

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 222**

51 Int. Cl.:

**C07C 217/08** (2006.01)

**A61K 8/41** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2014** **PCT/EP2014/056118**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014** **WO14154783**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2014** **E 14712683 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020** **EP 2978740**

54 Título: **Polieteraminas basadas en 1,3-dialcoholes**

30 Prioridad:

**28.03.2013 EP 13161517**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.03.2021**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**EBERT, SOPHIA;**  
**LUDOLPH, BJÖRN;**  
**WIGBERS, CHRISTOF WILHELM;**  
**MAAS, STEFFEN;**  
**HUELSKOETTER, FRANK;**  
**SCIALLA, STEFANO;**  
**BOECKH, DIETER;**  
**CHRISTMAS, KEVIN;**  
**EICHSTADT WAUN, AMY;**  
**LOUGHNANE, BRIAN J.;**  
**REES, DARREN;**  
**EIDAMSHAUS, CHRISTIAN;**  
**PANCHENKO, ALEXANDER y**  
**CHARRAK, MONIKA**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 809 222 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

Polieteraminas basadas en 1,3-dialcoholes

La presente invención se refiere a polieteraminas basadas en 1,3-dialcoholes, en particular a mezclas de polieteramina obtenibles por la alcoxilación y aminación de 1,3-dialcoholes.

- 5 Debido a la creciente popularidad de las telas de fácil cuidado hechas de fibras sintéticas, así como a los costos de energía cada vez mayores y a las crecientes preocupaciones ecológicas de los usuarios de detergentes, el popular lavado con agua caliente ahora ha pasado a un segundo plano para lavar telas en agua fría. Muchos detergentes de lavandería disponibles en el mercado incluso se anuncian como adecuados para lavar telas a 40 °C o 30 °C o  
10 incluso a temperatura ambiente. Para lograr un resultado de lavado satisfactorio a temperaturas tan bajas, resultados comparables a los obtenidos con lavados con agua caliente, las demandas de detergentes a baja temperatura son especialmente altas.

Se sabe que incluye ciertos aditivos en las composiciones de detergentes para mejorar el poder detergente de los tensioactivos convencionales a fin de mejorar la eliminación de manchas de grasa a temperaturas de 60 °C y menores.

- 15 El documento WO 86/07603 divulga que la composición de detergente que comprende un compuesto de amina alifática, además de al menos un tensioactivo aniónico y/o no iónico sintético, es conocida y ha conducido a mejores resultados de limpieza incluso a bajas temperaturas de lavado. Se dice que estos compuestos contribuyen a la mejora del rendimiento de lavado del detergente a temperaturas más bajas. Además, se conoce el uso de alcoxipropilaminas lineales modificadas con alquilo (secundarias) en detergentes para ropa para mejorar la limpieza  
20 a bajas temperaturas (WO90/03423). Sin embargo, estos detergentes para ropa conocidos no pueden lograr una limpieza satisfactoria cuando la ropa se lava a temperaturas frías.

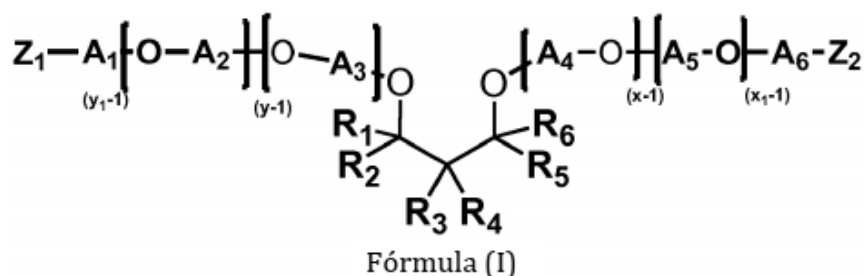
- Además, también se conoce el uso de polioxialquilenaminas primarias lineales (por ejemplo, Jeffamine® D-230) para estabilizar fragancias en detergentes para ropa y proporcionar un aroma más duradero (WO2009/065738). Además, se conoce el uso de aminas primarias ramificadas, trifuncionales, de alto peso molecular (peso molecular de al  
25 menos aproximadamente 1000) (por ejemplo, Polieteramina Jeffamine® T-5000) para suprimir la espuma en detergentes líquidos (WO01/76729).

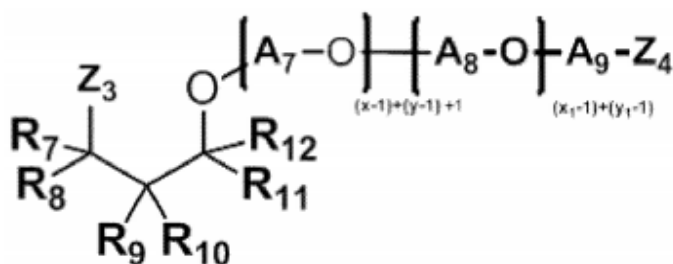
- Adicionalmente, el documento WO 2011/087793 lee sobre mezclas de eteramina que comprenden al menos 10 % en peso de una monoéter amina alcoxilada basada en alcoholes polihídricos que contienen de 2 a 4 grupos hidroxilo como compuesto de partida. También se divulga un procedimiento para la fabricación de estas mezclas de  
30 eteramina. Estos productos encuentran una aplicación como agente de curado o como materia prima en la síntesis de polímeros.

- Existe una necesidad continua de composiciones de limpieza que eliminen las manchas de grasa de los tejidos y otros materiales sucios, ya que las manchas de grasa son difíciles de eliminar. Las composiciones de limpieza convencionales dirigidas a la eliminación de grasa con frecuencia utilizan diversos compuestos de amina que  
35 tienden a mostrar fuertes impactos negativos sobre la blancura. Como consecuencia, todavía existe una necesidad continua de composiciones de aminas mejoradas que proporcionen una eliminación de grasa mejorada de los tejidos y otros materiales sucios y, al mismo tiempo, no afecten negativamente a la limpieza con arcilla.

Era un objeto de la presente invención proporcionar compuestos que mejorarían el rendimiento de lavado de los detergentes a bajas temperaturas, es decir, a temperaturas tan bajas como 30 °C o incluso más bajas.

- 40 Este objetivo se logró con una mezcla de eteramina que comprende al menos 90 % en peso, en base al peso total de la mezcla de eteramina, de una amina de Fórmula (I) y/o (II),

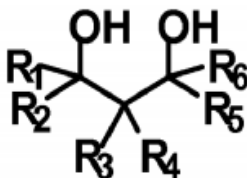




Fórmula (II)

- en donde  $R_1$ - $R_{12}$  se seleccionan independientemente de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, en el que al menos uno de  $R_1$ - $R_6$  y al menos uno de  $R_7$ - $R_{12}$  es diferente de H, en el que  $A_1$ - $A_9$  se seleccionan independientemente de alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2-10 átomos de carbono, con la máxima preferencia de 2-5 átomos de carbono, en el que  $Z_1$ - $Z_4$  se seleccionan independientemente de OH o  $NH_2$ , en el que al menos uno de  $Z_1$ - $Z_2$  y al menos uno de  $Z_3$ - $Z_4$  es  $NH_2$ , y en el que la suma de  $x+y$  está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 200, en el que  $x \geq 1$  y  $y \geq 1$ ; y  $x_1 + y_1$  está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 200, preferentemente 2-20, con mayor preferencia de 2-10, en donde  $x_1 \geq 1$  y  $y_1 \geq 1$ , y en el que la suma de  $x+y$  está en el intervalo de 3 a 20.
- 10 Preferentemente, la suma de  $x_1$  y  $y_1$  está en el intervalo de 2 a 20, con mayor preferencia en el intervalo de 2 a 10, incluso con mayor preferencia en el intervalo de 3 a 8 y aún con mayor preferencia en el intervalo de 2 a 4.
- En una realización preferente, la mezcla de eteramina comprende al menos 95 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de eteramina, de la amina de Fórmula (I) y/o (II).
- 15 En otra realización preferente,  $A_1$ - $A_9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en etileno, propileno o butileno, preferentemente cada uno de  $A_1$ - $A_9$  es propileno.
- En la fórmula (I) o (II),  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  son H y  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_9$  y  $R_{10}$  se seleccionan independientemente de alquilo C1-16 o arilo.
- Preferentemente, en la Fórmula (I) o (II),  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  son H y  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_9$  y  $R_{10}$  se seleccionan independientemente de un grupo butilo, un grupo etilo, un grupo metilo, un grupo propilo o un grupo fenilo.
- 20 Incluso con mayor preferencia, en la Fórmula (I) o (II),  $R_3$  y  $R_9$  son cada uno un grupo etilo,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  son cada uno H,  $R_4$  y  $R_{10}$  son cada uno un grupo butilo.
- La polieteramina de Fórmula (I) o Fórmula (II) tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 290 a aproximadamente 1.000 gramos/mol, preferentemente, de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 gramos/mol, incluso con mayor preferencia de aproximadamente 300 a aproximadamente 450 gramos/mol.
- 25 La mezcla de eteramina que comprende al menos 90 % en peso, en base al peso total de la mezcla de eteramina, de una eteramina de Fórmula (I) y/o (II) se puede obtener mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a) la reacción de 1,3-dioles de fórmula (III) con óxidos de alquileo  $C_2$ - $C_{18}$ , en el que la relación molar de los 1,3-diol con respecto a óxidos de alquileo  $C_2$ - $C_{18}$  están en el intervalo de 1:2 a 1:10,



Fórmula (III)

- 30 con  $R_1$ - $R_6$  son independientemente uno del otro H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo y al menos un grupo seleccionado de  $R_1$ - $R_6$  es diferente de H,
- b) la aminación de los 1, 3-dioles alcoxilados con amoniaco.

