

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

(21) **PI0608172-0 A2**

(22) Data de Depósito: 12/04/2006
(43) Data da Publicação: 09/11/2010
(RPI 2079)



(51) *Int.Cl.:*
C11D 3/37
C08G 73/04

(54) Título: **POLIALQUILENIMINA ALCOXILADA SOLÚVEL EM ÁGUA ANFIFÍLICA**

(30) Prioridade Unionista: 15/04/2005 US 60/671493

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT

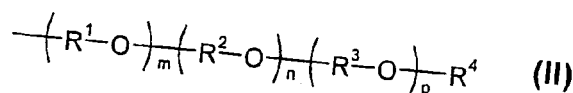
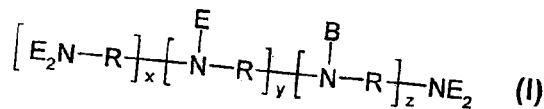
(72) Inventor(es): Andrea Misske, Arturo Luis Casado Dominguez, Christian Bittner, Dieter Boeckh

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006061552 de 12/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/108856 de 19/10/2006

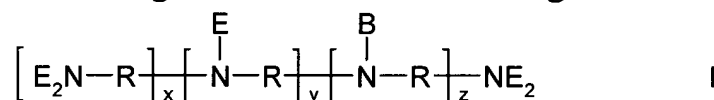
(57) **Resumo:** POLIALQUILENIMINA ALCOXILADA SOLÚVEL EM ÁGUA ANFIFÍLICA A invenção refere-se às polialquileniminas alcoxiladas solúveis em água anfifílicas de fórmula geral (I), onde as variáveis possuem os seguintes significados: R independentemente C²-C⁶-alquilenos lineares ou ramificados, B é uma ramificação, E é uma unidade alquilenoxila de fórmula (II) R¹ é 1,2-propileno, 1,2-butileno e/ou 1,2-isobutileno; R² é etileno; R³ é 1,2-propileno; R⁴ independentemente hidrogênio; C¹-C⁴-alquila; x, y, z cada um = 2 a 150, onde a soma de x+y+z indica um número de unidades de alquilenimina, o peso molecular médio Mw da polialquilenimina antes da alcoxilação é de 300 a 10.000, m número inteiro de 0 a 2; n = número inteiro de 6 a 18; p número inteiro de 3 a 12, onde 0,8 ≤ n/p ≤ 1,0 (x+y+z)^{1/2} e seus produtos de quatemização.



“POLIALQUILENIMINA ALCOXILADA SOLÚVEL EM ÁGUA ANFIFÍLICA”

Descrição

A presente invenção refere-se às novas polialquileniminas alcoxiladas solúveis em água anfifílicas de fórmula geral I

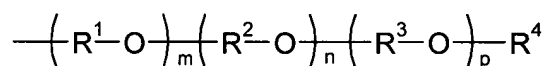


na qual as variáveis são como definidas como segue:

R são radicais C₂-C₆-alquilenos lineares ou ramificados, idênticos ou diferentes;

B é uma ramificação;

E é uma unidade de alquilenoxila de fórmula



R¹ é 1,2-propileno, 1,2-butileno e/ou 1,2-isobutileno;

R² é etileno;

R³ é 1,2-propileno;

R⁴ são radicais idênticos ou diferentes: hidrogênio; C₁-C₄-alquila;

x, y, z são cada um de 2 a 150, onde a soma de x+y+z significa um número de unidades de alquilenimina que corresponde a um peso molecular médio M_w da polialquilenimina antes da alcoxilação de 300 a 10.000;

m é um número racional de 0 a 2;

n é um número racional de 6 a 18;

p é um número racional de 3 a 12, onde $0,8 \leq n/p \leq 1,0$ $(x+y+z)^{1/2}$;

e seus produtos de quaternização.

Em adição aos tensoativos, polímeros também são usados como aditivos promotores de soltura de sujeira para detergentes e

composições limpadoras para lavagem de roupas. Os polímeros conhecidos são muito adequados, por exemplo, como dispersantes de pigmentos de sujeira tais como minerais de argila ou fuligem, e como aditivos que previnem a refixação de sujeira já solta. Tais dispersantes são, não obstante, especialmente em temperaturas baixas, substancialmente ineficazes na remoção de sujeira graxa das superfícies.

WO-A-99/67352 descreve dispersantes para sujeira hidrofóbica que são compatíveis com alvejantes peroxigenados, os quais, como citado, previnem a ressedimentação de sujeira graxa solta no curso da lavagem sobre o material têxtil limpo e são baseados em polietileniminas alcoxiladas que possuem um bloco de poli(óxido de propileno) interno e um bloco de poli(óxido de etileno) externo, distintamente maior.

US-A-5 565 145 recomenda, como dispersantes para sujeira particulada não-polar, polietileniminas alcoxiladas não-carregadas que podem conter até 4 unidades de óxido de propileno por grupo NH ativo diretamente ligadas no átomo de nitrogênio. Entretanto, são preferidas e demonstradas por meio de exemplo as polietileniminas que estão exclusivamente etoxiladas ou no máximo incipientemente propoxiladas, i.e. não mais do que 1 mol de óxido de propileno por grupo NH.

