que se necesitan para compensar la carga neta de la poliaminoamida, usualmente se derivan de ácidos minerales en el caso de que la carga neta sea positiva. Los contra iones apropiados derivados de los ácidos minerales son sulfato, hidrogenosulfato, monoalquilsulfato, tales como metilsulfato, fosfato, hidrogenofosfato, halogenuro, tales como cloro, y similares. Si la carga neta es negativa, los contra iones apropiados son por ejemplo, iones de metal alcalino, tales como sodio, iones de amonio, tales como  $\text{NH}_4^+$ , iones de amonio derivados de mono-, di- y tri- hidroxialquilaminas  $\text{C}_2-\text{C}_4$ - o del alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -di- hidroxialquilaminas  $\text{C}_2-\text{C}_4$ -, tales como etanol amina, dietanol amina, trietanol amina, metil dietanol amina y similares.

Las poliaminoamidas modificadas de acuerdo con la invención tienen, dependiendo de su grado de alcoxilación, número promedio de peso molecular  $M_n$  1,000 a 1,000,000, preferiblemente de 2,000 a 1,000,000 y más preferiblemente de 2,000 a 50,000.

## ES 2 306 110 T3

Las funcionalidades cuaternizadas de la fórmula (a), (b1 y (b2) se pueden obtener mediante

i) reacción de la poliaminoamida no-modificada con al menos 10 moles, por mol de hidrógenos unidos al grupo amino en la poliaminoamida no-modificada, de al menos un oxirano de la fórmula III



en donde  $R^1$  y  $R^2$  son como se definen anteriormente; con lo cual una poliaminoamida modificada neutra se obtiene, en donde al menos una parte de los átomos de nitrógeno del amino llevan una cadena lateral de la fórmula I siendo A un hidrógeno;

ii) reacción de la poliaminoamida modificada de la etapa i) con al menos un compuesto de alquilación, que se selecciona de los compuestos de la fórmula R-X, en donde R es como se define anteriormente y X es un grupo saliente, el cual es capaz de ser reemplazado por un nitrógeno, y óxidos de alquileo  $C_2-C_6$ , especialmente el óxido de etileno u el óxido de propileno.

Por consiguiente una poliaminoamida catiónica modificada de acuerdo con la invención se obtiene, en donde A en fórmula I y, si se presenta, en los grupos Alk-O-A son hidrógeno. Los grupos Alk-OA con A = H se desprenden de la reacción de la poliaminoamida modificada con un óxido de alquileo  $C_2-C_6$ .

Con el fin de obtener las poliaminoamidas de la invención, en donde al menos una parte de los radicales A son grupos ácidos, La poliaminoamida modificada catiónicamente obtenida de esta manera se esterifica con el ácido sulfúrico o ácido fosfórico o con un derivado que forma un éster de estos, el cual es capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo (etapa iii, alternativamente 1). Por consiguiente los grupos terminales hidroxilo de las cadenas laterales de la fórmula I y, si se presentan, de los grupos Alk-O-H en la poliaminoamida modificada catiónicamente de la etapa ii) se convierten en las funcionalidades ácidas A de las fórmulas  $SO_3H$  o  $PO(OH)_2$ .

Sin embargo, también es posible eterificar los grupos hidroxilo en la poliaminamida modificada catiónicamente obtenida en la etapa ii) con un compuesto de la fórmula  $L-B^3-A'$ , en donde  $A'$  se selecciona de un  $COOH$ ,  $SO_3H$  y  $PO(OH)_2$ ,  $B^3$  es el alcandiil  $C_1-C_6$  y L es un grupo saliente que se puede reemplazar por nucleófilos (alternativamente 2). Este método es especialmente útil para la introducción de grupos ácidos de la fórmula  $B^2-COOH$ . Los grupos salientes apropiados son bien conocidos por alguien de habilidad y especialmente se seleccionan de halógeno, especialmente cloro o bromo. Preferiblemente, el grupo saliente se une al átomo de carbono adyacente en la funcionalidad ácida tal como en el ácido cloroacético o el ácido bromoacético.

La invención por consiguiente también proporciona un proceso para preparar la poliaminoamida modificada, que comprende:

i) reacción de la poliaminoamida no-modificada con al menos 10 moles, por mol de los hidrógenos del grupo amino en la poliaminoamida no-modificada, de al menos un oxirano de la fórmula III, con lo cual se obtiene una poliaminoamida modificada, en donde, al menos una parte de los grupos amino llevan una cadena lateral de fórmula I siendo A un hidrógeno;

ii) reacción de la poliaminoamida modificada de la etapa i) con al menos un compuesto de alquilación, que se selecciona de los compuestos de la fórmula R-X, en donde R es como se define anteriormente y X es un grupo saliente, el cual es capaz de ser reemplazado por un nitrógeno, y de óxidos de alquileo  $C_2-C_6$ , obteniendo por consiguiente una poliaminoamida modificada catiónicamente; y

iii) opcionalmente la esterificación de los grupos hidroxilo en la poliaminamida modificada catiónicamente obtenida en la etapa ii) con un ácido sulfúrico o ácido fosfórico o con un derivado que forma un éster de estos o la eterificación de los grupos hidroxilo en la poliaminamida modificada catiónicamente obtenida en la etapa ii) con un compuesto de la fórmula  $L-B^3-A'$ , en donde  $A'$  se selecciona de un  $COOH$ ,  $SO_3H$  y  $PO(OH)_2$ ,  $B^3$  es un alcandiil  $C_1-C_6$  y L es un grupo saliente, que se puede reemplazar por nucleófilos.

La invención también se relaciona con las poliaminoamidas modificadas, que se obtienen mediante este proceso.

La poliaminoamida no-modificada, que se utiliza como un material inicial en el proceso de la invención es usualmente un condensado de un ácido dicarboxílico de fórmula IV con una polialquilenpoliamina de fórmula V y opcionalmente con una diamina alifática, aromática o cicloalifática de fórmula VI.

Los ácidos dicarboxílicos de fórmula IV se pueden describir por la siguiente fórmula IV



## ES 2 306 110 T3

en donde  $R^4$  es un enlace químico o un radical orgánico bivalente que se deriva del ácido dicarboxílico. Los radicales biovalentes apropiados  $R^4$  comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, de 0 a 6 heteroátomos seleccionados de O, S y N, en donde los heteroátomos pueden ser parte de una cadena o anillo o pueden estar presentes como un grupo hidroxilo. Ejemplos son el alcanodiil  $C_1-C_{20}$  que opcionalmente se interrumpe por 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados de O, S y un grupo imino y que pueden contener 1 o 2  $C=C$ -dobles enlaces, y que pueden, completa o parcialmente, ser un constituyente de uno o más anillos carboxílicos de 5 a 8 miembros saturados o insaturados, donde el alcanodiil puede llevar uno o más, por ejemplo, 1 a 6 grupos hidroxilo. Preferiblemente  $R^4$  es el alcanodiil  $C_2-C_8$  y especialmente el alcanodiil  $C_2-C_6$ , tal como el etano-1,2-diil, propano-1,3-diil, butano-1,4-diil, pentano- 1,5-diil, hexano-1,6-diil, 2,2-dimetilpropano-1,3-diil y similares.

Los ácidos dicarboxílicos apropiados son, en particular, aquellos con 2 a 10 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido itaconico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido suberico, ácido sebasico, ácido ftálico y ácido tereftálico. También son apropiados los ácidos aminodibásicos, tales como ácido iminodiacético, ácido aspártico y ácido glutámico. Los ácidos preferidos son el ácido adipico, el ácido glutárico, el ácido aspártico y el ácido iminodiacético. Los ácidos dicarboxílicos por supuesto se pueden utilizar en una mezcla con otros. En una modalidad especialmente preferida de la invención el ácido dicarboxílico es el ácido adipico o una mezcla de ácidos dicarboxílicos que comprende al menos 50% en peso del ácido adipico.

Las polialquilenopoliaminas V se deben entender que significan los compuestos que consisten de una cadena de hidrocarburo saturada con las funciones amino terminales que se interrumpen por al menos un grupo amino secundario (= grupo imino). Las polialquilenopoliaminas apropiadas se pueden describir por la fórmula general



En general n es un número entero de 1 a 500, preferiblemente de 1 a 100, más preferido de 1 a 20 o 1 a 10 y especialmente 1, 2 o 3.  $R^3$  es el alcanodiil  $C_2-C_8$ , preferiblemente alcanodiil  $C_2-C_6$  y más preferido 1,2-etanodiil o 1,3-propanodiil.

Las polialquilenopoliaminas apropiadas V incluyen la dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenohexamina, diaminopropiletlenodiamina (= N,N'-bis(3-aminopropil)-1,2-diaminoetano), etilenopropilenetriamina, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, dipropilenetriamina, bis(hexametileno)triamina y polietilenoiminas con las masas molares de, preferiblemente, 300 a 20 000, en particular de 300 a 5000. Se da preferencia a las polialquilenopoliaminas  $C_2-C_3$  con 3 a 10 átomos de nitrógeno. De estos, se da preferencia particular a la dietilenotriamina, 3-(2-aminoetil) aminopropilamina, dipropilenotriamina y diaminopropiletlenodiamina. Las polialquilenopoliaminas por supuesto se pueden utilizar en una mezcla con otros.