En una realización preferente, esta mezcla de eteramina comprende al menos el 95 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de eteramina, de la eteramina obtenida.

En una realización preferente, la relación molar de 1,3-diol con respecto a óxidos de alquileo  $C_2-C_{18}$  están en el intervalo de 1:3 a 1:8, incluso con mayor preferencia en el intervalo de 1:4 a 1:6.

- 5 Preferentemente los óxidos de alquileo  $C_2-C_{18}$  se seleccionan del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos, incluso con mayor preferencia óxido de alquileo  $C_2-C_{18}$  es óxido de propileno.

Preferentemente en el 1,3-diol de Fórmula (III)  $R_1, R_2, R_5, R_6$  son H y  $R_3, R_4$  son alquilo  $C_1-16$  o arilo.

- 10 El 1,3-diol de Fórmula (III) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-fenil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 2-etil-1,3-hexandiol.

Etap a): alcoxilación

Los 1,3 dioles sustituidos (Fórmula III) se sintetizan de acuerdo con WO10026030, WO10026066, WO09138387, WO09153193, WO10010075.

- 15 Los 1,3-dioles adecuados (Fórmula III) son, por ejemplo: 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-pentil-2-propil-1,3-propanodiol, 2- (2-metil) butil-2-propil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-metilo-1,3 propanodiol, 2,2-dibutil-1,3-propanodiol, 2,2-di (2-metilpropil)-1,3-propanodiol, 2-isopropil-2-metil-1,3- propanodiol, etc.

- 20 Los 1,3-dioles preferentes son 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-fenil-1,3-propanodiol.

Los 1,3-dioles alcoxilados se obtienen por reacción de 1,3-dioles (Fórmula III) con óxidos de alquileo y pueden verse afectados de acuerdo con los procedimientos generales de alcoxilación conocidos en la técnica.

- 25 Los 1,3-dioles alcoxilados pueden prepararse de una manera conocida por reacción de 1,3-dioles con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo adecuados son óxidos de alquileo  $C_2-C_{18}$  tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno, etc. Los óxidos de alquileo preferente  $C_2-C_{18}$  son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos.

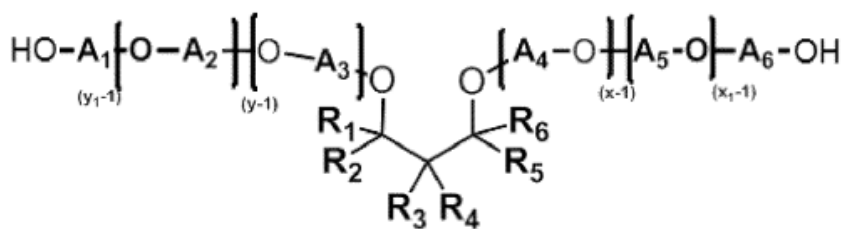
- 30 Los 1,3-dioles se hacen reaccionar con un solo óxido de alquileo o combinaciones de dos o más óxidos de alquileo diferentes. Usando dos o más óxidos de alquileo diferentes, el polímero resultante se puede obtener como una estructura en bloques o una estructura aleatoria.

La relación molar de la relación molar de los 1,3-diol con respecto a óxidos de alquileo  $C_2-C_{18}$  en los que se lleva a cabo la reacción de alcoxilación se encuentra en el intervalo de 1:2 a 1:10, preferentemente en el intervalo de 1:3 a 1:8, incluso con mayor preferencia en el intervalo de 1:4 a 1:6.

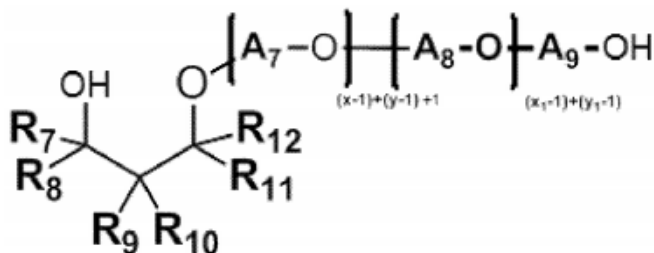
- 35 Esta reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de un catalizador en una solución acuosa a una temperatura de reacción de aproximadamente 70 a aproximadamente 200 °C y preferentemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 160 °C. Esta reacción puede verse afectada a una presión de hasta aproximadamente 10 bar, y en particular hasta aproximadamente 8 bar.

- 40 Ejemplos de catalizadores adecuados son catalizadores básicos tales como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, alcóxidos de metales alcalinos, en particular alcóxidos de sodio y potasio  $C_1-C_4$ , tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio y terc-butóxido de potasio, hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos como el hidruro de sodio y el hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos como el carbonato de sodio y el carbonato de potasio. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinos, dando preferencia particular al hidróxido de potasio y al hidróxido de sodio. Las cantidades de uso típicas para la base son de 0,05 a 10 % en peso, en particular de 0,1 a 2 % en peso, en base a la
- 45 cantidad total de polialquilenimina y óxido de alquileo.

Alcoxilación con x+y óxidos de alquileo  $C_2-C_{18}$  conducen a estructuras como las dibujadas en la Fórmula IV y/o Fórmula V



Fórmula (IV)



Fórmula (V)

en el que R<sub>1</sub>-R<sub>12</sub> se seleccionan independientemente de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo,

en el que al menos uno de R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> y al menos uno de R<sub>7</sub>-R<sub>12</sub> es diferente de H,

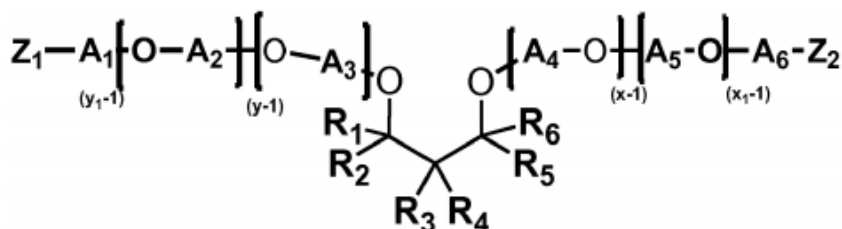
5 en la que A<sub>1</sub>-A<sub>9</sub> se seleccionan independientemente de alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2-10 átomos de carbono, con la máxima preferencia de 2-5 átomos de carbono,

y en la que la suma de x+y está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 200, en donde x≥1 y y≥1; y x<sub>1</sub> + y<sub>1</sub> está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 200, preferentemente 2-20, con

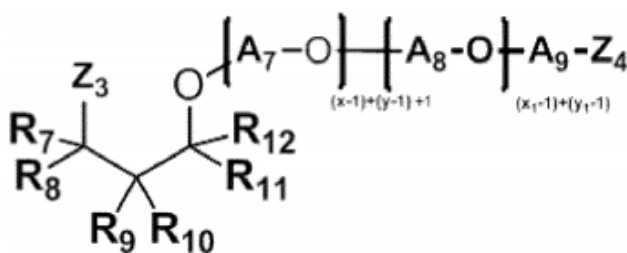
10 mayor preferencia de 2-10, en donde x<sub>1</sub>≥1 y y<sub>1</sub>≥1, y en donde la suma de x+y está en el intervalo de 3 a 20.

Etapas b): aminación

La aminación de los 1,3-dioles alcoxilados conduce a nuevas estructuras con Fórmula I y/o (II):



Fórmula (I)



Fórmula (II)

15 en la que R<sub>1</sub>-R<sub>12</sub> se seleccionan independientemente de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo,

en la que al menos uno de  $R_1-R_6$  y al menos uno de  $R_7-R_{12}$  es diferente de H,

en la que  $A_1-A_9$  se seleccionan independientemente de alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2-10 átomos de carbono, con la máxima preferencia de 2-5 átomos de carbono,

5 en la que  $Z_1-Z_4$  se seleccionan independientemente de OH o  $NH_2$ , en el que al menos uno de  $Z_1-Z_2$  y al menos uno de  $Z_3-Z_4$  es  $NH_2$ , y en donde la suma de  $x+y$  está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 200,

10 en donde  $x \geq 1$  y  $y \geq 1$ ; y  $x_1 + y_1$  está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 200, preferentemente 2-20, con mayor preferencia de 2-10, en el que  $x_1 \geq 1$  y  $y_1 \geq 1$ , y en el que la suma de  $x+y$  está en el intervalo de 3 a 20.