Estas polietileniminas alcoxiladas também são dispersantes bons para pigmentos de sujeira hidrofílica, mas não mostram um resultado de lavagem satisfatório no caso de manchas graxas.

Polietileniminas que possuem um bloco de poli(óxido de etileno) interno e um bloco de poli(óxido de propileno) externo ainda serão usadas em composições limpadoras ou detergentes para lavagem de roupas.

US-A-4 076 497 descreve o uso de polietileniminas inicialmente etoxiladas e então propoxiladas que têm sido reagidas no total com 30 moles de óxido de alquileno, incluindo pelo menos 15 moles de óxido de propileno, por mol de grupo NH ativo como auxiliares para o tingimento

de fibras de poliéster e de celulose com corantes de dispersão. Contudo, as cadeias de óxido de alquilenos das polialquileniminas da invenção contêm no máximo 12 unidades de propilenoxila.

DE-A-22 27 546 descreve, tanto polietileniminas que possuem
5 a sequência de óxido de alquilenos reversa, quanto também polietileniminas que têm sido inicialmente etoxiladas e então propoxiladas como quebradoras de emulsões de óleo cru. Contudo, em comparação com as polialquileniminas da invenção, estas polietileniminas possuem um grau de alcoxilação total muito alto de pelo menos 105 moles de óxido de alquilenos por mol de grupo
10 NH alcoxilável e uma razão molar de óxido de propileno para óxido de etileno muito alta de 1,9 a 4:1 (ou inversamente uma razão molar de óxido de etileno para óxido de propileno muito baixa de 0,53 para 0,25).

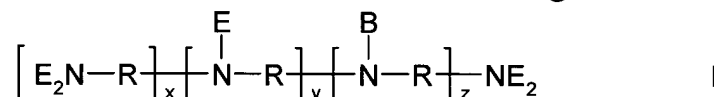
JP-A-2003-020585 descreve o uso de polietileniminas alcoxiladas em processos de descoloração. Tanto polietileniminas que são
15 preferivelmente exclusivamente etoxiladas ou se não são inicialmente etoxiladas e então alcoxiladas aleatoriamente com uma mistura de óxido de etileno / óxido de propileno, quanto um produto também é descrito o qual é baseado em uma polietilenimina de peso molecular médio M_w de 600 e tem sido reagido inicialmente com 100 moles de óxido de etileno e então com 100
20 moles de óxido de propileno por mol de grupo NH alcoxilável e assim possivelmente com uma quantidade muito maior de óxido de alquilenos do que no caso das polietileniminas da invenção.

Finalmente, EP-A-359.034 descreve auxiliares para a preparação e a estabilização de dispersões de pigmento não-aquosas que são
25 baseadas em pelo menos duas polietileniminas compreendendo blocos de poli(óxido de alquilenos). Quando polietileniminas que possuem um bloco externo de um óxido de alquilenos superior são usadas, elas são sempre compostas inicialmente etoxiladas e então butoxiladas, alguns dos quais contendo um bloco intermediário pequeno de poli(óxido de etileno).

Polietileniminas que possuem um bloco de poli(óxido de etileno) interno e um bloco de poli(óxido de propileno) externo são sempre adicionalmente reagidas com pelo menos um mol por mol de grupo NH ativo de um óxido de α -olefina (óxido de α -C₁₂/C₁₄-, C₁₆/C₁₈- ou C₂₀-C₂₈-olefina).

5 Um objetivo da invenção é proporcionar polímeros que são adequados como um aditivo para detergentes e composições limpadoras para lavagem de roupas para remoção de sujeira graxa de material têxtil e de superfícies duras. Em particular, os polímeros também devem exibir boa ação de soltura de sujeira graxa até mesmo em temperaturas de lavagem baixas.

10 Conseqüentemente, têm sido verificadas polialquileniminas solúveis em água anfífilicas alcoxiladas de fórmula geral I

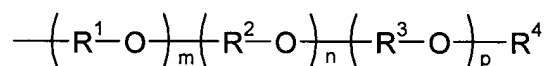


na qual as variáveis são cada uma definidas como segue:

R são radicais C₂-C₆-alquilenos lineares ou ramificados, idênticos ou diferentes;

15 B é uma ramificação;

E é uma unidade de alquilenoxila de fórmula



R¹ é 1,2-propileno, 1,2-butileno e/ou 1,2-isobutileno;

R² é etileno;

R³ é 1,2-propileno;

20 R⁴ são radicais idênticos ou diferentes: hidrogênio; C₁-C₄-alquila;

x, y, z são cada um de 2 a 150, onde a soma de x+y+z significa um número de unidades de alquilenimina que corresponde a um peso molecular médio M_w da polialquilenimina antes da alcoilação de 300 a

25 10.000;

m é um número racional de 0 a 2;

n é um número racional de 6 a 18;

p é um número racional de 3 a 12, onde $0,8 \leq n/p \leq 1,0$

$(x+y+z)^{1/2}$;

e seus produtos de quaternização.