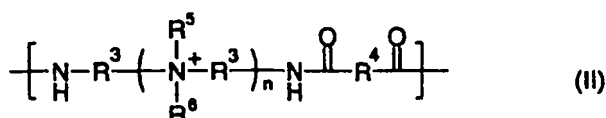
Las diaminas alifáticas, aromáticas o cicloalifáticas apropiadas de fórmula VI se pueden describir por la siguiente fórmula



en donde  $R^7$  es un radical orgánico bivalente que carga de 1 a 20 átomos de carbono y opcionalmente de 1 a 6 heteroátomos seleccionados de O, S y N, por ejemplo, alcanodiil  $C_1-C_{20}$  que opcionalmente se interrumpe por 1; 2, 3 o 4 heteroátomos seleccionado de O, S y/o un grupo imino y que puede contener 1 o 2 dobles enlaces  $C=C$ , y que pueden, completa o parcialmente, ser un constituyente de uno o más anillos carboxílicos saturados o insaturados de 5 a 8 miembros o de un heterociclo de nitrógeno saturado o insaturado de 5 a 8 miembros, donde el alcanodiil también puede llevar uno o más grupos hidroxilo:  $R^7$  también pueden ser un radical aromático divalente, tales como 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno, que pueden llevar 1, 2 o 3 sustituyentes, seleccionados de un alquilo  $C_1-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_4$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$ , halógeno, OH etc. Preferiblemente  $R^7$  es el alcanodiil  $C_4-C_{20}$  que se interrumpe por los 1, 2, 3 o 4 átomos de oxígeno no-adyacentes.

Ejemplos de las diaminas apropiadas de fórmula VI comprenden la etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexano diamina, 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)metano, bis(aminopropil)metilamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,4-bis-(3-aminopropil)piperazina, 3-oxapentano-1,5-diamina, 3-Oxahexano-1,6-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,8-dioxaundecano-1,11-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina y 4,7,10-trioxatridecano- 1,13-diamina.

Como se desprende de lo anterior, las poliaminoamidas modificadas de la invención comprenden unidades repetidas de la fórmula II



## ES 2 306 110 T3

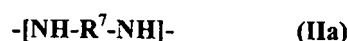
en donde

n.  $R^3$  y  $R^4$  son como se definen anteriormente y

5  $R^5$  es un hidrógeno, un radical R como se define anteriormente o una cadena lateral de la fórmula I y

$R^6$  puede ser un par iónico (par electrónico, en este caso no hay carga positiva sobre el nitrógeno) o es un radical seleccionado de hidrógeno, un radical R como se define anteriormente o una cadena lateral de la fórmula I como se define anteriormente, con la condición que al menos una parte de las fracciones  $N+R^5R^6$  se cuaternizan, llevan ambas  
10 un radical R y una cadena lateral poliéter de la fórmula I como se define anteriormente.

Si las poliaminoamidas no-modificadas se preparan en la presencia de una diamina de fórmula VI, los productos obtenidos así como las poliaminoamidas modificadas de acuerdo con la invención adicionalmente comprenderán unidades repetidas de la fórmula IIa  
15



20 en donde  $R^7$  se deriva de la diamina empleada de fórmula VI.

Las poliaminoamidas no-modificadas, que se utilizan como un material inicial en el proceso de la invención se obtienen por la reacción de un ácido dicarboxílico de fórmula IV o una amida que forma un derivado de estos con una polialquilenpoliamina de fórmula V, opcionalmente con una diamina alifática, aromática o cicloalifática VI bajo condiciones de reacción que conducen a una policondensación del ácido de fórmula IV y los compuestos amino de las  
25 fórmulas V y VI.

La amida apropiada que forma los derivados de los ácidos dicarboxílicos de fórmula IV son anhídridos, ésteres, amidas o haluros de ácidos, en particular cloruros. Ejemplos de tales derivados son anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico y anhídrido itaconico; dicloruro adipico, ésteres de los ácidos dicarboxílicos IV con, preferiblemente, alcoholes  $C_1$ - $C_2$ , tales como dimetil adipato, dietil adipato, dimetil tartrato y dimetil iminodiacetato; amidas, tales como ácido adipico diamida, ácido adipico monoamida y ácido glutárico diamida. Se da preferencia al uso de ácidos carboxílicos libres o los anhídridos carboxílicos.  
30

La relación molar del ácido dicarboxílico de fórmula IV con la cantidad total de polialquilenopoliamina de fórmula V y la diamina de fórmula VI es usualmente de 2 : 1 a 1 : 2, preferiblemente de 1 : 1 a 1 : 2, más preferiblemente de 1 : 1.05 a 1 : 1.7 y especialmente de 1 : 1.1 a 1 : 1.5.  
35

Generalmente, la proporción de la diamina de fórmula VI no excede el 50% molar y preferiblemente el 30% molar de la cantidad molar total de los compuestos amino de fórmulas V + VI. si se desea, la diamina de fórmula VI constituye de 1 a 50% molar, preferiblemente de 5 a 30% molar de la cantidad molar total de los compuestos amino de las fórmulas V + VI. En una modalidad preferida, la diamina de fórmula VI constituye menos del 5% molar de la cantidad molar total de los compuestos amino de las fórmulas V + VI.  
40

La policondensación de los compuestos de fórmulas IV y V (y opcionalmente de fórmula VI) usualmente tiene lugar por el calentamiento de la poliamina V y el ácido dicarboxílico IV a temperaturas que oscilan usualmente de 100 a 250°C, preferiblemente de 120 a 200°C, y destilando completamente el agua que se forma durante la condensación. Si se utilizan dichos derivados del ácido carboxílico, la condensación también se puede llevar a cabo a temperaturas inferiores de aquellas dadas. La preparación de las poliaminoamidas se puede realizar sin la adición de un catalizador, o de otra manera con el uso de un catalizador ácido o básico. Los catalizadores ácidos apropiados son, por ejemplo, ácidos, tales como ácidos de Lewis, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácidos de p-toluenosulfónico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido bórico, cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, tetraetil ortotitanato, dióxido de estaño, estaño butildilaurato o mezclas de estos. Los catalizadores básicos apropiados son, por ejemplo, alcoxidos, tales como metóxido de sodio o etóxido de sodio, hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio o hidróxido de litio, óxidos de metal alcalinoterreo, tales como óxido de magnesio o óxido de calcio, carbonatos de metal alcalino y metal alcalinoterreo, tales como carbonato de sodio, potasio y calcio, fosfatos, tales como fosfato de potasio y complejos hidruros metálicos, tales como borohidruro de sodio. Donde se utiliza, el catalizador generalmente se utiliza en una cantidad desde 0.05 a 10% en peso, preferiblemente 0.5 a 1% en peso, basándose en la cantidad total de los materiales iniciales.  
45  
50  
55

La reacción se puede realizar en un solvente apropiado o preferiblemente en la ausencia de un solvente. Si un solvente se utiliza, ejemplos apropiados son los hidrocarburos, tales como tolueno o xileno, nitrilos, tales como acetonitrilo, amidas, tales como N, N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, éteres, tales como dietilenglicol dimetil éter, etilenglicol dimetil éter, carbonato de etileno, carbonato de propileno y similares. El solvente generalmente se destila completamente durante la reacción o cuando la reacción se completa. Esta destilación  
60  
65 opcionalmente se puede realizar bajo un gas protector, tal como nitrógeno o argón.

## ES 2 306 110 T3

Por consiguiente las poliaminoamidas no-modificadas se obtienen teniendo un número promedio de peso molecular de 150 a 50.000, preferiblemente de 250 a 10.000. Las poliaminoamidas no-modificadas se pueden caracterizar por  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$ -NMR espectroscopia así como por espectrometría de masas (MS). MALDI MS se puede utilizar para determinar la distribución de pesos moleculares y la clase de unidades repetidas. Los tipos de grupos terminales se pueden determinar por NMR. Dado que las poliaminoamidas no-modificadas tienen una estructura lineal, el número promedio del peso molecular se puede determinar de la relación de los integrales de las señales-NMR.

En la etapa i) del proceso de la invención la introducción de las cadenas laterales de fórmula I siendo A un hidrógeno se puede lograr por analogía a los métodos conocidos de aminas alcoxilantes. Preferiblemente, la materia prima de la poliaminoamida no-modificada se hace reaccionar en una primera etapa con un epóxido de fórmula III en la ausencia de un catalizador. Aquí, una solución acuosa de la poliaminoamida se utiliza expedientemente. La temperatura de reacción es usualmente al menos  $70^\circ\text{C}$  y preferiblemente oscila de 70 a  $200^\circ\text{C}$ , en particular de 80 a  $160^\circ\text{C}$ . La reacción se puede realizar en los reactores convencionales para este propósito. La aplicación de la presión incrementada es, en principio, innecesaria. Sin embargo, es ventajosa, si los componentes en la reacción son volátiles como es el caso cuando  $\text{R}^1$  es un hidrógeno. La presión de reacción puede ser hasta 50 bares, preferiblemente hasta 10 bares. Por consiguiente, una poliaminoamida se obtiene en donde la mayoría o todos los átomos de hidrógeno en los grupos amino del material inicial se reemplazan por un radical  $\text{CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-OH}$ , en donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son como se indica anteriormente (i.e. las cadenas laterales de fórmula I con  $p = 1$ ).

Para obtener las poliamidoaminas modificadas que cargan cadenas laterales de fórmula I con  $p$  siendo mayor de 1, la poliaminoamida de esta manera obtenida se hace reaccionar con otras cantidades del epóxido de fórmula III. La reacción preferiblemente se realiza en la presencia de una base como catalizador. Ejemplos de bases apropiadas son hidróxidos de metal alcalino y metal alcalinoterreo, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y hidróxido de calcio, alcóxidos de metal alcalino, por ejemplo, los alcóxidos de sodio y de potasio de los alcoholes C1-C4, tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio y potasio t-butoxido, y también hidruro de sodio y hidruro de calcio y carbonatos de metal alcalino, tales como carbonato de sodio o carbonato de potasio. Las bases preferidas son los hidróxidos de metal alcalino y alcóxidos de metal alcalino. La base generalmente se utiliza en una cantidad a partir de 0.05 a 10% en peso, preferiblemente de 0.5 a 2% en peso, basándose en la cantidad total de los materiales iniciales.