Las polietereaminas de acuerdo con la Fórmula (I) y/o (II) se obtienen por aminación reductora de la mezcla alcoxilada de 1,3-diol (Fórmula IV y V) con amoníaco en presencia de hidrógeno y un catalizador que contiene níquel. Los catalizadores adecuados se describen en el documento WO 2011/067199 A1 y en el documento WO2011/067200 A1, y en el documento EP0696572 B1. Los catalizadores preferentes son catalizadores que  
15 contienen cobre, níquel y cobalto, en los que el material catalíticamente activo de los catalizadores, antes de la reducción de los mismos con hidrógeno, comprende compuestos de oxígeno de aluminio, cobre, níquel y cobalto, y en el intervalo de 0,2 a 5,0 % en peso de compuestos de oxígeno de estaño, calculado como  $SnO$ . Otros catalizadores preferentes son catalizadores que contienen cobre, níquel y cobalto soportados, en los que el material catalíticamente activo de los catalizadores, antes de la reducción de los mismos con hidrógeno, comprende  
20 compuestos de oxígeno de aluminio, cobre, níquel, cobalto y estaño, y en el intervalo de 0,2 a 5,0 % en peso de compuestos de oxígeno de itrio, lantano, cerio y/o hafnio, cada uno calculado como  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$  y  $Hf_2O_3$  respectivamente. Otro catalizador preferente es un catalizador de circonio, cobre y níquel, en el que la composición catalíticamente activa comprende del 20 al 85 % en peso de compuestos de circonio que contienen oxígeno, calculados como  $ZrO_2$ , del 1 al 30 % en peso de compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculado como  $CuO$ ,  
25 de 30 a 70 % en peso de compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculado como  $NiO$ , de 0,1 a 5 % en peso de compuestos de aluminio y/o manganeso que contienen oxígeno, calculado como  $Al_2O_3$  y  $MnO_2$  respectivamente.

Para la etapa de aminación reductora, se puede usar catalizador soportado y no soportado. El catalizador soportado, por ejemplo, se obtiene por deposición de los componentes metálicos de las composiciones catalizadoras sobre materiales de soporte conocidos por los expertos en la técnica, usando técnicas que son bien conocidas en la  
30 técnica, que incluyen, sin limitación, formas conocidas de alúmina, sílice, carbón vegetal, carbono, grafito, arcillas, mordenitas; y tamices moleculares, para proporcionar catalizadores soportados también. Cuando se soporta el catalizador, las partículas de soporte del catalizador pueden tener cualquier forma geométrica, por ejemplo, la forma de esferas, tabletas o cilindros en una versión regular o irregular.

El procedimiento puede llevarse a cabo en de forma continua o discontinuo, por ejemplo, en un autoclave, reactor de tubo o reactor de lecho fijo. El diseño del reactor tampoco es estrictamente crítico. La alimentación a la misma puede estar fluyendo hacia arriba o hacia abajo, y se pueden emplear características de diseño en el reactor que optimizan el flujo de tapón en el reactor.

Los subproductos que contienen funciones amino secundarias o terciarias pueden formarse en condiciones de reacción de aminación. Las aminas secundarias se obtienen, por ejemplo, a partir de una reacción de un diol total o parcialmente aminado con otro diol total y/o parcialmente aminado. Las aminas terciarias se forman, por ejemplo,  
40 mediante una reacción de una amina secundaria con otro diol total o parcialmente aminado.

El grado de aminación está entre 50 y 100 %, preferentemente entre 60 y 100 % y con mayor preferencia entre 70-100 % e incluso con mayor preferencia entre 90 y 100 %.

45 El grado de aminación se calcula a partir del valor de amina total (AZ) dividido por la suma del valor total de acetilables (AC) y el valor de amina terciaria (terc. AZ) multiplicado por 100: (AZ total: (AC + terc. AZ) x100).

El valor de amina total (AZ) se determina de acuerdo con DIN 16945.

El valor total de acetilables (AC) se determina según DIN 53240.

La amina secundaria y terciaria se determina de acuerdo con ASTM D2074-07.

El valor de hidroxilo se calcula a partir de (valor total de acetilables + valor de amina terciaria)- valor de amina total.

50 En otra realización preferente, las eteraminas de la invención también se pueden hacer reaccionar adicionalmente con un ácido. El ácido puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido láctico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, cloruro de hidrógeno, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido valérico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, sebácico, ácido, ácido glutárico, ácido glucárico, ácido tartárico, ácido málico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido ftálico, ácido oleico, ácido esteárico y sus mezclas. En

una realización alternativa, las eteraminas de la invención pueden, en forma protonada, tener un tensioactivo como contraión, tal como se obtiene, por ejemplo, del ácido alquilbencenosulfónico lineal.

Las poliéter aminas terciarias sustituidas con dialquilo pueden prepararse a partir de las respectivas poliéter aminas primarias mediante aminación reductora. Los procedimientos típicos implican el uso de formaldehído u otros alquilaldehídos como etanal, 1-propanal o 1-butanal en presencia de un donante de hidrógeno como ácido fórmico o en presencia de gas hidrógeno y un catalizador que contiene metal de transición.

Alternativamente, se pueden obtener poliéter aminas terciarias sustituidas con dialquilo haciendo reaccionar un alcohol poliéter con una dialquilamina como, por ejemplo, dimetilamina en presencia de un catalizador de metal de transición adecuado, preferentemente en presencia adicional de hidrógeno y bajo eliminación continua del agua de reacción.

Aplicaciones:

Las mezclas de eteramina de la invención se pueden usar para el cuidado personal, especialmente en formulaciones de champú y gel de baño.

También pueden usarse como agente de curado para resinas epoxídicas o como reactivo en la producción de polímeros, pero también en poliuretanos, poliureas, resinas epoxídicas, poliamidas.

Las polieteraminas de la invención han demostrado ser efectivas para la eliminación de manchas, particularmente grasa, del material sucio. Además, las composiciones de limpieza con polieteraminas de la invención tampoco tienen los negativos de limpieza observados con las composiciones de limpieza de amina convencionales para manchas blanqueables hidrófilas, tales como café, té, vino o partículas. Además, para la eliminación de manchas de la tela blanca, las composiciones de limpieza con polieteraminas de la invención no causan los efectos negativos de la blancura que comercialmente producen las composiciones de limpieza de aminas.

Una ventaja adicional de las composiciones de limpieza que comprenden las polieteraminas de la invención es su capacidad para eliminar manchas de grasa en soluciones de limpieza con agua fría, mediante el pretratamiento de la mancha de grasa fuera de la lavadora, seguido de lavado con agua fría. Sin estar limitados por la teoría, las soluciones de agua fría tienen el efecto de hacer que las grasas se endurezcan o solidifiquen, haciendo que las grasas sean más resistentes a la eliminación, especialmente de la tela. Sin embargo, las composiciones de limpieza con mezclas de eteramina de acuerdo con la Fórmula (I) y/o (II) son sorprendentemente efectivas cuando se usan en el pretratamiento seguido de limpieza con agua fría.

Como se usa en la presente memoria, la frase "composición limpiadora" incluye composiciones y formulaciones diseñadas para limpiar material sucio. Dichas composiciones incluyen, pero no se limitan a, composiciones y detergentes para limpieza de ropa, composiciones suavizantes de telas, composiciones para realzar telas, composiciones para refrescar telas, prelavado de ropa, pretratamiento de ropa, aditivos para ropa, productos en aerosol, agente o composición para limpieza en seco, aditivo para enjuague de ropa, lavado aditivo, tratamiento de tejido postrino, coadyuvante de planchado, formulación de dosis unitaria, formulación de entrega retardada, composición líquida para lavar platos a mano, detergente contenido sobre o en un sustrato poroso o lámina no tejida, agente lavavajillas automático, limpiador de superficies duras y otras formas adecuadas que pueden ser evidente para un experto en la técnica en vista de las enseñanzas de la presente memoria.. Dichas composiciones pueden usarse como un tratamiento previo al lavado, un tratamiento posterior al lavado, pueden agregarse durante el ciclo de enjuague o lavado de la operación de lavado, o usarse en aplicaciones de limpieza de cuidado doméstico. Las composiciones de limpieza pueden tener una forma seleccionada de líquido, polvo, dosis unitaria monofásica o multifásica, bolsa, tableta, gel, pasta, barra o escama.

Las composiciones de limpieza descritas en la presente memoria pueden incluir de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 %, en algunos ejemplos, de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 5 %, y en otros ejemplos, de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 3 %, en peso de la composición, de un polialquilenglicol terminado en amina de Fórmula I y/o II.

Las mezclas de eteramina de la invención son efectivas para la eliminación de manchas, particularmente grasa, del material sucio. Las composiciones de limpieza que contienen los polialquilenglicoles terminados en amina de la invención tampoco exhiben los negativos de limpieza observados con las composiciones de limpieza que contienen aminas convencionales en las manchas blanqueables hidrófilas, tales como café, té, vino o partículas. Además, a diferencia de las composiciones de limpieza convencionales que contienen amina, los polialquilenglicoles terminados en amina de la invención no contribuyen a la blancura negativa en los tejidos blancos.

Una ventaja adicional de las composiciones de limpieza que contienen la mezcla de eteramina de la invención es su capacidad para eliminar las manchas de grasa en agua fría, por ejemplo, mediante el pretratamiento de una mancha de grasa seguido de lavado con agua fría. Sin estar limitado por la teoría, se cree que las soluciones de lavado con agua fría tienen el efecto de endurecer o solidificar la grasa, haciendo que la grasa sea más resistente a la eliminación, especialmente en la tela. Las composiciones de limpieza que contienen los polialquilenglicoles

terminados en amina de la invención son sorprendentemente eficaces cuando se usan como parte de un régimen de pretratamiento seguido de lavado con agua fría.