5 Uma propriedade essencial das polietileniminas alcoxiladas da invenção é sua anfifilicidade, i.e. elas possuem uma razão balanceada de elementos estruturais hidrofóbicos e hidrofílicos e são portanto primeiramente hidrofóbicas suficientemente para absorverem sobre sujeiras graxas e para removerem as mesmas juntamente com os tensoativos e os componentes de
10 lavagem restantes dos detergentes e das composições limpadoras para lavagem de roupas, mas secundariamente também são suficientemente hidrofílicas para manterem a sujeira graxa solta no licor de limpeza e lavagem e evitarem a ressedimentação da mesma sobre a superfície.

Este efeito é alcançado pelas polietileniminas alcoxiladas
15 possuindo um bloco de poli(óxido de etileno) interno e um bloco de poli(óxido de propileno) externo, o grau de etoxilação e o grau de propoxilação não indo acima ou abaixo de valores limites específicos, e sua razão sendo pelo menos 0,8 e estando dentro de uma faixa cujo limite superior de acordo com a relação empiricamente verificada $n/p \leq 1,0 (x+y+z)^{1/2}$ é
20 determinada pelo peso molecular da polialquilenimina usada.

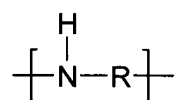
As polietileniminas alcoxiladas da invenção possuem um esqueleto básico que compreende átomos de nitrogênio de amina primária, secundária e terciária que são unidos por radicais alquilenos R e estão na forma dos seguintes grupos em arranjo aleatório:

25 - grupos amino primário que terminam a cadeia principal e as cadeias laterais do esqueleto básico e cujos átomos de hidrogênio são subsequentemente substituídos por unidades alquilenoxila:

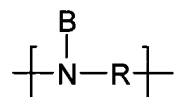


- grupos amino secundário cujo átomo de hidrogênio é

subseqüentemente substituído por unidades alquilenoxila:



- grupos amino terciário que ramificam a cadeia principal e as cadeias laterais:



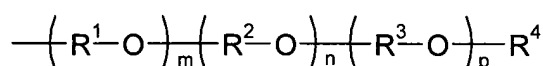
5 Antes da alquilação, a polialquilenimina possui um peso molecular médio M_w de 300 a 10.000. A soma de $y+z$ das unidades repetidas de grupos amino primário, secundário e terciário significa um número total de unidades de alquilenimina que corresponde a estes pesos moleculares.

O peso molecular M_w da polialquilenimina é preferivelmente de 500 a 7500 e com maior preferência de 1.000 a 6.000.

10 Os radicais R conectando os átomos de nitrogênio de amina podem ser radicais C_2 - C_6 -alquilenos lineares ou ramificados, idênticos ou diferentes. Um radical alquilenos ramificado preferido é 1,2-propileno. Um radical alquilenos R particularmente preferido é etileno.

15 Visto que ciclizações são possíveis na formação do esqueleto básico de polialquilenimina, também é possível que grupos amino cíclicos estejam presentes em uma extensão pequena no esqueleto básico e são naturalmente alcoxilados na mesma maneira que os grupos amino primário e secundário não-cíclicos.

20 Os átomos de hidrogênio dos grupos amino primário e secundário do esqueleto básico de polialquilenimina são substituídos por unidades alquilenoxila de fórmula



Nesta fórmula, as variáveis são cada uma definidas como segue:

R^1 é 1,2-propileno, 1,2-butileno e/ou 1,2-isobutileno,

preferivelmente 1,2-propileno;

R^2 é etileno;

R^3 é 1,2-propileno;

R^4 é hidrogênio ou C_1 - C_4 -alquila, preferivelmente hidrogênio;

5 m é um número racional de 0 a 2; quando $m \neq 0$, preferivelmente cerca de 1;

n é um número racional de 6 a 18;

p é um número racional de 3 a 12, onde $0,8 \leq n/p \leq 1,0$

$(x+y+z)^{1/2}$.

10 n e p são preferivelmente definidos como segue:

n é um número racional de 7 a 15;

p é um número racional de 4 a 10, onde $0,9 \leq n/p \leq 0,8$

$(x+y+z)^{1/2}$.

n e p são mais preferivelmente cada um definidos como segue:

15 n é um número racional de 8 a 12;

p é um número racional de 5 a 8, onde $1,0 \leq n/p \leq 0,4$

$(x+y+z)^{1/2}$.

A parte substancial destas unidades alquilenoxila é formada pelas unidades etilenoxila $-(R^2-O)_n-$ e pelas unidades propilenoxila $-(R^3-O)_p-$.