La reacción de la etapa i) se puede realizar en un solvente, preferiblemente en un solvente anhidro. Los solventes apropiados son hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como hexano, ciclohexano, tolueno, xilenos, y solventes similares. También es posible utilizar solventes apróticos polares por ejemplo, éteres, tales como tetrahydrofurano, dioxano, N,N-dialquilamidas, tales como dimetilformamida y dimetilacetamida, N-alquilo lactamas tales como N-metil pirrolidona, y mezclas de estos así como mezclas de estos con los hidrocarburos antes mencionados.

La temperatura de reacción es usualmente al menos  $70^\circ\text{C}$  y es preferiblemente 70 a  $200^\circ\text{C}$ , en particular 100 a  $180^\circ\text{C}$ . La reacción se puede realizar en los reactores convencionales para este propósito. La aplicación de la presión incrementada es, en principio, no necesaria. Sin embargo, es ventajoso si los componentes en la reacción son volátiles como es el caso cuando  $\text{R}^1$  es un hidrógeno. La presión de reacción puede ser hasta 50 bares, preferiblemente hasta 10 bares. Alguien de habilidad apreciará, que las cadenas laterales de fórmula I que tienen una estructura coilogomérica se pueden obtener ya sea adicionando una mezcla de diferentes epóxidos de fórmula III, que conduciría a una distribución aleatoria de las diferentes fracciones, o por la adición secuencial de diferentes epóxidos, que conduciría a una distribución a manera de bloques.

El trabajo de la poliaminoamida alcoxilada obtenida en la reacción de la materia prima de la poliaminoamida no-modificada con el epóxido de fórmula III se puede lograr de manera convencional. Si la reacción se desarrolló en un solvente orgánico, la mezcla de reacción usualmente se realiza retirando el solvente y reemplazándolo por el agua. De esta manera, se obtienen las soluciones acuosas de las poliamidoaminas alcoxiladas, que se pueden utilizar directamente en la etapa ii) del proceso de acuerdo con la invención. Por supuesto también es posible aislar las poliaminoamidas alcoxiladas en sustancia, removiendo los constituyentes volátiles de la mezcla de reacción. Si no se utilizó ningún solvente la poliaminoamida alcoxilada será obtenida en sustancia después de la reacción y se puede utilizar directamente en la etapa ii) del proceso de acuerdo con la invención.

Se ha demostrado beneficioso, tratar el producto de reacción obtenido en la etapa ii) con pequeñas cantidades de óxido de alquileo  $\text{C}_2\text{-C}_6$ , en particular óxido de etileno. Mediante este tratamiento se puede reducir, un olor desagradable, que resulta de los productos derivados de la amina. La cantidad requerida del óxido de alquileo es generalmente menor del 0.8 mol por mol de hidrógeno de la amina del material inicial de la poliaminoamida, en particular de 0.1 a 0.7 mol por mol de hidrógeno de la amina. El tratamiento puede ser desarrollado en un solvente, en particular en agua. Preferiblemente, el tratamiento se desarrolla a un pH que oscila de 4 a 10, en particular de 7 a 9. El tratamiento preferiblemente se desarrolla a temperaturas que oscilan de 50 a  $140^\circ\text{C}$ , en particular de 70 a  $120^\circ\text{C}$ . Preferiblemente, se aplica presión. El producto tratado se puede arrasar con vapor con el fin de retirar cualquier impureza formada.

Las poliaminoamidas alcoxiladas obtenidas en la etapa i) luego se hacen reaccionar con un agente alquilante (etapa ii). Como se utiliza aquí, el término "agente alquilante" se refiere a un compuesto  $\text{R-X}$ , en donde R es como se define anteriormente y X es un grupo saliente, el cual es capaz de ser reemplazado por el nitrógeno, y con los oxiranos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, usualmente los óxidos de alquileo  $\text{C}_2\text{-C}_6$ . Los grupos salientes apropiados X son el halógeno, especialmente cloro, bromo o yodo, sulfato (i.e.  $-\text{O-SO}_3\text{H}$  o  $-\text{O-SO}_3^-$ ), alquilsulfonato tales como

metilsulfonato, arilsulfonato tales como toilsulfonato, y alquilo sulfato, tales como metosulfato (i.e.  $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OCH}_3$ ). Los agentes alquilantes preferidos R-X son haluros de alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , Bis-(alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ )sulfatos y bencil haluros. Ejemplos de tales agentes alquilantes son el cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, bencil cloruro, dimetil sulfato y dietil sulfato. Los óxidos de alquileo  $\text{C}_2-\text{C}_6$  preferidos como agentes alquilantes son el óxido de etileno y óxido de propileno.

La cantidad de agente alquilante determina la cantidad de cuaternización de los grupos amino en el esqueleto del polímero, i.e. la cantidad de fracciones cuaternizadas (a), (b1) y (b2). En general, la cantidad de R-X es de 0.1 mol a 2 mol, especialmente de 0.5 mol a 1.5 mol y más preferido de 0.7 mol a 1.2 mol por mol de los grupos amino en la poliaminoamida modificada obtenida en la etapa i). En general, la cantidad de oxiranos utilizados como agentes alquilantes es de 0.1 mol a 2 mol, especialmente de 0.5 mol a 2 mol y más preferido de 0.7 mol a 1.5 mol por mol de los grupos amino en la poliaminoamida modificada obtenida en la etapa i).

Si un agente alquilante R-X se utiliza, la temperatura de reacción está usualmente en el rango a partir de 10 a 150°C y es preferiblemente de 30 a 120°C, en particular 50 a 110°C, especialmente si se utilizan los dialquil sulfatos o el bencil cloruro como agente alquilante.

La reacción se puede realizar en reactores convencionales para este propósito. La aplicación de presión incrementada es, en principio, innecesaria. Sin embargo, puede ser ventajoso aplicar una presión incrementada, si el agente alquilante es volátil. Entonces la presión puede ser hasta por ejemplo, 50 bares.

La reacción se puede realizar sin ningún solvente. Sin embargo, un solvente o diluyente puede ser utilizado. Los solventes apropiados o diluentes son agua, solvente orgánico que tiene un momento dipolar alto, tal como dimetil sulfóxido, acetonitrilo, propionitrilo, dialquilamidas, tales como dimetil formamida, dimetil acetamida, N-metilactamas, tales como N-metil pirrolidona, úreas peralquiladas, tales como tetrametil úrea, N,N'-dimetiletilen úrea, N,N'-dimetilpropilen úrea, etc. y mezclas de estas así como mezclas de estas con agua o con un solvente menos polar, tal como éteres e hidrocarburos antes mencionados.

Los radicales R de la fórmula  $\text{Alk}-\text{O}-\text{H}$  se pueden introducir mediante la reacción de la poliaminoamida alcoxilada obtenida en la etapa i) con los óxidos de alquileo  $\text{C}_2-\text{C}_6$ , preferiblemente óxido de etileno u óxido de propileno, por analogía con el método descrito en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4th ed., vol. XI/2, p. 608-613. La reacción con los óxidos de alquileo usualmente se realiza a temperaturas de 30°C a 120°C, preferiblemente entre 30 y 100°C. La reacción se puede realizar en la ausencia de un solvente (libre del solvente) o en cualquiera de los solventes orgánicos mencionados anteriormente por la reacción de alcoxilación en la etapa i). La reacción se debe realizar en la presencia de una fuente por los contra iones necesarios. Los contra iones se pueden proporcionar por agua ( $\text{OH}^-$ ) o por un ácido. La reacción preferiblemente se realiza en la presencia de un ácido. Los ácidos apropiados son ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico y cloruro de hidrógeno. La reacción preferiblemente se realiza en la presencia de agua y un ácido para proporcionar los contra iones diferentes del hidroxilo.

La aplicación de la presión incrementada, ya sea por la adición de nitrógeno o presión incrementada de óxido de alquileo, puede ser ventajosa con el fin de lograr grados más altos de cuaternización.

En la poliaminoamida catiónica modificada obtenida de esta manera, al menos una parte de los átomos de nitrógeno del esqueleto del polímero llevan tanto un radical R como cadenas laterales de la fórmula I, en donde A es un hidrógeno. Los contra iones, que se necesitan para compensar la carga neta positiva de la poliaminoamida modificada usualmente corresponden al grupo X del agente alquilante. Sí la alquilación se desarrolla por reacción con un oxirano, el contra ión corresponde al ácido utilizado como catalizador.

Las poliaminoamidas modificadas catiónicas obtenidas de esta manera llevan grupos hidroxilo como grupos terminales de las cadenas laterales de fórmula I y, si se presentan, en la forma de los grupos  $\text{Alk}-\text{OH}$ . Estos grupos hidroxilo se pueden esterificar en la etapa iii), obteniendo por consiguiente las poliaminoamidas de la invención, en donde A se selecciona de un  $\text{PO}(\text{OH})_2$  y  $\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ . Estos grupos hidroxilo también se pueden eterificar con compuestos de la fórmula  $\text{L}-\text{B}^3-\text{A}'$  como se define anteriormente.

La esterificación se puede lograr por la reacción de las poliaminoamidas modificadas obtenidas en la etapa ii) con el ácido sulfúrico o con un derivado de estos, por ejemplo, con el ácido clorosulfónico, trióxido de azufre, ácido amidosulfónico, si un grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  sería introducido como un radical A. Con el fin de producir los fosfato ésteres, i.e. A es  $\text{PO}_3\text{H}_2$ , las poliaminoamidas modificadas obtenidas en la etapa ii) se hacen reaccionar con un derivado del ácido fosfórico apropiado, tales como polifosfato, fosforil cloruro/ agua o pentóxido de fósforo. Los métodos para la esterificación de los grupos terminales hidroxilo en cadenas de poliéter son en principio conocidos en el oficio y se pueden aplicar en analogía para obtener las poliaminoamidas de la presente invención (ver por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release SURFACTANTS - Anionic Surfactants (Kurt Kosswig) 6.3. Sulfates y 6.4 phosphates; THIN-FILM REACTORS - Thin Film Reactors for Industrial Sulfonation (Bernhard Gutsche, Christoph Breucker, Günter Panthel); CHLOROSULFURIC ACID - Chemical Properties (Joachim Maas, Fritz Baunack); Stache (Hrsg.), Anionic Surfactants - Organic Chemistry, S. 647-696, New York: Dekker 1995.