### **Sistema tensioactivo**

Las composiciones de limpieza comprenden un sistema tensioactivo en una cantidad suficiente para proporcionar las propiedades de limpieza deseadas. En algunas realizaciones, la composición limpiadora comprende, en peso de la composición, de aproximadamente 1 % a aproximadamente 70 % de un sistema tensioactivo. En otras realizaciones, la composición limpiadora líquida comprende, en peso de la composición, de aproximadamente 2 % a aproximadamente 60 % del sistema tensioactivo. En realizaciones adicionales, la composición de limpieza comprende, en peso de la composición, de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 % del sistema tensioactivo. El sistema tensioactivo puede comprender un tensioactivo detergente seleccionado entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos de ion híbrido, tensioactivos anfóteros, tensioactivos anfóteros y mezclas de los mismos. Los expertos en la técnica entenderán que un tensioactivo detergente abarca cualquier tensioactivo o mezcla de tensioactivos que proporcionen beneficios de limpieza, eliminación de manchas o lavado al material sucio.

### **Aditivos de limpieza adjuntos**

Las composiciones de limpieza de la invención también pueden contener aditivos de limpieza adjuntos. Los aditivos de limpieza adyuvantes adecuados incluyen coadyuvantes, estructurantes o espesantes, agentes antirredeposición/eliminación de suciedad de arcilla, agentes de liberación de suciedad poliméricos, agentes dispersantes poliméricos, agentes limpiadores de grasa poliméricos, enzimas, sistemas estabilizadores de enzimas, compuestos blanqueadores, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, abrillantadores, colorantes, agentes colorantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, agentes quelantes, supresores de espuma, suavizantes y perfumes.

### **Métodos de uso**

La presente invención incluye métodos para limpiar material sucio. Como apreciará un experto en la técnica, las composiciones de limpieza de la presente invención son adecuadas para su uso en aplicaciones de pretratamiento de lavandería, aplicaciones de limpieza de lavandería y aplicaciones de cuidado doméstico.

Tales procedimientos incluyen, pero no se limitan a, las etapas de poner en contacto las composiciones de limpieza en forma pura o diluidas en licor de lavado, con al menos una porción de un material sucio y luego opcionalmente enjuagar el material sucio. El material sucio puede someterse a una etapa de lavado antes de la etapa de enjuague opcional.

Para su uso en aplicaciones de pretratamiento de lavandería, el procedimiento puede incluir poner en contacto las composiciones de limpieza descritas en la presente memoria con tela sucia. Después del pretratamiento, la tela sucia puede lavarse en una lavadora o enjuagarse.

Los procedimientos de lavado a máquina pueden comprender tratar ropa sucia con una solución de lavado acuosa en una lavadora que haya disuelto o dispensado en ella una cantidad eficaz de una composición de limpieza para lavado a máquina de acuerdo con la invención. Una "cantidad eficaz" de la composición de limpieza significa de aproximadamente 20g a aproximadamente 300g de producto disuelto o disperso en una solución de lavado de volumen de aproximadamente 5L a aproximadamente 65L. Las temperaturas del agua pueden variar de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 100 °C. La relación de agua a material sucio (por ejemplo, tela) puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1. En el contexto de una composición de lavandería para telas, los niveles de uso también pueden variar dependiendo no solo del tipo y la gravedad de los suelos y las manchas, sino también de la temperatura del agua de lavado, el volumen de agua de lavado y el tipo de lavadora (por ejemplo, lavadora automática de tipo japonés de carga vertical, carga frontal, carga superior, eje vertical).

Las composiciones de limpieza en la presente memoria pueden usarse para lavar tejidos a temperaturas de lavado reducidas. Estos procedimientos de lavado de telas comprenden las etapas de suministrar una composición de limpieza de ropa al agua para formar un licor de lavado y agregar un tejido de lavado a dicho licor de lavado, en el que el licor de lavado tiene una temperatura de más de 0 °C a aproximadamente 20 °C, o a aproximadamente 15 °C, o a aproximadamente 10 °C. La tela puede ponerse en contacto con el agua antes, o después, o simultáneamente con, poner en contacto la composición de limpieza de la ropa con agua.

Otro procedimiento incluye poner en contacto un sustrato no tejido impregnado con una realización de la composición de limpieza con material sucio. Como se usa en la presente memoria, "sustrato no tejido" puede comprender cualquier lámina o banda no tejida convencionalmente que tenga las características de peso base, calibre (espesor), capacidad de absorción y resistencia adecuadas. Los ejemplos no limitantes de sustratos no tejidos adecuados disponibles comercialmente incluyen los comercializados bajo los nombres comerciales SON-TARA® por DuPont y POLYWEB® por James River Corp.

También se incluyen procedimientos de lavado de manos y lavado de manos combinado con lavadoras semiautomáticas.

#### **Procedimientos para lavar platos a máquina**

- 5 Se incluyen procedimientos para lavar a máquina o para lavar a mano platos sucios, vajillas, cubiertos u otros utensilios de cocina. Un procedimiento para lavar platos a máquina comprende tratar platos sucios, vajillas, cubiertos u otros utensilios de cocina con un líquido acuoso que haya disuelto o dispensado una cantidad efectiva de una composición para lavar platos a máquina de acuerdo con la invención. Por una cantidad efectiva de la composición para lavar platos a máquina se entiende de aproximadamente 8 g a aproximadamente 60 g de producto disuelto o disperso en una solución de lavado de volumen de aproximadamente 3 L a aproximadamente 10 L.
- 10 Un procedimiento para lavar los platos a mano comprende la disolución de la composición de limpieza en un recipiente que contiene agua, seguido de poner en contacto platos sucios, vajillas, cubiertos u otros utensilios de cocina con el licor para lavar platos, luego frote, limpie o enjuague a mano los platos sucios, la vajilla, los cubiertos u otros utensilios de cocina. Otro procedimiento para lavar los platos a mano comprende la aplicación directa de la composición de limpieza sobre platos sucios, vajillas, cubiertos u otros utensilios de cocina, luego fregar, limpiar o enjuagar los platos, cubiertos, cubiertos u otros utensilios de cocina sucios. En algunos ejemplos, una cantidad efectiva de composición de limpieza para el lavado manual de vajilla es de aproximadamente 0,5 ml. a unos 20 ml. diluido en agua.
- 15

#### **Envase para las composiciones**

- 20 Las composiciones de limpieza descritas en la presente memoria pueden envasarse en cualquier recipiente adecuado, incluidas las construidas a partir de papel, cartón, materiales plásticos y cualquier laminado adecuado. Un tipo de empaque opcional se describe en la Solicitud Europea No. 94921505.7.

#### **Aditivo de bolsa multicompartimento**

Las composiciones de limpieza descritas en la presente memoria también se pueden empaquetar como una composición de limpieza de múltiples compartimentos. Síntesis **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1**

1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno

- 30 En un autoclave de 2 L, se mezclaron 322,6 g de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y 7,9 g de KOH (50 % en agua) y se agitó al vacío (<10 mbar) a 120 °C por 2 h. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 467,8 g de óxido de propileno en porciones dentro de 6 h. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h adicionales a 140 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. El catalizador de hidróxido de potasio se eliminó mediante la adición de 2,3 g de silicato de magnesio sintético (Macrosorb MP5plus, Ineos Silicas Ltd.), agitando a 100 °C durante 2 h y filtrando. Se obtuvo un aceite amarillento (772,0 g, índice de hidroxilo: 248,5 mg de KOH/g).

- 35 b) 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

- 40 En un autoclave de 9 litros, se mezclaron 600 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 1-a, 1250 g de THF y 1500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tablas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 18 horas a 205 °C, la presión total se mantuvo a 270 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, el producto final se recogió, se filtró, se purgó el exceso de amoníaco y se separó en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 560 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de los mismos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.

| Valor de amina total<br>mg KOH/g | Acetilables<br>totales<br>mg KOH/g | Valor de amina<br>secundaria y terciaria<br>mg KOH/g | Valor de<br>Amina terciaria<br>mg KOH/g | Valor de<br>hidroxilo<br>mg<br>KOH/g | Grado de<br>aminación<br>en % | Amina<br>primaria<br>en % de la<br>amina total |
|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|
| 277,66                           | 282,50                             | 4,54                                                 | 0,86                                    | 5,70                                 | 98,59                         | 98,36                                          |

**Ejemplo 2**

1 mol de 2,2,4-trimetil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2,2,4-trimetil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno

327,3 g de 2,2,4-trimetil-1,3-pentano diol fundido y 8,5 g de KOH (50 % en agua) se deshidrataron durante 2 h a 80 °C y <10 mbar en un autoclave de 2 L. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 519,4 g de óxido de propileno en porciones dentro de 6 h. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h adicionales a 140 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. El catalizador se eliminó añadiendo 2,5 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 h y filtrando. Se obtuvo un aceite amarillento (825,0 g, índice de hidroxilo: 172,3 mg de KOH/g).

b) 1 mol de 2,2,4-trimetil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

En un autoclave de 9 L, se mezclaron 700 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 2-a, 1.000 ml de THF y 1500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en el documento EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tablas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 horas a 205 °C, la presión total se mantuvo a 280 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, el producto final se recogió, se filtró, se purgó el exceso de amoníaco y se separó en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 670 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de los mismos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.

| Valor de amina total | Acetilables totales | Valor de amina secundaria y terciaria | Valor de amina terciaria | Valor de hidroxilo | Grado de aminación | Amina primaria         |
|----------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| mg KOH/g             | mg KOH/g            | mg KOH/g                              | mg KOH/g                 | mg KOH/g           | en %               | en % de la amina total |
| 179,70               | 224,80              | 0,45                                  | 0,21                     | 45,31              | 79,86              | 99,75                  |