20 As unidades alquilenoxila também podem adicionalmente possuir uma proporção pequena de unidades propilenoxila ou butilenoxila $-(R^1-O)_m-$, i.e. a polialquilenimina pode ser reagida inicialmente com quantidades pequenas de até 2 moles, especialmente de 0,5 a 1,5 moles, em particular de 0,8 a 1,2 moles, de óxido de propileno ou de óxido de butileno

25 por mol de grupo NH presente, i.e. incipientemente alcoxiladas.

Esta modificação da polialquilenimina permite, se necessário, que a viscosidade da mistura reacional na alcoxilação seja abaixada. Contudo, a modificação geralmente não influencia as propriedades de desempenho da polialquilenimina alcoxilada e portanto não constitui uma medida preferida.

As polietileniminas alcoxiladas da invenção também podem ser quaternizadas. Um grau de quaternização adequado é de até 50%, em particular de 5% a 40%. A quaternização é efetuada preferivelmente pela introdução de grupos C_1 - C_4 -alquila e pode ser realizada em uma maneira costumeira pela reação com correspondentes haletos de alquila e sulfatos de dialquila.

A quaternização pode ser vantajosa com o objetivo de ajustar as polietileniminas alcoxiladas à composição particular da composição limpadora e do detergente para lavagem de roupas nas quais são usadas, e para alcançar melhor compatibilidade e/ou estabilidade de fases da formulação. As polietileniminas alcoxiladas preferivelmente não são quaternizadas.

As polietileniminas alcoxiladas da invenção podem ser preparadas em uma maneira conhecida.

Um procedimento preferido consiste inicialmente na realização de apenas na alcoxilação incipiente da polialquilenimina em uma primeira etapa.

Nesta etapa, a polialquilenimina é reagida apenas com uma porção da quantidade total de óxido de etileno usada, que corresponde a cerca de 1 mol de óxido de etileno por mol de grupo NH ou, quando a polialquilenimina for para ser modificada inicialmente com até 2 moles de óxido de propileno ou óxido de butileno por mol de Grupo NH, aqui também inicialmente apenas com até 1 mol desta óxido de alquilenos.

Esta reação é realizada geralmente na ausência de um catalisador em solução aquosa a de 70°C a 200°C, preferivelmente de 80°C a 160°C, sob uma pressão de até 1.000 kPa, em particular de até 800 kPa.

Em uma segunda etapa, a alcoxilação adicional é então efetuada pela reação subsequente de i) com a quantidade restante de óxido de etileno ou, no caso de uma modificação por óxido de alquilenos superior na

primeira etapa, com a totalidade de óxido de etileno e ii) com óxido de propileno.

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

A alcoxilação adicional pode ser realizada em substância (variante a) ou em um solvente orgânico (variante b). As condições do processo especificadas abaixo podem ser usadas tanto para a etoxilação quanto para a propoxilação subsequente.

Na variante a), a solução aquosa da polialquilenimina incipientemente alcoxilada ou obtida na primeira etapa, após adição do catalisador, é inicialmente desaguada. Isto pode ser feito em uma maneira simples pelo aquecimento para de 80°C a 150°C e destilação da água sob pressão reduzida de 1 kPa a 50 kPa. A reação subsequente com o óxido de alquilenos é efetuada tipicamente a de 70°C a 200°C, preferivelmente de 100°C a 180°C, e em uma pressão de até 1.000 kPa, em particular de até 800 kPa, e um tempo de agitação contínua de cerca de 0,5 h a 4 h a de cerca de 100°C a 160°C e pressão constante segue em cada caso.

Meios de reação adequados para variante b) são em particular

solventes orgânicos apróticos polares e não-polares. Exemplos de solventes apróticos não polares particularmente adequados incluem hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos tais como hexano, ciclo-hexano, tolueno e xileno. Exemplos de solventes apróticos particularmente adequados são éteres, em particular éteres cíclicos tais como tetraidrofurano e dioxano, N,N-dialquil-amidas tais como dimetil-formamida e dimetil-acetamida, e N-alkuil-lactamas tais como N-metil-pirrolidona. Claro que também é possível o uso de misturas destes solventes apróticos. Solventes preferidos são xileno e tolueno.

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

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

As polietileniminas alcoxiladas da invenção, como uma solução a 1% em peso em água destilada, possuem um ponto de névoa de geralmente $\leq 70^{\circ}\text{C}$, preferivelmente $\leq 65^{\circ}\text{C}$. O ponto de névoa está mais preferivelmente dentro da faixa de 25°C a 55°C.

As polietileniminas alcoxiladas da invenção são excelentemente adequadas como um aditivo promotor de soltura de sujeira para composições limpadoras e detergentes para lavagem de roupas. Exibem poder dissolvente elevado especialmente no caso de sujeira graxa. É de vantagem particular o fato de que exibem o poder de soltura de sujeira até mesmo em temperaturas de lavagem baixas.

As polietileniminas alcoxiladas da invenção podem ser adicionadas em composições limpadoras e detergentes para lavagem de roupas em quantidades de geralmente de 0,05% a 10% em peso, preferivelmente de 0,1% a 5% em peso e mais preferivelmente de 0,25% a 2,5% em peso, baseado na composição total particular.