Si se utiliza, el ácido sulfúrico o aceite, un exceso del agente sulfatante usualmente se emplea. La reacción usualmente se realiza a una temperatura que oscila de 40 a 130°C, preferiblemente de 60 a 110°C. La reacción preferiblemente se realiza en la ausencia de un solvente. Generalmente se aplica presión reducida. Preferiblemente la presión es inferior de 20 mbar.

Preferiblemente un gas inerte tal como nitrógeno se carga a través de la mezcla de reacción como un gas de desorción. La reacción también se puede realizar en un solvente inerte. Luego el solvente preferiblemente tiene un punto de ebullición superior a 120°C. La cantidad del ácido sulfúrico (o aceite) determina el grado de sulfatación (i.e. la relación de las cadenas laterales I que cargan un grupo SO<sub>3</sub>H con cadenas laterales que cargan un átomo de hidrógeno).

En el caso del ácido clorosulfónico como agente de esterificación usualmente, se utilizan con las cantidades equimolares o un ligero exceso en relación a la estequiometría deseada. El exceso usualmente no excederá el 10% molar. La temperatura de reacción usualmente oscila de -10 a 60°C, preferiblemente de -10 a 40°C. La reacción se puede realizar en un solvente común, que es inerte hacia el ácido clorosulfónico. La reacción también se puede realizar en la ausencia de un solvente. Preferiblemente, la reacción se realiza en la presencia de una base auxiliar con el fin de neutralizar el cloruro de hidrógeno formado en la reacción. Las bases apropiadas comprenden hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de sodio, carbonatos de metal alcalino y aminas terciarias. La base usualmente se emplea en al menos cantidades equimolares en relación a la cantidad del ácido clorosulfónico.

En el caso del ácido de trióxido de azufre como un agente de esterificación usualmente, se emplean cantidades equimolares del trióxido de azufre, basándose en la estequiometría deseada. La reacción se puede realizar en analogía con el método descrito en W.H. de Groot: Sulfonation Technology in Detergent Industry, Kluwer Academic Publ., Dordrecht 1991. La reacción usualmente se realiza en un reactor de sulfonación de breve duración de operación continua. Generalmente la temperatura de reacción no excede 50°C y preferiblemente oscila de -10 a 50°C. Preferiblemente trióxido de azufre se diluye, preferiblemente con aire o un gas inerte tal como nitrógeno. Preferiblemente trióxido de azufre se diluye de 1 a 10% vol. El producto de reacción usualmente se neutraliza con una base, por ejemplo, una base mencionada por la reacción con ácido clorosulfónico, preferiblemente hidróxido de sodio. Preferiblemente la mezcla de reacción se neutraliza con la mayor rapidez posible.

La introducción de grupos fosfato mediante el uso del ácido polifosfórico usualmente se desarrolla a temperaturas que oscilan de 20 a 150°C, preferiblemente de 50 a 120°C. El tiempo de reacción puede fluctuar de 0.5 a 24 h, preferiblemente de 1 a 12 h. Con respecto al grado deseado de fosfatación por lo menos una cantidad equimolar de compuesto de fósforo reactivo tiene que ser empleada. En general, la cantidad será de 1 a 10 mol por mol de los grupos hidroxilo que se fosfatizan. Puede ser ventajoso conducir la reacción bajo la presión incrementada por el nitrógeno. La reacción se puede desarrollar en solventes orgánicos comunes, o, preferiblemente, libre del solvente.

Si se utiliza un dialquilsulfato por la cuaternización de los átomos de nitrógeno, a parte de los grupos ácidos son siempre grupos sulfatos, porque una reacción de trans-sulfatación (ver más adelante) se produce durante la reacción con los compuestos de fósforo. El uso del pentóxido de fósforo como la reacción de fosfatación produce mono- así como diésteres.

Las poliaminoamidas modificadas de la invención, en donde A es SO<sub>3</sub>H y R es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, especialmente un metilo, también se puede obtener de las poliaminoamidas alcoxiladas modificadas obtenidas en la etapa i) mediante la reacción con di-alquilsulfatos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, especialmente dimetil sulfato, de acuerdo con el proceso descrito en WO 02/12179. Este proceso se refiere como una "trans-sulfatación". Mediante esto el di- alquilsulfato C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> reacciona con la poliaminoamida alcoxilada de la etapa i) para producir el producto cuaternizado de la etapa ii) que contiene mono-alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> del ácido sulfúrico como contra iones. Estos mono- alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> del ácido sulfúrico actúan como un agente sulfatante en la etapa iii).

La reacción de trans-sulfatación usualmente se realiza a un pH debajo de 2.5. La temperatura de reacción es usualmente de 40 a 130°C, preferiblemente de 60 a 110°C. Preferiblemente la reacción se realiza en la ausencia de un solvente. Preferiblemente se aplica presión reducida. Más preferiblemente la presión es inferior de 20 mbars. Se ha demostrado beneficioso conducir un gas inerte, tal como nitrógeno a través de la mezcla de reacción como un gas de desorción. La reacción también se puede realizar en un solvente inerte. Luego el solvente preferiblemente tiene un punto de ebullición superior a 120°C.

La introducción del grupo B<sup>3</sup>-A' en el terminal de las cadenas laterales poliéter I, especialmente de una funcionalidad del ácido carboxílico B<sup>2</sup>-COOH, se puede lograr mediante la eterificación de los grupos terminales hidroxilo de I con los ácidos halocarboxílicos Hal-B<sup>2</sup>-COOH (Hal = halógeno, especialmente cloro o bromo, B<sup>2</sup> como se define anteriormente), especialmente con ácidos α-halocarboxílicos, tal como ácido cloroacético. La eterificación se puede desarrollar por analogía con métodos conocidos para la producción de carboximetilcelulosa (Houben-Weyl E20, p. 2072-2076 y Ullmann, 5th ed., A5, p. 477-478). Generalmente la reacción será desarrollada en la presencia de una base, que preferiblemente se emplea en gran exceso, basándose en la estequiometría de la reacción. Las bases preferidas son alcalinas, tales como NaOH o KOH. El ácido halocarboxílico usualmente se emplea en exceso, basándose en la estequiometría deseada. La reacción se puede realizar libre del solvente, en agua, en un solvente inerte orgánico, preferiblemente en un alcohol, tal como alcohol isopropílico, alcohol ter-butílico etc. o en una cetona, tal como ace-

tona, metil etil cetona, en una mezcla de los solventes antes mencionados o en una mezcla de al menos uno de estos solventes con agua.

Las poliaminoamidas modificadas obtenidas de acuerdo con la invención también se pueden someter a una etapa decoloración, por ejemplo, por la reacción de estos con peróxido de hidrógeno.

Las poliaminoamidas modificadas de acuerdo con la invención son útiles en particular como aditivos para detergentes de lavandería sólidos y líquidos. Ellos dispersan excelentemente las partículas de suciedad en el licor de lavado acuoso y de esta manera previenen la reposición de la suciedad dentro de la tela durante el lavado. Por consiguiente previenen el envejecimiento de los textiles. Además, mejoran la detergencia primaria de ambos detergentes líquidos y sólidos, en particular en relación a las partículas de suciedad, especialmente en relación a la suciedad de minerales, tales como minerales de arcilla, los cuales son los principales componentes de la suciedad similar a la tierra. Sin embargo, también suciedades hidrofóbicas, que contienen aceite- y grasas- se retiran más fácilmente por composiciones de detergentes que contienen las poliaminoamidas modificadas de la invención. En particular, las composiciones de detergentes que contienen las poliaminoamidas modificadas son superiores para retirar las suciedades similares a la tierra de las superficies especialmente de telas. Además, las poliaminoamidas modificadas de la invención se pueden incorporar fácilmente en formulaciones sólidas y líquidas de detergentes sin deteriorar la estabilidad y homogeneidad de estas formulaciones. Las indeseadas formaciones de fases y precipitaciones no se observan incluso en un almacenamiento prolongado.

Las poliaminoamidas modificadas de la invención también muestran excelentes propiedades de dispersión para sólidos con partículas finas, por ejemplo, para pigmentos orgánicos y en particular para pigmentos inorgánicos y rellenos inorgánicos. Por consiguiente, la invención también se relaciona con el uso de las poliaminoamidas modificadas como se define anteriormente como dispersantes. Son especialmente útiles para los pigmentos inorgánicos dispersantes en medios acuosos. Los pigmentos y rellenos inorgánicos, para los cuales las poliaminoamidas modificadas de la invención son útiles dispersantes, comprenden pigmentos coloreados, pigmentos negros, pigmentos de brillo, pigmentos transparentes, pigmentos luminosos; pigmentos anti-corrosivos, pigmentos magnéticos y especialmente pigmentos de color blanco tales como dióxido de titanio y óxido de zinc, y también rellenos de partículas finas, tales como carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario, talco y también pigmento de hollín y grafito.

Las poliaminoamidas modificadas de la invención son especialmente útiles como auxiliares de dispersión para pigmentos minerales, especialmente para arcilla, tal como caolín, bentonita y para minerales de arcilla, tales como caolinita, illitas, smectitas (por ejemplo, montmorillonita) y clorita.