**Ejemplo 3**

1 mol de 2,2-dietil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2,2-dietil-1,3-propano-diol + 4 mol de óxido de propileno

197,4 g de 2,2-dietil-1,3-propanodiol fundido y 5,4 g de KOH (50 % en agua) se deshidrataron durante 2 h a 80 °C y <10 mbar en un autoclave de 2 L. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 346,4 g de óxido de propileno en porciones dentro de 4 h. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h adicionales a 140 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. El catalizador se eliminó añadiendo 1,6 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 h y filtrando. Se obtuvo un aceite amarillento (530,0 g, índice de hidroxilo: 267,8 mg de KOH/g).

b) 1 mol de 2,2-dietil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

En un autoclave de 9 L, se mezclaron 500 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 3-a, 1200 ml de THF y 1500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tablas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 horas a 205 °C, la presión total se mantuvo a 270 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, el producto final se recogió, se filtró, se purgó el exceso de amoníaco y se separó en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 470 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de los mismos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3.

| Valor de amina total | Acetilables totales | Valor de amina secundaria y terciaria | Valor de amina terciaria | Valor de hidroxilo | Grado de aminación | Amina primaria         |
|----------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| mg KOH/g             | mg KOH/g            | mg KOH/g                              | mg KOH/g                 | mg KOH/g           | en %               | en % de la amina total |
| 292,40               | 300,88              | 3,78                                  | 0,72                     | 9,20               | 96,95              | 98,71                  |

**Ejemplo 4**

1 mol de 2-metil-2-propil-1,3-propandiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2-metil-2-propil-1,3-propandiol + 4 mol de óxido de propileno

Se deshidrataron 198,3 g de 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol fundido y 5,5 g de KOH (50 % en agua) durante 2 h a 80 °C y <10 mbar en un autoclave de 2 L. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 348,0 g de óxido de propileno en porciones dentro de 4 h. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h adicionales a 140 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. El catalizador se eliminó añadiendo 1,6 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 h y filtrando.

Se obtuvo un aceite amarillento (520,0 g, índice de hidroxilo: 308,1 mg de KOH/g).

b) 1 mol de 2-metil-2-propil-1,3-propandiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

En un autoclave de 9 L, se mezclaron 500 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 4-a, 1.200 ml de THF y 1.500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en el documento EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tablas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 horas a 205 °C, la presión total se mantuvo a 270 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, el producto final se recogió, se filtró, se purgó el exceso de amoníaco y se separó en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 470 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de los mismos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4.

| Valor de amina total | Acetilables totales | Valor de amina secundaria y terciaria | Valor de amina terciaria | Valor de hidroxilo | Grado de aminación | Amina primaria         |
|----------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| mg KOH/g             | mg KOH/g            | mg KOH/g                              | mg KOH/g                 | mg KOH/g           | en %               | en % de la amina total |
| 292,45               | 301,76              | 3,01                                  | 1,33                     | 10,64              | 96,49              | 98,97                  |

**Ejemplo 5**

1 mol de 2-etil-1,3-hexano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2-etil-1,3-hexano diol + 4 mol de óxido de propileno

Un autoclave de 2 L se cargó con 290,6 g de 2-etil-1,3-hexano diol fundido y 7,5 g de KOH (50 % en agua). La mezcla se deshidrató durante 2 h a 90 °C y <10 mbar. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 461,1 g de óxido de propileno en porciones dentro de 4 h. Para completar la reacción, la mezcla se agitó durante 5 horas adicionales a 140 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. El catalizador se eliminó añadiendo 2,3 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 h y filtrando.

Se obtuvo un aceite amarillento (745,0 g, índice de hidroxilo: 229,4 mg de KOH/g).

b) 1 mol de 2-etil-1,3-hexano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

En un autoclave de 9 L, se mezclaron 750 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 5-a, 950 ml de THF y 1.500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en el documento EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tablas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 horas a 205 °C, la presión total se mantuvo a 270 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, el producto final se recogió, se filtró, se purgó el exceso de amoníaco y se separó en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 710 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de los mismos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5.

| Valor de amina total | Acetilables totales | Valor de amina secundaria y terciaria | Valor de amina terciaria | Valor de hidroxilo | Grado de aminación | Amina primaria         |
|----------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| mg KOH/g             | mg KOH/g            | mg KOH/g                              | mg KOH/g                 | mg KOH/g           | en %               | en % de la amina total |
| 288,21               | 301,10              | 3,32                                  | 0,50                     | 13,39              | 95,56              | 98,85                  |

**Ejemplo 6**

1 mol de 2-fenil-2-metil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

5 a) 1 mol de 2-fenil-2-metil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno

Un autoclave 2 L se cargó con 298,4 g de 2-fenil-2-metil-1,3-propano diol y 7,1 g de KOH (50 % en agua) y se calentó a 120 °C. La mezcla se deshidrató durante 2 h a 120 °C y <10 mbar. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 408,6 g de óxido de propileno en porciones dentro de 4 h. Para completar la reacción, la mezcla se agitó durante 5 horas adicionales a 140 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. El catalizador se eliminó añadiendo 2,1 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 h y filtrando.

Se obtuvo un aceite amarillento (690,0 g, índice de hidroxilo: 266,1 mg de KOH/g).

b) 1 mol de 2-fenil-2-metil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

15 En un autoclave de 9 L, se mezclaron 600 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 6-a, 1.100 ml de THF y 1.500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en el documento EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tablas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 horas a 205 °C, la presión total se mantuvo a 270 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, el producto final se recogió, se filtró, se purgó el exceso de amoníaco y se separó en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 570 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de los mismos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6.

| Valor de amina total | Acetilables totales | Valor de amina secundaria y terciaria | Valor de amina terciaria | Valor de hidroxilo | Grado de aminación | Amina primaria         |
|----------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| mg KOH/g             | mg KOH/g            | mg KOH/g                              | mg KOH/g                 | mg KOH/g           | en %               | en % de la amina total |
| 281,80               | 287,50              | 2,91                                  | 0,47                     | 6,17               | 97,86              | 98,97                  |

**Ejemplo 7**

1 mol de 2,2-dimetil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2,2-dimetil-1,3-propano diol + 4 mol de óxido de propileno

30 Un autoclave 2 l se cargó con 208,3 g de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol y 1,34 g de terc-butilato de potasio y se calentó a 120 °C. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 464 g de óxido de propileno en porciones dentro de 6 h. Para completar la reacción, la mezcla se agitó durante 5 horas adicionales a 140 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. El catalizador se eliminó añadiendo 1,1 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 h y filtrando. Se obtuvo un aceite amarillento claro (650,0 g, índice de hidroxilo: 308,6 mg de KOH/g).

b) 1 mol de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

35 En un autoclave de 9 L, se mezclaron 500 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 6-a, 1.200 ml de THF y 1500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en el documento EP0696572B1. El catalizador que contenía níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de tablas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 horas a 205 °C, la presión total se mantuvo a 280 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, el producto final se recogió, se filtró, se purgó el exceso de

amoníaco y se separó en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 450 gramos de una mezcla de eteramina de bajo color. Los resultados analíticos de los mismos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7.

| Valor de amina total | Acetilables totales | Valor de amina secundaria y terciaria | Valor de amina terciaria | Valor de hidroxilo | Grado de aminación | Amina primaria en % de la amina total |
|----------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|
| mg KOH/g             | mg KOH/g            | mg KOH/g                              | mg KOH/g                 | mg KOH/g           | en %               |                                       |
| 329,86               | 338,00              | 1,66                                  | 0,90                     | 9,04               | 97,33              | 99,50                                 |

**Ejemplo 8:** 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,6 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,6 mol de óxido de propileno

En un autoclave 2 L, se mezclaron 313,1 g de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y 3,8 g de KOH (50 % en agua) y se agitó al vacío (<10 mbar) a 120 °C durante 2 h. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 635,6 g de óxido de propileno en porciones en 6 h. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h adicionales a 140 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío a 80 °C. El catalizador se eliminó añadiendo 50,9 g de agua y 8,2 g de ácido fosfórico (40 % en agua) agitando a 100 °C durante 0,5 h y deshidratando al vacío durante 2 horas. Después de la filtración, se obtuvieron 930,0 g de aceite amarillento claro (índice de hidroxilo: 190 mg de KOH/g).

b) 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,6 mol de óxido de propileno, aminado

La aminación de 8a (1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,6 moles de óxido de propileno) se realizó en un reactor tubular (longitud 500 mm, diámetro 18 mm) que se había cargado con 15 ml de sílice (Gránulos de 3x3 mm) seguido de 70 ml (74 g) del precursor del catalizador (que contiene óxidos de níquel, cobalto, cobre y estaño en gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, División de 1,0-1,6 mm - preparado de acuerdo con WO 2013/072289 A1) y se llenó con sílice (aproximadamente 15 ml).

El catalizador se activó a presión atmosférica calentándolo a 100 °C con 25 NI/h de nitrógeno, luego 3 horas a 150 °C en el que la alimentación de hidrógeno se incrementó de 2 a 25 NI/h, luego se calentó a 280 °C a una velocidad de calentamiento de 60 °C por hora y se mantuvo a 280 °C durante 12 horas.