Em adição, as composições limpadoras e detergentes para lavagem de roupas geralmente compreendem tensoativos e, se apropriados, outros polímeros como substâncias de lavagem, reforçadores, e outros ingredientes costumeiros, por exemplo, co-reforçadores, agentes complexantes, alvejantes, estabilizadores, inibidores de acinzentamento, inibidores de transferência de corante, enzimas e perfumes.

Exemplos

I. Preparação de polietileniminas alcoxiladas da invenção

Exemplo 1

Etoxilação incipiente

Em um autoclave de 2 L, 900 g de uma solução aquosa a 50% em peso de polietilenimina 5000 (peso molecular médio M_w de 5000) foram aquecidos a 80°C e purgados três vezes com nitrogênio até uma pressão de 500 kPa. Após o aumento da temperatura para 90°C, 461 g de óxido de etileno foram adicionados para até 500 kPa. A mistura foi agitada a 90°C sob uma pressão constante de 500 kPa por mais 1 hora. Frações voláteis foram removidas por extração com nitrogênio.

Foram obtidos 1345 g de uma solução aquosa a 68% em peso de polietilenimina 5000 que compreendia 1 mol de óxido de etileno por mol de ligação NH.

a) Etoxilação e propoxilação em substância

Em um autoclave de 2 L, uma mistura de 163 g da solução aquosa obtida na etoxilação incipiente e 13,9 g de uma solução aquosa de hidróxido de potássio 40% em peso foi aquecida para 70°C. Após purga três

vezes com nitrogênio para até uma pressão de 500 kPa, a mistura foi desaguada a 120°C e em uma pressão reduzida de 1,0 kPa por 4 h. Subseqüentemente, 506 g de óxido de etileno foram adicionados a 120°C até uma pressão de 800 kPa. A mistura foi agitada a 120°C e 800 kPa por 4 h.

- 5 Após descompressão e purga com nitrogênio, 519 g de óxido de propileno foram adicionados a 120°C até uma pressão de 800 kPa. A mistura foi agitada de novo a 120°C e 800 kPa por mais 4 h. Frações voláteis foram removidas por extração com nitrogênio.

- 10 1178 g de polietilenimina 5000 que compreendiam 10 moles de óxido de etileno e 7 moles de óxido de propileno por mol de ligação NH foram obtidos na forma de um líquido viscoso marrom claro (título de amina: 0,9276 mmol/g; pH de uma solução aquosa a 1% em peso: 10,67).

b) Etoxilação e propoxilação em xileno

- 15 Em um autoclave de 2 L, uma mistura de 137 g da solução aquosa obtida na etoxilação incipiente, 11,8 g de uma solução aquosa de hidróxido de potássio 40% em peso e 300 g de xileno foi purgada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 500 kPa. Em uma temperatura de camisa de 175°C, a água presente foi separada usando um separador de água suportado por uma corrente de nitrogênio suave dentro de 4 h.
- 20 Subseqüentemente, 428 g de óxido de etileno foram adicionados a 120°C até uma pressão de 300 kPa. A mistura foi agitada a 120°C sob uma pressão constante de 300 kPa por mais 2 h. 439 g de óxido de propileno foram então adicionados a 120°C até uma pressão de 300 kPa. A mistura foi agitada a 120°C e 300 kPa por mais 3 h. Após a remoção do solvente sob uma pressão
- 25 reduzida de 1,0 kPa, o produto de alcoxilação foi extraído com 400 kPa de vapor a 120°C por 3 h.

956 g de polietilenimina 5000 que compreendiam 10 moles de óxido de etileno e 7 moles de óxido de propileno por mol de ligação NH foram obtidos na forma de um líquido viscoso marrom claro (título de amina:

0,9672 mmol/g; pH de uma solução aquosa a 1% em peso: 10,69).

Exemplo 2

Em um autoclave de 2 L, uma mistura de 321 g de uma solução aquosa a 69,2% em peso de polietilenimina 5000 (1 mol de óxido de etileno por mol de ligação NH) que foi obtida em etoxilação incipiente analogamente ao exemplo 1 e 28 g de uma solução aquosa de hidróxido de potássio 40% em peso foi aquecida a 80°C. Após ela ter sido purgada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 500 kPa, a mistura foi desaguada a 120°C por 3 h e em um vácuo de 1,0 kPa. Subseqüentemente, 1020 g de óxido de etileno foram adicionados a 120°C até uma pressão de 800 kPa. A mistura foi então agitada a 120°C e 800 kPa por mais 4 h. Frações voláteis foram removidas por extração com nitrogênio.

1240 g de polietilenimina 5000 que compreendiam 9,9 moles de óxido de etileno por mol de ligação NH foram obtidos na forma de uma solução viscosa marrom (título de amina: 1,7763 mmol/g; pH de uma solução aquosa a 1% em peso: 11,3).