Las poliaminoamidas modificadas de la invención estabilizan las dispersiones de sólidos particulados de concentración baja, media y alta. Son especialmente útiles para estabilizar dispersiones diluidas (por ejemplo, 0,001-1% en peso de sólidos particulados), que son en particular sensibles a sustancias que interfieren, tales como los componentes de dureza del agua o agentes tensoactivos aniónicos. Sin embargo, las dispersiones de concentraciones medias así como de concentraciones altas de hasta 85% en peso se pueden estabilizar eficazmente.

En general, la cantidad de poliaminoamidas modificadas que es necesaria para lograr una dispersión estable será al menos 0.05% en peso, y preferiblemente al menos 0.1% en peso, basándose en la cantidad de pigmento que se dispersara. Generalmente las poliaminoamidas modificadas serán empleadas en cantidades de 0.05 a 5% en peso y especialmente de 0.1 a 2% en peso.

Se debe notar que las poliaminoamidas modificadas de la invención muestran excelentes propiedades dispersantes aún en la presencia de compuestos, tales como iones que endurecen el agua, por ejemplo, calcio y magnesio o agentes tensoactivos aniónicos, que usualmente deterioran las propiedades de dispersantes convencionales, tales como polímeros basados en ácido acrílico y/o ácido maleico o sodio carboximetilcelulosa.

Los ejemplos a continuación sirven para ilustrar la invención.

#### *Analíticos*

El número de amina se determinó de acuerdo con el método descrito en DGF Einheitsmethoden - Abteilung H - Tenside, Methode H-III 20a (98) "Potentiometrische Titration des Gesamtbasenstickstoffs von Tensiden" (DGF standard methods - section H - surfactants, method H-III 20a (98) "Potentiometric titration of the total basic nitrogen I surfactants").

El número ácido se determinó de acuerdo con el método descrito en Europäisches Arzneibuch 4. Ausgabe 2002, S. 127 (Pharmacopoea Europaea, 4. ed. 2002, page 127) o DGF Einheitsmethoden - Abteilung C - Fette, Methode C-V (DGF métodos estándar-sección F - fats, método C-V).

## Ejemplos de síntesis

## I. Síntesis de las poliaminoamidas no-modificadas

A temperatura ambiente la polialquilenopoliamina de fórmula V se cargó en un matraz de fondo redondo de vidrio de 2 L equipado con un puente de destilación. El reactor se purgó con nitrógeno y se adicionaron x g de agua desionizada. Por consiguiente la temperatura sube a aproximadamente 50°C. La mezcla se calentó a 60°C y se adicionó el ácido adipico dentro de 5 minutos. Por consiguiente, la temperatura sube a aproximadamente 100°C. La mezcla de reacción se calentó a 120°C y se agitó a esta temperatura por una hora. Luego la temperatura se incrementó lentamente a 180-190°C y se destilaron completamente el agua y amina sin reaccionar por al menos 3 h, hasta que la cantidad de agua condensada haya alcanzado al menos el valor teórico para un producto condensado completamente y el número ácido fue inferior de 10 mg KOH/g. Luego la mezcla de reacción se enfrió entre 120°C y 180°C y se diluyó con y g de agua desionizada para dar una solución de poliaminoamida de color blanco o ligeramente amarilla con un contenido activo de 60 a 90% en peso. Dependiendo del contenido activo, el grado de condensación y la identidad de la amina y el componente ácido del producto fue un líquido de alta viscosidad o un sólido.

Los materiales iniciales y las cantidades empleadas se dan en la tabla 1:

TABLA 1

| Poliaminoamida                                                           | Componente de Amina | Amina m [g] | Ácido [g] | Relación Molar amina:ácido | Agua x [g] | Agua y [g] | Contenido Activo [%] |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------|-----------|----------------------------|------------|------------|----------------------|
| A1                                                                       | DETA                | 587         | 780       | 20:19                      | 173        | 740        | 60                   |
| A2                                                                       | DETA                | 361         | 460       | 10:9                       | 110        | 170        | 89                   |
| A3                                                                       | DETA                | 516         | 585       | 5:4                        | 129        | 240        | 88                   |
| A4                                                                       | N4-Amina            | 471         | 355       | 10:9                       | 115        | 185        | 85                   |
| A4'                                                                      | DETA                | 826         | 936       | 5:4                        | 207        | 1395       | 75                   |
| A5                                                                       | N4-Amina            | 479         | 322       | 5:4                        | 120        | 180        | 81                   |
| A6                                                                       | N4-Amina            | 522         | 292       | 3:2                        | 131        | 186        | 80                   |
| A7                                                                       | DETA                | 425         | 585       | 36:35                      | 106        | 577        | 60                   |
| DETA: Dietilenotriamina, N4-Amina: N,N'-Bis(3-aminopropil)etilenodiamina |                     |             |           |                            |            |            |                      |

## II. Introducción de las cadenas laterales de la fórmula I

## 1. Reacción con 1 mol de óxido de etileno por mol de los grupos-NH (procedimiento general)

La solución acuosa de la poliaminoamida se cargó dentro de un reactor metálico de 2 L y luego se hace inerte, aplicando 3 a 5 bares de nitrógeno por 3 veces. Los contenidos del reactor se calentaron a 90-130°C y luego la cantidad requerida de óxido de etileno se adicionó en porciones (cantidad total equimolar a los hidrógenos del grupo amino presentes en la poliaminoamida) de tal manera que la presión lentamente se eleva. La presión además luego se incrementó mediante la adición de nitrógeno hasta que se alcanzó una presión de 5-8 bares y la mezcla de reacción luego se agitó a 90-130°C hasta que la presión permaneció constante. Después del enfriamiento a 70-80°C (50°C por C9) el reactor se enjuagó con 3 bares de nitrógeno y el óxido de etileno residual se eliminó en un rotavapor. La poliaminoamida alcoxilada resultante fue de color amarillo o ligeramente marrón, en el color y dependiendo del contenido activo, el grado de condensación y la identidad de la amina y el componente ácido del producto fue un líquido de alta viscosidad o un sólido.

2. Preparación de las poliamiodaminas alcoxiladas C<sub>1</sub> a C<sub>7</sub> (procedimientos generales A a C)

## Método A

La solución acuosa de la poliaminoamida modificada obtenida de acuerdo con la etapa 1, el catalizador y xileno se cargaron en un reactor metálico de 2 L y se hace inerte como se describe anteriormente. La mezcla se calentó a 130-160°C bajo una corriente de nitrógeno para retirar el agua de la mezcla de reacción. El contenido del reactor se enfrió menos de 120-150°C y luego se adicionó óxido de etileno en porciones de tal manera que se eleva la presión lentamente. La presión además luego se incrementó mediante la adición de nitrógeno hasta que se alcanzó una presión de 5-8 bares y la mezcla de reacción luego se agitó a 120-150°C hasta que la presión permaneció constante. Después del enfriamiento a 80°C el reactor se enjuagó con 3 bares de nitrógeno para retirar el óxido de etileno residual. Los

## ES 2 306 110 T3

xilenos se eliminaron a 120°C por la introducción de 4 bares de vapor caliente. La poliaminoamida alcoxilada se obtuvo como una solución acuosa a marrón oscura con un contenido activo del 67% y un pH de 10.5.

### Método B

La solución acuosa de la poliaminoamida obtenida de acuerdo con la etapa 1 y el catalizador se mezclaron y agua y otros componentes volátiles se eliminaron a 80-120°C bajo presión reducida. La mezcla se cargó dentro de un reactor metálico de 2 L y se hace inerte como se describe anteriormente. A 120-150°C el óxido de alquileno luego se adicionó en porciones de tal manera que la presión lentamente se eleva. La presión además luego se incrementó mediante la adición de nitrógeno, hasta que se alcanzó una presión de 5-8 bares, y la mezcla de reacción se agitó a 120-150°C, hasta que la presión permaneció constante. En el caso de la adición paso a paso de diferentes óxidos de alquileno, se deja pasar un periodo de al menos 2 horas, durante los cuales la presión permaneció constante, después de la adición de cada óxido de alquileno antes de la siguiente adición del óxido de alquileno. Después del enfriamiento a 80-90°C el reactor se enjuagó con 3 bares de nitrógeno y el óxido de etileno residual se eliminó en un rotavapor.

### Método C

El agua se eliminó de la solución acuosa de la poliaminoamida obtenida de acuerdo con la etapa 1 a 80-120°C bajo presión reducida. La mezcla se enfrió a 50°C y bajo una atmósfera de nitrógeno, se adicionó el catalizador y los compuestos volátiles nuevamente se eliminaron de la mezcla a 80-120°C bajo presión reducida. La mezcla se cargó dentro de un reactor metálico de 2 L y se hizo inerte como se describe anteriormente. A 120-150°C se adicionó el óxido de alquileno, en porciones de tal manera que la presión se eleva lentamente. La presión además luego se incrementó mediante la adición de nitrógeno, hasta que se alcanzó una presión de 5-8 bares, y luego la mezcla de reacción se agitó a 120-150°C, hasta que la presión permaneció constante. Después del enfriamiento a 80-90°C el reactor se enjuagó con 3 bares de nitrógeno y el óxido de etileno residual se eliminó en un rotavapor.

El método empleado, los materiales iniciales y las cantidades empleadas se dan en la tabla 2.