El reactor se enfrió a 100 °C, el flujo de nitrógeno se apagó y la presión se incrementó a 120 bar. El catalizador se enjuagó con amoníaco a 100 °C, antes de que la temperatura se incrementara a 206 °C y se inició la alimentación de alcohol con un WHSV de 0,19 kg/litro \* h (relación molar amoníaco/alcohol = 55:1, hidrógeno/alcohol = 11,6:1). El material crudo se recogió y se separó en un evaporador rotatorio para eliminar el exceso de amoníaco, aminas ligeras y agua de reacción para proporcionar 8 b (1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,6 moles de óxido de propileno, aminado). Los datos analíticos del producto de reacción se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8.

| Valor de amina total | Acetilables totales | Valor de amina secundaria y terciaria | Valor de amina terciaria | Valor de hidroxilo | Grado de aminación | Amina primaria en % de la amina total |
|----------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|
| mg KOH/g             | mg KOH/g            | mg KOH/g                              | mg KOH/g                 | mg KOH/g           | en %               |                                       |
| 222,92               | 231,50              | 2,57                                  | 0,31                     | 8,89               | 96,16              | 98,85                                 |

#### Uso como aditivos en detergentes para la ropa.

Se compraron muestras técnicas de algodón de punto azul que contenían grasa de res, grasa de cerdo, grasa de salchicha, grasa de pollo, tocino, grasa y aceite de oliva napolina de Warwick Equest Ltd. y se lavaron en lavadoras convencionales de Europa occidental (Miele Waschmaschine Softronic W 2241), seleccionando un ciclo de lavado de 59 minutos sin calentamiento y utilizando 75 g de composición de detergente líquido LA1 (tabla 9) junto con o sin 1,25 g de aditivo de polieteramina y algo de ácido clorhídrico para reajustar el pH después de la adición de la polieteramina. El pH de 75 g de LA1 (Tabla 9) en 1 L de agua debe estar a pH = 8,3. La dureza del agua fue de 2,5 mM (Ca<sup>2+</sup> : Mg<sup>2+</sup> fue 3:1). Se usó la medición colorimétrica estándar para obtener los valores de L\*, a\* y b\* para cada mancha antes y después del lavado. De L\*, valores a\* y b\* se calculó el nivel de tinción.

La eliminación de manchas de las muestras se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Índice de eliminación de manchas (SRI)} = \frac{\Delta E_{\text{inicial}} - \Delta E_{\text{lavado}}}{\Delta E_{\text{inicial}}} \times 100$$

$\Delta E_{\text{inicial}}$  = Nivel de manchas antes del lavado

$\Delta E_{\text{lavado}}$  = Nivel de manchas después del lavado

- 5 Se han llevado a cabo cuatro réplicas para cada tipo de mancha. A continuación, se presentan los valores promediados. El nivel de manchas corresponde a la cantidad de grasa en la tela. El nivel de manchas de la tela antes del lavado ( $\Delta E_{\text{inicial}}$ ) es alta, en el procedimiento de lavado se eliminan las manchas y el nivel de manchas después del lavado es menor ( $\Delta E_{\text{lavado}}$ ). Cuanto mejor se hayan eliminado las manchas, menor será el valor de  $\Delta E_{\text{lavado}}$ , será y cuanto mayor sea la diferencia será  $\Delta E_{\text{inicial}}$ . Por lo tanto, el valor del índice de eliminación de manchas aumenta con un mejor rendimiento de lavado.

10

Tabla 9: composición detergente líquida LA1

| Ingredientes de la composición detergente líquida LA1 | Porcentaje en peso |
|-------------------------------------------------------|--------------------|
| Alquilbenceno sulfonato <sup>1</sup>                  | 7,50 %             |
| AE3S <sup>2</sup>                                     | 2,60 %             |
| AE9 <sup>3</sup>                                      | 0,40 %             |
| NI 45-7 <sup>4</sup>                                  | 4,40 %             |
| Ácido cítrico                                         | 3,20 %             |
| Ácido graso C1218                                     | 3,10 %             |
| Polímero anfífilico <sup>5</sup>                      | 0,50 %             |
| Dispersante de iones híbridos <sup>6</sup>            | 1,00 %             |
| Polietilenimina etoxilada <sup>7</sup>                | 1,51 %             |
| Proteasa <sup>8</sup>                                 | 0,89 %             |
| Enzimas <sup>9</sup>                                  | 0,21 %             |
| Quelante <sup>10</sup>                                | 0,28 %             |
| Abrillantador <sup>11</sup>                           | 0,09 %             |
| Solvente                                              | 7,35 %             |
| Hidróxido de sodio                                    | 3,70 %             |
| Fragancias y Tintes                                   | 1,54 %             |
| Agua, carga, estructurante                            | Para equilibrar    |

<sup>1</sup> Alquilbencenosulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono alifática media C11-C12 suministrada por Stepan, Northfield Illinois, EE. UU.

<sup>2</sup> AE3S es alquil C12-15 etoxi (3) sulfato suministrado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.

<sup>3</sup> AE9 es alcohol etoxilado C12-14, con un grado promedio de etoxilación de 9, suministrado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.

<sup>4</sup> NI 45-7 es alcohol etoxilado C14-15, con un grado promedio de etoxilación de 7, suministrado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.

<sup>5</sup> El copolímero de injerto aleatorio es un copolímero de óxido de polietileno injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de óxido de polietileno y múltiples cadenas laterales de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal de óxido de polietileno es de aproximadamente 6000 y la relación en peso del óxido de polietileno a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.

<sup>6</sup> Un compuesto que tiene la siguiente estructura general: bis((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>)(CH<sub>3</sub>)-N<sup>+</sup>-C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>-N<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)-bis((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>), en el que n = de 20 a 30, y x = de 3 a 8, o variantes sulfatadas o sulfonadas de los mismos

<sup>7</sup> Polietilenimina (MW = 600) con 20 grupos etoxilado por -NH

<sup>8</sup> Las proteasas pueden ser suministradas por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU. (Por ejemplo, Purafect Prime®) o por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca (por ejemplo, Liquanase®, Coronase®).

<sup>9</sup> Natalase®, Mannaway® son productos de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.

<sup>10</sup> Los quelantes adecuados son, por ejemplo, ácido dietilentetraamina pentaacético (DTPA) suministrado por

Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU. o hidroxietano di fosfonato (HEDP) o ácido dietilentriaminopenta(metilfosfónico) suministrado por Solutia, St Louis, Missouri, EE. UU.;

Prueba de lavado 1: Temperatura inicial del agua a 24 °C

| Mancha                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | A    | B    | C    | D    | E    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Grasa de res                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 69,1 | 66,4 | 76,3 | 76,2 | 77,4 |
| Grasa de cerdo                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 68,2 | 68,4 | 77,1 | 77,2 | 78,4 |
| Aceite de oliva napolina                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 47,0 | 47,0 | 59,8 | 55,7 | 57,4 |
| A: composición detergente líquida LA1 (tabla 8) sin aditivo adicional de polietaramina<br>B: composición detergente líquida LA1 (tabla 8) con polietaramina (2-aminometiletil)-omega- (2-aminometiletoxi)-poli(oxi (metil-1,2-ethandiyl)), vendida bajo el nombre comercial Polyetheramine® D 230 o JEFFAMINE® D-230.<br>C: composición detergente líquida LA1 (tabla 8) con polietaramina del Ejemplo 1<br>D: composición detergente líquida LA1 (tabla 8) con polietaramina del Ejemplo 4<br>E: composición detergente líquida LA1 (tabla 8) con polietaramina del Ejemplo 6 |      |      |      |      |      |

Prueba de lavado 2: Temperatura inicial del agua a 25 °C

| Mancha                                                                                                                                                                                                                                                | A    | B    | C    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|
| Grasa de salchicha                                                                                                                                                                                                                                    | 64,6 | 66,6 | 73,6 |
| Grasa de pollo                                                                                                                                                                                                                                        | 63,0 | 65,9 | 74,4 |
| Grasa de tocino                                                                                                                                                                                                                                       | 67,1 | 72,0 | 75,5 |
| A: composición detergente líquida LA1 (tabla 8) sin aditivo adicional de polietaramina<br>B: composición detergente líquida LA1 (tabla 8) con Polyetheramine® D230<br>C: composición detergente líquida LA1 (tabla 8) con polietaramina del Ejemplo 5 |      |      |      |

5

Se muestra claramente el efecto superior de limpieza de grasa obtenido con la adición de los compuestos de polietaramina basados en 1,3 propandiol reivindicados.

Prueba de lavado 3: Temperatura inicial del agua a 24,5 °C

| Mancha                                                                                                                                                                     | A    | B    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| Grasa de cerdo                                                                                                                                                             | 65,3 | 68,7 |
| Grasa de pollo                                                                                                                                                             | 59,3 | 68,3 |
| Grasa de tocino                                                                                                                                                            | 64,9 | 74,1 |
| A: composición detergente líquida LA1 (tabla 8) sin aditivo adicional de polietaramina<br>B: composición detergente líquida LA1 (Tabla 8) con polietaramina del ejemplo 7. |      |      |

10 Prueba de lavado 4: Temperatura inicial del agua a 18 °C

Se adquirieron muestras técnicas de algodón de punto azul que contenían grasa de res, grasa de cerdo y grasa de pollo de Warwick Equest Ltd. y se lavaron en lavadoras convencionales de Europa occidental (Miele Waschmaschine Softronic W 2241), seleccionando un ciclo de lavado de 59 minutos sin calentamiento (lavado a 18 °C) y usando 75 g de composición detergente líquida LA1 (ver Tabla 9) junto con o sin 0,75 g de aditivo de eteramina y algo de ácido clorhídrico para reajustar el pH. El pH de 75 g de LA1 (Tabla 9) en 1 L de agua debe estar a pH = 8,3.