239 g de produto de etoxilação foram então, após purga três vezes com nitrogênio até uma pressão de 500 kPa, reagidos a 120°C com aprox. 87 g de óxido de propileno (precisão da medição +/-15 g) até uma pressão de 800 kPa. A mistura foi então agitada a 120°C e 800 kPa por 4 h. Frações voláteis foram removidas por extração com nitrogênio.

340 g de polietilenimina 5000 que compreendiam 9,9 moles de óxido de etileno e 3,5 moles de óxido de propileno por mol de ligação NH foram obtidos na forma de um líquido viscoso marrom claro (título de amina: 1,2199 mmol/g; pH de uma solução aquosa a 1% em peso: 11,05).

Exemplo 3

Etoxilação incipiente

Em um autoclave de 2 L, uma mistura de 516 g de polietilenimina 600 (peso molecular médio M_w de 600) e 10,3 g de água foi

jateada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 500 kPa e aquecida para 90°C. 528 g de óxido de etileno foram então adicionados na 90°C. A mistura foi agitada a 90°C sob uma pressão constante de 500 kPa por mais 1 h. Frações voláteis (especialmente água) foram removidas por extração com nitrogênio.

1040 g de polietilenimina 600 que compreendiam 1 mol de óxido de etileno por mol de ligação NH foram obtidos na forma de um líquido marrom.

Etoxilação e propoxilação em substância

Em um autoclave de 2 L, uma mistura de 86 g da polietilenimina 600 incipientemente etoxilada e 10,8 g de uma solução aquosa de hidróxido de potássio 40% em peso foi aquecida a 80°C. Após ela ter sido purgada três vezes com nitrogênio até uma pressão de 500 kPa, a mistura foi desaguada a 120°C e em um vácuo de 1,0 kPa por 2,5 h. Após a remoção do vácuo com nitrogênio, 384 g de óxido de etileno foram adicionados a 120°C. A mistura foi agitada a 120°C por mais 2 h. Após descompressão e purga com nitrogênio, 393 g de óxido de propileno foram adicionados a 120°C. A mistura foi de novo agitada a 120°C por mais 2 h. Frações voláteis foram removidas por extração com nitrogênio.

865 g de polietilenimina 600 que compreendiam 10 moles de óxido de etileno e 7 moles de óxido de propileno por mol de ligação NH foram obtidos na forma de um líquido viscoso marrom claro (título de amina: 1,0137 mmol/g; pH de uma solução aquosa a 1% em peso: 11,15).

Exemplo 4

7,3 g de sulfato de dimetila foram adicionados em gotas em 300 g de polietilenimina 5000 alcoxilada que havia sido obtida no exemplo 1b) e agitados a 60°C sob nitrogênio. No curso disto, a temperatura subiu para 70°C. Após agitação da mistura a 70°C por mais 3 horas, a mistura foi esfriada para a temperatura ambiente.

307 g de polietilenimina 5000, que compreendiam 10 moles de óxido de etileno e 7 moles de óxido de propileno por mol de ligação NH e tinham um grau de quaternização de 22% foram obtidos na forma de um líquido viscoso marrom (título de amina: 0,7514 mmol/g).

5 II. Uso de polietileniminas alcoxiladas da invenção em lavagem de roupas

Para testar seu desempenho de soltura de sujeira, as polietileniminas alcoxiladas foram adicionadas no licor de lavagem em três séries de experimentos juntamente com outros tensoativos e reforçadores especificados na tabela 1, como detergentes para lavagem de roupas modelo, 10 ou com um detergente para lavagem de roupas comercialmente disponível. Os panos de teste citados na tabela 2 foram então lavados sob as condições de lavagem especificadas nas tabelas 3a, 4a e 5a.

Soltura de sujeira dos panos de teste foi determinada pela sujeição dos panos de teste a uma medição de refletância a 460 nm antes e 15 após a lavagem. Remoção de sujeira foi computada dos valores de refletância R antes e após a lavagem e também do valor de refletância de um tecido de algodão branco de referência pela seguinte fórmula em %:

$$\text{Remoção de sujeira } [\%] = \frac{R(\text{após lavagem}) - R(\text{antes da lavagem})}{R(\text{algodão branco}) - R(\text{antes da lavagem})} \times 100$$

Todas as lavagens foram realizadas 2 x. Os valores de remoção de sujeira relatados sob os resultados de lavagem nas tabelas 3b, 4b e 20 5b correspondem à média dos valores medidos obtidos sob as mesmas condições. Os valores respectivamente obtidos sem polímero adicionado são relatados para comparação.

As quantidades usadas são baseadas em substância ativa 100%.