TABLA 2

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Poliaminoamida <sup>1)</sup> |                                            | Óxido de alquileno |                   |                     | Catalizador                                | Método |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------------------------------|--------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Tipo <sup>2)</sup>           | cantidad [g] <sup>3)</sup>                 | tipo <sup>4)</sup> | [g]               | [mol] <sup>5)</sup> |                                            |        |
| C1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | A1                           | 205 g (69% sol. Acuosa + 280 g de xilenos) | EO                 | 524               | 24                  | 1,6 g 40% acuoso solución de KOH           | A      |
| C2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | A2                           | 125 g (92% sol. acuosa)                    | EO                 | 1154              | 44                  | 0,6 g de potasio ter.-butóxido cristalino  | C      |
| C3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | A3                           | 110,1g (86% sol. acuosa)                   | EO<br>PO<br>EO     | 250<br>365<br>665 | 10<br>10<br>24      | 0,47 g de potasio ter.-butóxido cristalino | B      |
| C4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | A3                           | 105,2 (86% sol. acuosa)                    | EO                 | 609               | 24                  | 0,45 g de Potasio ter.-butóxido cristalino | B      |
| C5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | A4                           | 166,5 (85% sol. acuosa)                    | EO                 | 907               | 24                  | 0,71 g de potasio ter.-butóxido cristalino | B      |
| C6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | A5                           | 166,7 (84% sol. acuosa)                    | EO                 | 1298              | 30                  | 0,7 g de potasio ter.-butóxido cristalino  | B      |
| C7                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | A6                           | 129 g (86.5% sol. acuosa)                  | EO                 | 954               | 24                  | 0,56 g de potasio ter.-butóxido cristalino | C      |
| 1) poliaminoamida modificada de la etapa 1<br>2) materia prima de la poliaminoamida no-modificada de acuerdo con I, que se emplea en la etapa 1<br>3) cantidad de poliaminoamida obtenida de acuerdo con la etapa 1 como una solución acuosa<br>4) EO = óxido de etileno; PO = óxido de propileno<br>5) mol de óxido de alquileno por mol de átomos de hidrógeno unidos a un grupo amino en la poliaminoamida no-modificada |                              |                                            |                    |                   |                     |                                            |        |

## ES 2 306 110 T3

### 3. Preparación de la poliaminoamida alcóxilada C8

Un reactor metálico de 5 L se cargó con 2055 g de la mezcla de reacción acuosa de la poliaminoamida A4', se calentó a 60°C y purgó tres veces con nitrógeno a 5 bares. Luego el reactor se calentó a 90°C y el óxido de etileno (634.5 g, 14.42 mol) se adicionó en porciones. El contenido del reactor se agitó a 90°C hasta que la presión permaneció constante. El reactor se enfrió a 60°C y luego se purgó tres veces con 3 bares de nitrógeno. 2680 g de una solución acuosa del producto de reacción se obtuvo, comprendiendo un contenido de sólidos del 80.6% en peso. La solución se diluyó con agua para un contenido de sólidos del 78.2% en peso.

171.1 g de la solución acuosa del producto de reacción se cargaron en un reactor metálico de 2 L. Se adicionaron 13.27 g de hidróxido de potasio acuoso (40%) y el reactor se purgó tres veces con 5 bares de nitrógeno. El reactor se calentó a 120°C y se aplicó un vacío de 20 mbares para retirar el agua. Después de 3 horas el reactor se purgó con nitrógeno. Luego se adicionaron, 928 g óxido de etileno dentro de 5 horas a 120°C y la mezcla de reacción se agitó por otras 2 horas hasta que la presión permaneció constante. Después del enfriamiento a 80°C, el reactor se enjuagó con nitrógeno para retirar el óxido de etileno residual. Se obtuvieron 1055 g del producto, que tenían 24 moles de óxido de etileno por mol de los grupos amino. El título de la amina fue 0.823 mmol/g.

814 g del compuesto de la etapa previa se diluyeron con 90.4 g de agua y se adicionó ácido sulfúrico (96%, 8.89 g). El reactor se enjuagó tres veces con 5 bares de nitrógeno. Luego el reactor se calentó a 90°C y el óxido de etileno (28 g) se adicionó en porciones y la mezcla de reacción se agitó por otras 3 horas a 90°C. Luego la mezcla de reacción se calentó a 115°C y se introdujo vapor por 1.5 horas a 4 bares. Después del enfriamiento a 100°C, un vacío de 20 mbares se aplicó con el fin de retirar el agua residual. Se obtuvieron 807 g del compuesto modificado (título de la amina 0.697 mmol/g).

### 4. Preparación de la poliaminoamida alcóxilada C9

La solución acuosa de la poliaminoamida A7 se cargó dentro de un reactor metálico de 2 L a 50°C y luego los contenidos del reactor se hicieron inertes aplicando 5 bares de nitrógeno por tres veces. Los contenidos del reactor se calentaron a 90°C y se adicionaron en porciones 183.3 g óxido de etileno. La mezcla de reacción se agitó hasta que la presión permaneció constante. Después del enfriamiento a 50°C, el reactor se enjuagó tres veces con 3 bares de nitrógeno. Se obtuvieron 1350 g de una solución acuosa al 63.5% del producto de reacción (título de la amina 2.83 mmol/g).

260 g de la mezcla de reacción acuosa y 2.28 g hidróxido de potasio (40% solución acuosa) se cargaron dentro de un reactor metálico de 2 L y el reactor se enjuagó con 5 bares de nitrógeno. Los contenidos del reactor se calentaron a 120°C y un vacío de < 10 mbares se le aplicó para retirar el agua. Después de 4 horas el reactor se enjuagó con nitrógeno. Se adicionaron a 120°C 789.5 g de óxido de etileno y la mezcla de reacción se agitó hasta que la presión permaneció constante. Después del enfriamiento a 80°C, el reactor se enjuagó tres veces con 5 bares de nitrógeno. Por consiguiente, se obtuvieron 964 g de poliaminoamida etoxilada con 24 moles de EO por mol de hidrógeno amínico. 432.3 g del compuesto obtenido de esta manera se cargaron dentro de un reactor metálico de 2 L y el reactor se enjuagó por tres veces con 5 bares de nitrógeno. El reactor se calentó a 120°C. El reactor se evacuó a < 10 mbar a 120°C por 30 minutos. Luego el reactor se enjuagó nuevamente con nitrógeno y se adicionaron a 120°C 168 g de óxido de etileno y la mezcla de reacción se agitó hasta que la presión permaneció constante. Después del enfriamiento a 80°C, el reactor se enjuagó tres veces con 5 bares de nitrógeno. Por consiguiente, se obtuvieron 610 g de un compuesto que tiene aproximadamente 35.6 moles de óxido de etileno por mol de NH aminico. El título de la amina fue 0.706 mmol/g.

### III. Cuaternización (Ejemplos 1 a 9)

#### a) Reacción con dimetil sulfato

##### Ejemplo 1

*Poliaminoamida D1: [DETA: AA 20:19] + 24 moles de EO/NH, 75% de metilquat\**

390 g de la solución acuosa de la poliaminoamida modificada C1 obtenida de acuerdo con II (66% contenido activo), se cargaron en un matraz de reacción de 0.5 L bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 60-70°C y se adicionaron 25.3 g de dimetil sulfato (1 mol por mol de los grupos amino) en porciones dentro de 4 horas. La mezcla de reacción se mantuvo a 60-70°C hasta que la prueba de Preussmann\*\* para la determinación de sustancias alquilantes, fue negativa. Una poliaminoamida modificada con un grado de cuaternización del 75% (calculada a partir del número de amina) se obtuvo como un líquido de color marrón oscuro con un pH de 5.5.

\*% de nitrógenos amino cuaternizados con grupos metilo

\*\*R. Preussmann *et al.* *Arzneim.-Forschung* 19, 1059 (1969).

## ES 2 306 110 T3

Ejemplos 2 a 6, 8 y 9

*Procedimiento general (poliaminoamidas modificadas D2 a D6, D8, D9)*

- 5 La poliaminoamida modificada obtenida de acuerdo con II (100% de contenido activo) se cargó en un matraz de reacción de 1 L bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 60°C y se adicionó dimetil sulfato en porciones que conducen a una subida en la temperatura a aproximadamente 70°C después de la primera adición de la mayoría de la cantidad de dimetilsulfato. La mezcla de reacción se mantuvo a 70°-80°C hasta que la prueba de Preussmann fue negativa. Una poliaminoamida modificada con un grado de cuaternización superior de 90% (calculada a partir del  
10 número de amina) se obtuvo como un sólido o líquido viscoso de color marrón oscuro con un pH ácido. El material inicial y la cantidad del dimetil sulfato que se utilizan se da en la tabla 3.

TABLA 3

15

| Ejemplo                                  | Tipo de Material Inicial | [g] | Dimetilsulfato |             | Quaternización*<br>[%] |    |
|------------------------------------------|--------------------------|-----|----------------|-------------|------------------------|----|
|                                          |                          |     | [g]            | equivalente |                        |    |
| 2                                        | D2                       | C2  | 900            | 52.2        | 0.95                   | 93 |
| 3                                        | D3                       | C3  | 800            | 43.5        | 1.0                    | 92 |
| 4                                        | D4                       | C4  | 667            | 56.5        | 0.95                   | 93 |
| 5                                        | D5                       | C5  | 916            | 89.2        | 0.93                   | 93 |
| 6                                        | D6                       | C6  | 850            | 69.9        | 0.945                  | 94 |
| 9                                        | D8                       | C8  | 762            | 63.6        | 1.0                    | 95 |
| 9                                        | D9                       | C9  | 542.4          | 45.9        | 1.0                    | 93 |
| * calculado a partir del número de amina |                          |     |                |             |                        |    |

20

25

30

b) *Quaternización con bencil cloruro*

Ejemplo 7

*Poliaminoamida D7: [N4-Amin:AA 3:2] + 24 EO/NH, 68% Benzylquat\**

- 40 365 g de la poliaminoamida modificada C7 obtenida de acuerdo con II (100% de contenido activo) se cargaron en un matraz de reacción de 1 L bajo una atmósfera de nitrógeno y se diluyeron con 56.4 g de agua destilada. La solución se calentó a 90°C y se adicionaron 28.6 g del bencil cloruro (0.75 mol por mol de funcionalidades amina) dentro de 15 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 90°C por 90 minutos y luego se adicionaron, 2.5 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en peso y la mezcla de reacción se agitó por otras 3 horas a 90°C. Para destruir  
45 el cloro bencil residual, una solución de 4.7 g de acetato de sodio en 38 g de agua destilada se adicionó a la mezcla de reacción, y la mezcla obtenida se agitó por otras 4 horas a 90°C.