15

| Mancha         | A    | B    | C    |
|----------------|------|------|------|
| Grasa de res   | 73,5 | 77,4 | 73,5 |
| Grasa de cerdo | 73,3 | 76,6 | 72,7 |
| Grasa de pollo | 75,6 | 78,4 | 75,4 |

A: composición de detergente líquida LA1 (ver Tabla 9) sin aditivo de eteramina adicional

B: composición detergente líquida LA1 (véase la Tabla 9) con polieteteramina del ejemplo 8.

C: composición detergente líquida LA1 (ver Tabla 9) con polieteteramina (2-aminometiletil)-omega- (2-aminometiletoxi)-poli(oxi (metil-1,2-ethandiyl)), vendida bajo el nombre comercial Polyetheramine® D 230 o JEFFAMINE® D-230

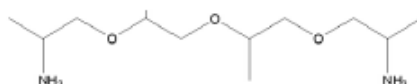
- 5 La composición de limpieza con la eteramina según la invención (ver Prueba de lavado 4B) muestra efectos superiores de limpieza de grasa sobre la composición de detergente sin eteraminas (ver Prueba de lavado 4A) y también muestra efectos de limpieza de grasa superiores sobre la composición de limpieza con la eteramina del ejemplo comparativo (Prueba de lavado 4C).

### Pruebas de aplicación

En los siguientes ejemplos, los ingredientes individuales dentro de las composiciones de limpieza se expresan como porcentajes en peso de las composiciones de limpieza.

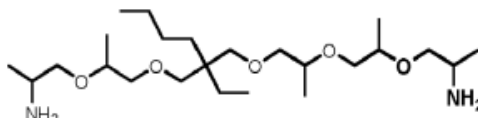
**Ejemplo I:** Eliminación comparativa de manchas de grasa de composiciones de detergente para ropa de NA

- 10 Las siguientes composiciones de detergente para la ropa se preparan por medios tradicionales conocidos por los expertos en la técnica mezclando los ingredientes enumerados. La composición A es un detergente para ropa premium convencional que usa Baxxodur® EC301 que comprende un polialquilenglicol terminado en amina lineal con la estructura de Fórmula A.



Fórmula A

- 15 Las composiciones de detergente B y C contienen cada una, una mezcla de eteramina que comprende 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, preparación de polieteteramina descrita en el Ejemplo 1 (Fórmula B).



Fórmula B

|                                                   | Detergente líquido<br>(% en peso) | Detergente líquido B<br>(% en peso) | Detergente líquido<br>(% en peso) |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| AES alquil etoxi C <sub>12-15</sub> (1,8) sulfato | 10,9                              | 10,9                                | 10,9                              |
| Alquilbencenosulfonato <sup>2</sup>               | 1,56                              | 1,56                                | 1,56                              |
| Formiato de sodio                                 | 2,66                              | 2,66                                | 2,66                              |
| Hidróxido de sodio                                | 0,21                              | 0,21                                | 0,21                              |
| Monoetanolamina (MEA)                             | 1,65                              | 1,65                                | 1,65                              |
| Dietilenglicol (DEG)                              | 4,10                              | 4,10                                | 4,10                              |
| AE9 <sup>3</sup>                                  | 0,40                              | 0,40                                | 0,40                              |
| C16AE7                                            | 3,15                              | 3,15                                | 3,15                              |
| Baxxodur EC301                                    | 1,04                              | ----                                | ----                              |
| Polieteteramina <sup>11</sup>                     | ----                              | 1,04                                | 2,30                              |
| Quelante <sup>4</sup>                             | 0,18                              | 0,18                                | 0,18                              |
| Ácido cítrico                                     | 1,70                              | 1,70                                | 1,70                              |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |            |      |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------|------|
| Ácido graso C <sub>12-18</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1,47       | 1,47 | 1,47 |
| Bórax                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1,19       | 1,19 | 1,19 |
| Etanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1,44       | 1,44 | 1,44 |
| Polietilenimina etoxilada <sup>1</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1,35       | 1,35 | 1,35 |
| Un compuesto que tiene la siguiente estructura general: bis ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) n) (CH <sub>3</sub> )-N <sup>+</sup> -C <sub>x</sub> H <sub>2x</sub> -N <sup>+</sup> - (CH <sub>3</sub> ) -bis ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) n), en el que n = de 20 a 30, y x = de 3 a 8, o sus variantes sulfatadas o sulfonadas | 0,40       | 0,40 | 0,40 |
| 1,2-propanodiol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 2,40       | 2,40 | 2,40 |
| Proteasa (54,5 mg de activo/g) <sup>9</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0,89       | 0,89 | 0,89 |
| Mananasa: Mannaway® (25,6 mg de activo/g) <sup>5</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 0,04       | 0,04 | 0,04 |
| Amilasa: Natalase® (29 mg de activo/g) <sup>5</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 0,14       | 0,14 | 0,14 |
| Agentes blanqueadores fluorescentes <sup>10</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 0,10       | 0,10 | 0,10 |
| Agua, perfume, colorantes y otros componentes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Equilibrio |      |      |
| 1. Polietilenimina (MW = 600) con 20 grupos etoxilado por -NH.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |            |      |      |
| 2. Alquilbencenosulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono alifática media C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> suministrado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.                                                                                                                                                                                                                       |            |      |      |
| 3. AE9 es alcohol etoxilado C <sub>12-13</sub> , con un grado medio de etoxilación de 9, suministrado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.                                                                                                                                                                                                                                                          |            |      |      |
| 4. Quelantes adecuados son, por ejemplo, ácido dietilentetraamina pentaacético (DTPA) suministrado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU. o Hidroxietano di fosfonato (HEDP) suministrado por Solutia, St Louis, Missouri, EE. UU. Bagsvaerd, Dinamarca                                                                                                                                              |            |      |      |
| 5. Natalase®, Mannaway® son productos de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |            |      |      |
| 6. Las proteasas pueden ser suministradas por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU. (Por ejemplo, Purafect Prime®) o por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca (por ejemplo, Liquanase®, Coronase®).                                                                                                                                                                                            |            |      |      |
| 10. Agentes blanqueadores fluorescentes adecuados son, por ejemplo, Tinopal® AMS, Tinopal® CBS-X, Ftalocianina de zinc sulfonado Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza                                                                                                                                                                                                                                  |            |      |      |
| 11. 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, preparación de polieteramina descrita en el ejemplo 1.                                                                                                                                                                                                                                                                            |            |      |      |

Se compraron muestras de manchas técnicas de algodón CW120 que contenía arcilla estadounidense, salsa picante Frank's®, grasa para hamburguesas, aderezo italiano y maquillaje de Empirical Manufacturing Co., Inc (Cincinnati). Las muestras se lavaron en una lavadora Whirlpool® con cargador frontal, usando 6 gramos por galón de dureza de agua y se lavaron a 100 grados Fahrenheit. La cantidad total de detergente líquido utilizado en la prueba fue de 49 gramos.

El análisis de imagen se usó para comparar cada mancha con un control de tela sin teñir. El software convirtió las imágenes tomadas en valores colorimétricos estándar y las comparó con los estándares en base a la Tabla de reproducción de color Macbeth comúnmente utilizada, asignando a cada mancha un valor colorimétrico (Nivel de mancha). Se prepararon ocho réplicas de cada uno.

La eliminación de manchas de las muestras se midió de la siguiente manera:

$$\text{Índice de eliminación de manchas (SRI)} = \frac{\Delta E_{\text{inicial}} - \Delta E_{\text{lavado}}}{\Delta E_{\text{inicial}}} \times 100$$

$\Delta E_{\text{inicial}}$  = Nivel de manchas antes del lavado

$\Delta E_{\text{lavado}}$  = Nivel de manchas después del lavado

Se calcularon las puntuaciones del índice de eliminación de manchas para cada mancha y se enumeran en la tabla a continuación:

| Mancha                 | Composición A<br>SRI | Composición B<br>SRI | Composición C<br>SRI | LSD |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----|
| Arcilla estadounidense | 54,4                 | 58,7                 | 57,7                 | 4,0 |
| Salsa picante de Frank | 31,0                 | 34,1                 | 35,3                 | 3,2 |
| Grasa de hamburguesa   | 60,0                 | 64,6                 | 67,4                 | 3,9 |
| Aderezo Italiano       | 77,4                 | 79,4                 | 82,7                 | 2,6 |
| Maquillaje             | 37,4                 | 38,4                 | 41,3                 | 2,3 |

Estos resultados ilustran el sorprendente beneficio de eliminación de grasa de un compuesto de eteramina que comprende compuestos de Fórmula I y/o II (como se usa en las Composiciones B y C), en comparación con un polialquilenglicol lineal con aminas primarias terminales (Composición A).