Tabela 1: Tensoativos e reforçador

Tensoativo 1	Lutensit [®] A-LBN 50 (BASF; C ₁₂ -alquil-benzeno-sulfonato linear (sal de Na))
Tensoativo 2	Plurafac [®] LF 401 (BASF; alcoxilato de álcool graxo)
Reforçador	tripolifosfato de sódio

Tabela 2: Panos de teste

TG 1	Trioleína colorida com Vermelho Sudão: 0,2 g de mancha sobre 5 g de tecido de algodão branco
TG 2	Azeite de oliva colorido com Vermelho Sudão: 0,2 g de mancha sobre 5 g de tecido de algodão branco
TG 3	WFK 10D (pano de WFK* sujo com sebo/pigmento)
TG 4	EMPA 118 (pano de EMPA** sujo com sebo/pigmento)
TG 5	Sebo Scientific Services***
TG 6	WFK 10PF (pano de WFK sujo com gordura vegetal/pigmento)
TG 7	CFT-CS10 (manteiga colorida sobre tecido de algodão de CFT****)
TG 8	CFT-CS 62 (gordura de porco colorida sobre tecido de algodão de CFT)
*	Research Institute for Cleaning Technology, Krefeld
**	Swiss Materials Testing and Research Institute, St. Gallen, CH
***	Scientific Services S/D, Inc., Sparrow Bush, NY, USA
****	Center for Test Materials BV, Vlaardingen, NL

Tabela 3a: Condições de lavagem

Instrumento	Launder-O-Meter (de Atlas, Chicago, USA)
Temperatura de lavagem	25°C
Dosagem de polímero	30 mg/L
Detergente para lavagem de roupas	detergente Model para lavagem de roupas de tensoativo 1/reforçador
Dosagem de tensoativo	300 mg/L
Dosagem de reforçador	200 mg/L
Dureza da água	2,5 mmol/L Ca: Mg 3:1
Razão de licor	12,5:1
Tempo de lavagem	30 min
Panos de teste	TG 1 e TG 2 Os panos de teste foram lavados separadamente com mais 5 g de tecido de algodão branco por pote.

5 Tabela 3b: Resultados da lavagem

Polímero	Remoção de sujeira [%]	
	TG 1	TG 2
de Exemplo 3	42,6	38,4
sem adição	38,5	32,4

Tabela 4a: Condições de lavagem

Instrumento	Launder-O-Meter (de Atlas, Chicago, USA)
Temperatura de lavagem	25°C
Dosagem de polímero	25 mg/L
Detergente para lavagem de roupas	Detergente Model para lavagem de roupas de tensoativo 1/tensoativo 2
Dosagem de tensoativo 1	150 mg/L
Dosagem de tensoativo 2	50 mg/L
Dureza da água	1,0 mmol/l Ca:Mg 3:1
Razão de licor	12,5:1
Tempo de lavagem	30 min
Panos de teste	TG 3, TG 4, TG 6, TG 7 e TG 8 Os panos de teste foram cada um cortados em 4 cm x 4 cm e costurados sobre algodão branco. Em cada caso, 2 tecidos de algodão com pano TG3, TG4 e TG6 costurados e também 2 tecidos de algodão com pano TG7 e TG8 costurados foram lavados juntos. Mais 5 g de tecido de algodão branco foram incluídos em cada lavagem.

Tabela 4b: Resultados de lavagem

Polímero	Remoção de sujeira [%]				
	TG 3	TG 4	TG 6	TG 7	TG 8
de Exemplo 3	29,7	8,2	48,1	6,6	3,9
sem adição	29,4	6,8	47,4	5,9	2,5

Tabela 5a: Condições de lavagem

Instrumento	Launder-O-Meter (de Atlas, Chicago, USA)
Temperatura de lavagem	25°C
Dosagem de polímero	(1) 20 mg/L; (2) 40 mg/L
Detergente para lavagem de roupas	Tide liquid (Procter & Gamble)
Dosagem de detergente para lavagem de roupas	1 g/L
Dureza da água	1,0 mmol/L Ca:Mg 3:1
Razão de licor	12,5:1
Tempo de lavagem	30 min
Panos de teste	TG 3, TG 4, TG 5 e TG 6 Os panos sujos foram cada um cortados em 4 cm x 4 cm e costurados sobre algodão branco. Em cada caso, 2 tecidos de algodão com pano sujo costurado foram lavados juntos. Mais 5 g de tecido de algodão branco foram incluídos em cada lavagem.

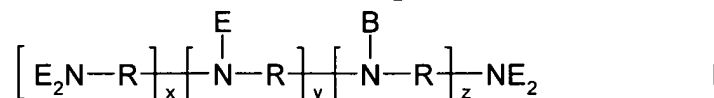
Tabela 5b: Resultados de lavagem

Polímero	Remoção de sujeira [%]			
	TG 3	TG 4	TG 5	TG 6
de Exemplo 3 (20 mg/L)	39,6	7,6	31,4	50,0
de Exemplo 3 (40 mg/L)	40,2	8,2	32,1	50,6
sem adição	37,2	5,4	28,5	44,4

Os resultados dos testes de lavagem mostram que a adição de polietileniminas alcoxiladas da invenção acarreta uma melhoria distinta em remoção de sujeira com relação às manchas graxas e oleosas de tecido de algodão.