\* % de nitrógenos amino cuaternizados con grupos bencilo.

### 50 IV Introducción de los grupos ácidos (Ejemplos 10 a 16)

a) *Proceso de trans-Sulfatación*

Ejemplos 10 a 13

*Procedimiento general (poliaminoamidas modificadas E1, E3, E5 y E6)*

- La poliaminoamida modificada D1, D3, D5 o D6 obtenida de acuerdo con III, los ejemplos de cuaternización 1, 3, 5 y 6 (como una solución acuosa o material con > 98% contenido activo), se introdujo dentro de un matraz de reacción de 1 L bajo una atmósfera de nitrógeno y se calentó a 60°C. El ácido sulfúrico concentrado se adicionó en porciones, por consiguiente disminuyó el pH de la mezcla a  $\leq 2.4$ . La mezcla de reacción luego se agitó por 3 horas a 90°C y una presión de  $\leq 20$  mbares con nitrógeno que pase a través de la mezcla para retirar agua y el metanol formado. Después de descompresión con nitrógeno y enfriando a 60°C 2 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio se adicionaron en porciones para obtener el producto como una solución acuosa de color marrón (contenido activo >  
60 95% en peso) con un pH que oscila de 8 a 9. El producto fue tanto un líquido de alta viscosidad como un sólido ceroso. El tipo de material inicial y las cantidades relativas de los reactivos se dan en la tabla 4.

TABLA 4

| Ejemplo | Tipo de material inicial | [g] | Ácido sulfúrico [g] | NaOH sol.z [g] | Grado de cuaternización | Grado de sulfatación |
|---------|--------------------------|-----|---------------------|----------------|-------------------------|----------------------|
| 8       | E1                       | D1  | 365                 | 3.8            | 7.0                     | 92                   |
| 9       | E3                       | D3  | 400                 | 6.4            | 8.2                     | 92                   |
| 10      | E5                       | D5  | 515                 | 6.1            | 6.8                     | 86                   |
| 11      | E6                       | D6  | 450                 | 4.5            | 5.3                     | 81                   |

## Ejemplo 14

*Poli-aminoamida E8*

Un recipiente de reacción se cargó con 800 g del compuesto D8 y se calentó a 70°C bajo nitrógeno. Luego se adicionaron 2.93 g ácido sulfúrico (96%) a 70°C, y la mezcla se agitó por 5 minutos. La temperatura se incrementó a 90°C y se aplicó un vacío de < 10 mbares. La mezcla de reacción se agitó por 45 minutos. Luego se introdujo nitrógeno y la mezcla de reacción se agitó a 90°C por 3 horas. La temperatura fue disminuida a 60°C y a 60°C el pH se ajustó a 8.1 con 50% de hidróxido de sodio acuoso. Por consiguiente, se obtuvieron 765 g del producto. El color de yodo de solución acuosa al 10% fue 5.9. La estructura se confirmó por <sup>1</sup>H-NMR. 385 g de la mezcla de reacción se cargaron dentro de un recipiente de reacción y bajo nitrógeno, se adicionaron a 60°C 3.85 de peróxido de hidrógeno (30%). La mezcla se agitó por 30 minutos. El color de yodo de una solución acuosa al 10% del producto obtenido de esta manera fue 4.8.

## Ejemplo 15

*Poli-aminoamida modificada E9*

292 g de compuesto D9 se cargaron dentro de un matraz de reacción y se calentaron a 70°C bajo nitrógeno. Luego 3.74 g de ácido sulfúrico (96%) se adicionaron a 70°C y la mezcla se agitó por 5 minutos. La temperatura se incrementó a 90°C y se aplicó un vacío de < 10 mbares. La mezcla se agitó por otras 3 horas. El matraz de reacción se enjuagó con nitrógeno y la temperatura se disminuyó a 60°C. A 60°C, 438 g hidróxido de sodio acuoso (50%) se adicionaron para ajustar el pH a 8.12. La mezcla de reacción (285 g) tiene un contenido de sólidos de 98.4%. La estructura del compuesto se confirmó por <sup>1</sup>H-NMR.

b) *Sulfación con ácido sulfúrico*

## Ejemplo 16

*Síntesis de E2: [DETA:AA10:9] + 44 EO/NH, 93% metilquat, 100% Sulfación*

202 g de la poli-aminoamida modificada D2 obtenidos de acuerdo con III, la cuaternización del ejemplo 2, se introdujeron dentro de un matraz de reacción de 0.5 L bajo una atmósfera de nitrógeno y se calentó a 60°C. Se adicionaron 4 g de ácido sulfúrico concentrado y la mezcla de reacción luego se agitó por 8 horas a 90°C y una presión de ≤ 20 mbares con nitrógeno que pasa a través de la mezcla para retirar el metanol y la condensación del agua formada. Después de la descompresión con nitrógeno y enfriando a 60°C el pH se ajustó a 8.5 adicionando un 50% en peso de la solución acuosa de hidróxido de sodio. El producto se obtuvo como un líquido de color marrón de alta viscosidad.

c) *Reacción con ácido polifosfórico*

## Ejemplos 17 y 18

*Procedimiento general (poli-aminoamidas modificadas E4 y E7)*

La poli-aminoamida modificada D4 o D7 obtenida de acuerdo con III, La cuaternización, ejemplos 4 y 7, se introdujo dentro de un matraz de reacción de 0.25-0.5 L bajo atmósfera de nitrógeno y se calentó a 65°C. (Por ejemplo el agua de E7 primero se evaporó). El ácido fosfórico se adicionó dentro de 10-30 minutos: la temperatura se enjuagó a 75°C. Después de la agitación por 6 horas a 75°C El producto se obtuvo como un sólido ceroso de color marrón oscuro con un pH entre 2 y 3.5. La cantidad de los reactivos y el grado de fosfatación se da en la tabla 5.

# ES 2 306 110 T3

TABLA 5

| Ejemplo               |    | Material Inicial |                |                       | HPO <sub>3</sub> *<br>[g] | Grado de fosfatación |
|-----------------------|----|------------------|----------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|
|                       |    | tipo             | cuaternización | cantidad [g]          |                           |                      |
| 17                    | E4 | D4.              | 93 % metil     | 275                   | 24.25                     | 100                  |
| 18                    | E7 | D7.              | 68 % bencil    | 238 (80% sol. acuosa) | 9.05                      | 50                   |
| * ácido polifosfórico |    |                  |                |                       |                           |                      |

## Ejemplos de aplicaciones

### I Dispersante de China Clay

Para utilizar la prueba de dispersante, el pH se ajustó a 7-9 mediante la adición de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio.

A una dispersión fina de 0.30 g de China Clay (Imerys, Cornwall, UK) en 300 ml de agua desionizada (pH 7.5, vaso de precipitados de vidrio de 400 ml (diámetro: 8,0 cm, con marcas), se le adicionan 44 mg de cloruro de calcio monohidrato y 95 mg de un alquilo C<sub>12</sub>-benceno sulfonato lineal (LAS) con agitación a temperatura ambiente. Luego se adicionan 10 ppm, basándose en la dispersión, del polímero que se analizará y se continúa la agitación por 10 min. Luego el agitador se detiene. Después de 20 min. y 50 min una muestra se toma con una pipeta a una altura definida del vaso de precipitados (marca de 175 mL). La muestra inmediatamente se transfirió dentro de una cubeta (1 cm) y la extinción a 600 nm se determina en un fotómetro. Cuanta más alta es la extinción mejor es la acción de dispersión. Los resultados se dan en la tabla 6.

TABLA 6

|                               | Extinción después de 20 min | Extinción después de 50 min |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0-valor de la dispersión 1,35 |                             |                             |
| sin polímero 0,50             |                             | 0,35                        |
| Polímero D 3                  | 1,47                        | 1,41                        |
| Polímero D 4                  | 1,37                        | 0,97                        |
| Polímero D 7                  | 0,82                        | 0,54                        |
| Polímero E 3                  | 1,39                        | 1,20                        |
| Polímero E 5                  | 1,03                        | 0,77                        |
| Polímero E 6                  | 1,24                        | 0,58                        |

### II Detergencia secundaria

Para determinar la detergencia secundaria, el envejecimiento de la prueba de la tela de color blanco se midió determinando el grado de blancura antes y después del lavado utilizando un fotómetro Datacolor (Elrepho® 2000) por referencia a la reflectancia (%). Cuanto mayor es la caída en el grado de blancura, mayor es el envejecimiento de la tela, y viceversa. Las condiciones de lavado se enumeran en la tabla 7.

# ES 2 306 110 T3

TABLA 7

*Condiciones de lavado*

| Dispositivo          | Launder-o-meter de Atlas, Chicago, USA                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Licor de lavado      | 250 ml                                                                                                                                                                                                                                              |
| Tiempo de lavado     | 30 min a 40°C                                                                                                                                                                                                                                       |
| Detergente           | 300 ppm C12-alquilbencenosulfonato lineal                                                                                                                                                                                                           |
| Dureza del agua      | 1 mmol/l Ca : Mg : HCO <sub>3</sub> 4:1:8                                                                                                                                                                                                           |
| Relación tela/licor  | 1:12.5                                                                                                                                                                                                                                              |
| Ciclos de lavado     | 1                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Adición del polímero | 100 ppm                                                                                                                                                                                                                                             |
| Tela de la prueba    | 2 x 5.0 g de tela de algodón 221 (blanqueada, peso por unidad de área 132 g/m <sup>2</sup> )                                                                                                                                                        |
| Tela sucia           | 10 g de tela de algodón 290 (trama asargada, blanqueada, peso por unidad área 193 g/m <sup>2</sup> ), manchada con una mezcla 1:1:1 de 3 tipos de arcilla (Na/Al silicato proporción del tejido manchado 4.53% en peso; reflectancia inicial 17.3%) |
| Tipos de arcilla     | Niederahr red-burning clay 178/RI Hessian brown-burning manganese clay 262 Yellow-burning clay 158/G all from Jäger KG, Hilgert, Germany                                                                                                            |

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 8.