REIVINDICAÇÕES

1. Polialquilenimina alcoxilada solúvel em água anfifílica, caracterizada pelo fato de ser de fórmula geral I

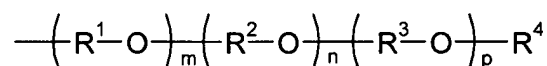


na qual as variáveis são definidas como segue:

5 R são radicais C₂-C₆-alquilenos lineares ou ramificados, idênticos ou diferentes;

B é uma ramificação;

E é uma unidade de alquilenoxila de fórmula



R¹ é 1,2-propileno, 1,2-butileno e/ou 1,2-isobutileno;

10 R² é etileno;

R³ é 1,2-propileno;

R⁴ são radicais idênticos ou diferentes: hidrogênio; C₁-C₄-alquila;

15 x, y, z são cada um de 2 a 150, onde a soma de x+y+z significa um número de unidades de alquilenimina que corresponde a um peso molecular médio M_w da polialquilenimina antes da alcoxilação de 300 a 10.000;

m é um número racional de 0 a 2;

n é um número racional de 6 a 18;

20 p é um número racional de 3 a 12, onde $0,8 \leq n/p \leq 1,0$
(x+y+z)^{1/2};

e seus produtos de quaternização.

2. Polialquilenimina alcoxilada de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R é etileno.

25 3. Polialquilenimina alcoxilada de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que R⁴ é hidrogênio.

4. Polialquilenimina alcoxilada de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que n é um número racional de 7 a 15 e p é um número racional de 4 a 10, onde $0,9 \leq n/p \leq 0,8 (x+y+z)^{1/2}$.

5. Polialquilenimina alcoxilada de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que n é um número racional de 8 a 12 e p é um número racional de 5 a 8, onde $1,0 \leq n/p \leq 0,6 (x+y+z)^{1/2}$.

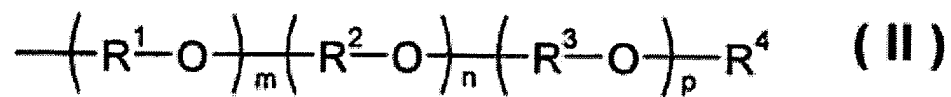
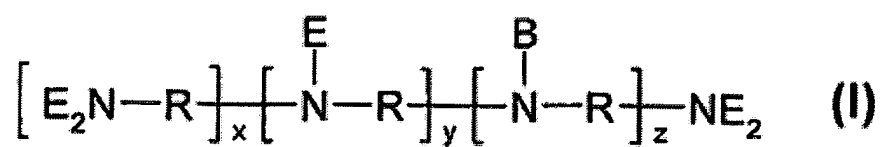
6. Polialquilenimina alcoxilada de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que a soma de $x+y+z$ significa um número de unidades de alquilenimina que corresponde a um peso molecular médio M_w da polialquilenimina antes da alcoxilação de 500 a 7500.

7. Polialquilenimina alcoxilada de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a soma de $x+y+z$ significa um número de unidades de alquilenimina que corresponde a um peso molecular médio M_w da polialquilenimina antes da alcoxilação de 1000 a 6000.

8. Polialquilenimina alcoxilada de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que até 50% dos átomos de nitrogênio presentes estão quaternizados.

9. Polialquilenimina alcoxilada de acordo com as reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que m é 0.

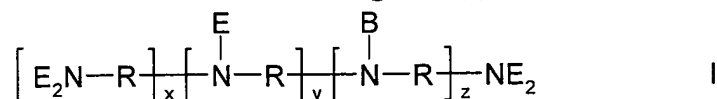
P# 0608172-0



RESUMO

“POLIALQUILENIMINA ALCOXILADA SOLÚVEL EM ÁGUA ANFIFÍLICA”

A invenção refere-se às polialquileniminas alcoxiladas solúveis em água anfifílicas de fórmula geral (I),

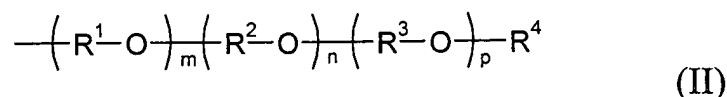


onde as variáveis possuem os seguintes significados:

R independentemente = C₂-C₆-alquilenos lineares ou ramificados,

B é uma ramificação,

E é uma unidade alquilenoxila de fórmula (II)



R¹ é 1,2-propileno, 1,2-butileno e/ou 1,2-isobutileno;

R² é etileno;

R³ é 1,2-propileno;

R⁴ independentemente = hidrogênio; C₁-C₄-alquila;

x, y, z cada um = 2 a 150, onde a soma de x+y+z indica um número de unidades de alquilenimina, o peso molecular médio M_w da polialquilenimina antes da alcoxilação é de 300 a 10.000,

m = número inteiro de 0 a 2;

n = número inteiro de 6 a 18;

p = número inteiro de 3 a 12, onde $0,8 \leq n/p \leq 1,0 (x+y+z)^{1/2}$ e seus produtos de quaternização.