TABLA 8

|                      | Algodón 221<br>Reflectancia en % |
|----------------------|----------------------------------|
| Sin lavar            | 83.2                             |
| Sin                  | 48.3                             |
| 100 ppm polímero D 3 | 57.2                             |
| 100 ppm polímero D 4 | 53.6                             |
| 100 ppm polímero D 5 | 55.1                             |
| 100 ppm polímero D 7 | 54.7                             |
| 100 ppm polímero E 1 | 53.4                             |
| 100 ppm polímero E 4 | 54.1                             |
| 100 ppm polímero E 5 | 57.4                             |
| 100 ppm polímero E 6 | 55.7                             |

## Referencias citadas en la descripción

*Esta lista de referencias citadas por el aspirante es solamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento de la patente Europea. Aún cuando se ha tenido gran cuidado en recopilar las referencias, los errores u omisiones no se pueden excluir y la EPO desconoce toda responsabilidad a este respecto.*

## Documentos de patentes citados en la descripción

- GB 1218394 A [0004]
- EP 1025839 A [0004]
- EP 1192941 A [0004]
- WO 03050219 A [0004]
- WO 0212179 A [0067]

## Literatura no-patente citada en la descripción

- Powdered Detergents. *Surfactant Sci. Ser. Marcel Decker*, 1998, vol. 71, 111-114 [0003]
- Liquid Detergents. *Surfactant Sci. Ser. Marcel Decker*, 1997, vol. 67, 303 [0003]
- **HOUBEN-WEYL**. *Methoden der organischen Chemie*. vol. XI/2, 608-613 6]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000 [0060]
- Anionic Surfactants - *Organic Chemistry. Dekker*, 1995, 647-696 [0060]
- W.H. **DE GROOT**. Sulfonation Technology in Detergente Industry. *Kluwer Academic Publ*, 1991 [0064]
- *Europäisches Arzneibuch*. 2002, 127 [0079]
- *Pharmacopoea Europaea*. 2002, 127 [0079].

## REIVINDICACIONES

1. Una poliaminoamida modificada, en donde al menos una parte de los nitrógenos amino del polímero que carga un radical

R que se selecciona de un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y un grupo Alk-O-A, en donde A es un hidrógeno o un grupo ácido seleccionado de B<sup>1</sup>-PO(OH)<sub>2</sub>, B<sup>1</sup>-S(O)<sub>2</sub>OH y B<sup>2</sup>-COOH que se pueden presentar en la forma ácida o aniónica, en donde B<sup>1</sup> es un enlace sencillo o alcanodiil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y B<sup>2</sup> es un alcanodiil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y Alk es un alcano C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>- 1,2- diil,

y una fracción de la fórmula I



en donde

A es como se define anteriormente

R<sup>1</sup> se selecciona independientemente de un hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>2</sup> se selecciona independientemente de un hidrógeno o un metil y

p es un número entero a condición que p tenga un número promedio de al menos 10.

2. La poliaminoamida modificada como se reivindica en la reivindicación 1, en donde A es un hidrógeno.

3. La poliaminoamida modificada como se reivindica en la reivindicación 1, en donde al menos 25% de las cadenas laterales de fórmula I y de los grupos Alk-O-A, si se presentan, llevan un grupo ácido A.

4. La poliaminoamida modificada como se reivindica en la reivindicación 3, en donde al menos 50% de las cadenas laterales de fórmula I y de los grupos Alk-O-A, si se presentan, llevan un grupo ácido A.

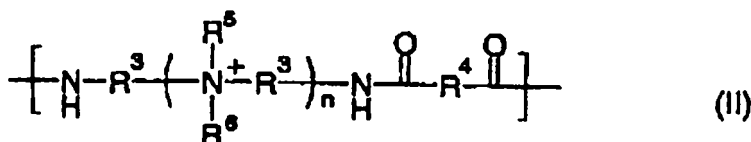
5. La poliaminoamida modificada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos 50% de los nitrógenos amino en el polímero llevan tanto un radical R y una cadena lateral de la fórmula I.

6. La poliaminoamida modificada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el número promedio de p es de 15 a 70.

7. La poliaminoamida modificada como se reivindica en la reivindicación 6, en donde el número promedio de p es de 21 a 50.

8. La poliaminoamida modificada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde R<sup>1</sup> es un hidrógeno o metil y R<sup>2</sup> es un hidrógeno.

9. La poliaminoamida modificada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende unidades repetidas de la fórmula II



en donde

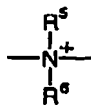
n es un número entero de 1 a 20,

R<sup>3</sup> son independientemente uno del otro un alcanodiil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>,

R<sup>4</sup> es un enlace o un radical orgánico bivalente

R<sup>5</sup> es un hidrógeno, un radical R como se define anteriormente o una cadena lateral de la fórmula I y

R<sup>6</sup> puede ser un par electrónico o es un radical seleccionado de hidrógeno, un radical R como se define anteriormente o una cadena lateral de la fórmula I como se define anteriormente, a condición que al menos una parte de las fracciones



lleven una cadena lateral de la fórmula I y un radical R como los radicales R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>.

10. La poliaminoamida modificada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde n es un número entero de 1, 2 o 3,

R<sup>3</sup> es el 1,2-etandilil o 1,3-propandiil, y

R<sup>4</sup> es el alcanodiil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

11. La poliaminoamida modificada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se obtiene por un proceso que comprende las siguientes etapas:

i) reacción de la poliaminoamida no-modificada con al menos 10 moles por mol de átomos de hidrógeno unidos a un grupo amino en la poliaminoamida no-modificada de al menos un oxirano de la fórmula III



en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son como se definen anteriormente; con lo cual una poliaminoamida modificada se obtiene, en donde al menos una parte de los átomos de nitrógeno del amino llevan una cadena lateral de la fórmula I, siendo A un hidrógeno;

ii) reacción de la poliaminoamida modificada de la etapa i) con al menos un compuesto de alquilación, que se selecciona de los compuestos de la fórmula R-X, en donde R es como se define anteriormente y X es un grupo saliente, el cual es capaz de ser reemplazado por el nitrógeno, y los óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, por consiguiente se obtiene una poliaminoamida modificada catiónicamente; y

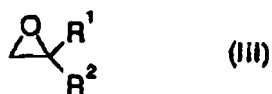
iii) opcionalmente la esterificación de los grupos hidroxilo en la poliaminamida modificada catiónicamente obtenida en la etapa ii) con ácido sulfúrico o ácido fosfórico o con un derivado de estos que forma un éster o esterificación de los grupos hidroxilo en la poliaminamida modificada catiónicamente obtenida en la etapa ii) con un compuesto de la fórmula L-B<sup>3</sup>-A', en donde A' se selecciona de COOH, SO<sub>3</sub>H y PO(OH)<sub>2</sub>, B<sup>3</sup> es un alcandiil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y L es un grupo saliente, que se puede reemplazar por nucleófilos.

12. La poliaminoamida modificada como se reivindica en la reivindicación 10, en donde la poliaminoamida se proporciona por una reacción de condensación de un ácido dicarboxílico de fórmula IV con una polialquilenpoliamina de fórmula V y opcionalmente con una diamina alifática, aromática o cicloalifática de fórmula VI.

13. La poliaminoamida modificada como se reivindica en la reivindicación 12, en donde la relación molar del ácido dicarboxílico con la cantidad total del polialquilenopoliamina de fórmula V y la diamina de fórmula VI es de 2:1 a 1:2.

14. Un método para fabricar una poliaminoamida modificada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende:

i) reacción de la poliaminoamida no-modificada con al menos 10 moles por mol de átomos de hidrógeno unidos a un grupo amino en la poliaminoamida no-modificada de al menos un oxirano de la fórmula III



en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son como se definen anteriormente;

con lo cual se obtiene una poliaminoamida modificada, en donde al menos una parte de los átomos de nitrógeno del amino llevan una cadena lateral de la fórmula I, siendo A un hidrógeno;

## ES 2 306 110 T3

ii) reacción de la poliaminoamida modificada de la etapa i) con al menos un compuesto de alquilación, que se selecciona de los compuestos de la fórmula R-X, en donde R es como se define anteriormente y X es un grupo saliente, el cual es capaz de ser reemplazado por el nitrógeno, y los óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, obteniendo por consiguiente una poliaminoamida modificada catiónicamente;

y

iii) opcionalmente la esterificación de los grupos hidroxilo en la poliaminamida modificada catiónicamente obtenida en la etapa ii) con el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico o con un derivado que forma un éster de estos o esterificación de los grupos hidroxilo en la poliaminamida modificada catiónicamente obtenida en la etapa ii) con un compuesto de la fórmula L-B<sup>3</sup>-A', en donde A' se selecciona de COOH, SO<sub>3</sub>H y PO(OH)<sub>2</sub>, B<sup>3</sup> es un alcandiil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y L es un grupo saliente, que se puede reemplazar por nucleófilos o L-B<sup>3</sup> forma junto con un radical alquilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y llevando una fracción de oxirano.

15. El uso de una poliaminoamida modificada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como un dispersante de pigmentos.

16. Una dispersión acuosa de pigmentos, que comprende una cantidad efectiva de al menos una poliaminoamida modificada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.