#### 5 Ejemplo II: Eliminación comparativa de grasa de la composición del polvo de limpieza de lavandería

Las siguientes composiciones de detergente para la ropa se preparan por medios tradicionales conocidos por los expertos en la técnica mezclando los ingredientes enumerados. La composición A es un detergente para ropa premium convencional que no contiene compuesto de polialquilenglicol terminado con amina. La composición B es un detergente para la ropa que usa Baxxodur®EC301, un polialquilenglicol terminado en amina lineal (ver Fórmula A más arriba).

La composición C es un detergente que usa una polietaramina que comprende 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, preparación de polietaramina descrita en el Ejemplo 1 (Fórmula B anterior).

|                                                                                         | Detergente<br>en polvo A<br>(% en peso) | Detergente<br>en polvo B<br>(% en peso) | Detergente<br>en polvo C<br>(% en peso) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Alquilbencenosulfonato lineal <sup>1</sup>                                              | 8,2                                     | 8,2                                     | 8,2                                     |
| AE3S <sup>2</sup>                                                                       | 1,9                                     | 1,9                                     | 1,9                                     |
| Zeolita A <sup>3</sup>                                                                  | 1,8                                     | 1,8                                     | 1,8                                     |
| Ácido cítrico                                                                           | 1,5                                     | 1,5                                     | 1,5                                     |
| Carbonato de sodio <sup>5</sup>                                                         | 29,7                                    | 29,7                                    | 29,7                                    |
| Silicato 1,6R (SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O) <sup>4</sup>                       | 3,4                                     | 3,4                                     | 3,4                                     |
| Agente de liberación del suelo <sup>6</sup>                                             | 0,2                                     | 0,2                                     | 0,2                                     |
| Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico <sup>7</sup>                                 | 2,2                                     | 2,2                                     | 2,2                                     |
| Carboximetilcelulosa                                                                    | 0,9                                     | 0,9                                     | 0,9                                     |
| Proteasa - Purafect® (84 mg de activo/g) <sup>9</sup>                                   | 0,08                                    | 0,08                                    | 0,08                                    |
| Amilasa - Stainzyme Plus® (20 mg de activo/g) <sup>8</sup>                              | 0,16                                    | 0,16                                    | 0,16                                    |
| Lipasa - Lipex® (18,00 mg de activo/g) <sup>8</sup>                                     | 0,24                                    | 0,24                                    | 0,24                                    |
| Celulasa - Celluclean™ (15,6 mg de activo/g) <sup>8</sup>                               | 0,1                                     | 0,1                                     | 0,1                                     |
| Baxxodur EC301                                                                          | -                                       | 1,0                                     | -                                       |
| Polieteramina <sup>10</sup>                                                             | -                                       | -                                       | 1,0                                     |
| TAED <sup>11</sup>                                                                      | 3,26                                    | 3,26                                    | 3,26                                    |
| Percarbonato <sup>12</sup>                                                              | 14,1                                    | 14,1                                    | 14,1                                    |
| Sal de Na de etilendiamina-N, ácido N'-disuccínico, isómero (S, S) (EDDS) <sup>13</sup> | 2,19                                    | 2,19                                    | 2,19                                    |
| Hidroxietano di fosfonato (HEDP) <sup>14</sup>                                          | 0,54                                    | 0,54                                    | 0,54                                    |
| MgSO <sub>4</sub>                                                                       | 0,38                                    | 0,38                                    | 0,38                                    |
| Perfume                                                                                 | 0,38                                    | 0,38                                    | 0,38                                    |
| Aglomerado supresor de espuma <sup>15</sup>                                             | 0,04                                    | 0,04                                    | 0,04                                    |
| Ftalocianina de zinc sulfonada (activa) <sup>16</sup>                                   | 0,0012                                  | 0,0012                                  | 0,0012                                  |

| Sulfato/Agua y Misceláneo                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Equilibrio | Equilibrio | Equilibrio |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| <p>1. Alquilbencenosulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono alifática media C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> suministrado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.</p> <p>2. AE3S es C<sub>12-15</sub> alquil etoxi (3) sulfato suministrado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.</p> <p>3. Zeolite A es suministrada por Industrial Zeolite (UK) Ltd, Grays, Essex, UK</p> <p>4. 1,6R Silicate es suministrado por Koma, Nestemica, República Checa</p> <p>5. El carbonato de sodio es suministrado por Solvay, Houston, Texas, EE. UU.</p> <p>6. El agente de liberación del suelo es Repel-o-tex® PF, suministrado por Rhodia, París, Francia</p> <p>7. El copolímero de ácido acrílico/ácido maleico tiene un peso molecular de 70.000 y una relación de acrilato: maleato 70:30, suministrado por BASF, Ludwigshafen, Alemania</p> <p>8. Savinase®, Natalase®, Stainzyme®, Lipex®, Celluclean™, Mannaway® y Whitezyme® son productos de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.</p> <p>9. Las proteasas pueden ser suministradas por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU. (Por ejemplo, Purafect Prime®) o por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca (por ejemplo, Liquanase®, Coronase®).</p> <p>10. 2-butil-2-etil-1,3-propano diol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, preparación de polieteramina descrita en el ejemplo 1</p> <p>11. TAED es tetraacetiletilendiamina, suministrada bajo la marca Peractive® por Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania</p> <p>12. Percarbonato de sodio suministrado por Solvay, Houston, Texas, EE. UU.</p> <p>13. La sal de Na de etilendiamina-N, ácido N'-disuccínico, isómero (S, S) (EDDS) es suministrada por Octel, Ellesmere Port, Reino Unido.</p> <p>14. El hidroxietano di fosfonato (HEDP) es suministrado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU.</p> <p>15. El aglomerado supresor de espuma es suministrado por Dow Corning, Midland, Michigan, USAF</p> <p>16. El abrillantador fluorescente 1 es Tinopal® AMS, el abrillantador fluorescente 2 es Tinopal® CBS-X, la ftalocianina de zinc sulfonada y Direct Violet 9 es Pergasol® Violet BN-Z todo suministrado por Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza</p> |            |            |            |

- 5 Se compraron muestras técnicas de algodón CW120 que contenía grasa de tocino, mantequilla quemada, aceite de motor sucio, grasa de hamburguesa, aderezo italiano, lápiz labial, margarina, salsa de pizza, grasa para tacos de Empirical Manufacturing Co., Inc (Cincinnati). Las muestras manchadas se lavaron en lavadoras convencionales de Europa occidental (Meile®) usando 14 granos por galón de dureza, seleccionando el ciclo de algodón a 30 °C, usando 80 g de cada una de las composiciones detergentes respectivas. El análisis de imagen se usó para comparar cada mancha con un control de tela sin tefir. El software convirtió las imágenes tomadas en valores colorimétricos estándar y las comparó con los estándares en base a la Tabla de reproducción de color Macbeth comúnmente utilizada, asignando a cada mancha un valor colorimétrico (Nivel de mancha). Se prepararon ocho réplicas de cada uno. El índice de eliminación de manchas se calculó de acuerdo con la fórmula mostrada anteriormente.

Los resultados clave se resumen en la siguiente tabla:

| Mancha                | Composición A<br>SRI | Composición B<br>SRI | Composición C<br>SRI | LSD  |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------|
| Grasa de tocino       | 88,8                 | 88,6                 | 90,6                 | 1,0  |
| Mantequilla Quemada   | 95,6                 | 96,1                 | 96,8                 | 0,6  |
| Aceite de motor sucio | 31,3                 | 32,6                 | 35,8                 | 2,8  |
| Grasa de hamburguesa  | 73,6                 | 82,5                 | 85,8                 | 5,8  |
| Aderezo Italiano      | 90,2                 | 91,1                 | 92,5                 | 1,2  |
| Lápiz labial          | 72,4                 | 70,7                 | 75,2                 | 12,6 |
| Margarina             | 82,8                 | 88,0                 | 94,1                 | 3,2  |
| Salsa de pizza        | 70,2                 | 72,6                 | 74,9                 | 11,1 |
| Grasa de tacos        | 69,8                 | 77,8                 | 94,0                 | 8,0  |

Estos resultados ilustran el sorprendente beneficio de eliminación de grasa del compuesto de polietaramina que comprende compuestos de Fórmula I y/o II (como se usa en la Composición C), en comparación con un polialquilenglicol lineal con aminas primarias terminales (Composición B) y un convencional (cero) detergente en polvo de polietaramina), especialmente en manchas de consumo de alta frecuencia difíciles de eliminar, como grasa para hamburguesas y grasa para tacos.

### Ejemplo III: Eliminación comparativa de grasa de las composiciones líquidas WE Laundry

Las siguientes composiciones de detergente para la ropa se preparan por medios tradicionales conocidos por los expertos en la técnica mezclando los ingredientes enumerados. La composición A es un detergente para ropa premium convencional que no contiene compuesto de polialquilenglicol terminado con amina. La composición B es un detergente que usa una polietaramina que comprende dos aminas primarias terminales y dos ramificaciones de alquilo (específicamente, 2-butil-2-etil-1,3-propano diol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, preparación de polietaramina descrita en el Ejemplo 1 Fórmula B anterior).

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | HDL A<br>líquida WE<br>(% en<br>peso) | HDL B<br>líquida WE<br>(% en<br>peso) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| AE3S <sup>4</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 2,6                                   | 2,6                                   |
| Alquilbencenosulfonato <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 7,5                                   | 7,5                                   |
| Formiato de sodio/formiato de calcio                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 0,4                                   | 0,4                                   |
| Hidróxido de sodio                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 3,7                                   | 3,7                                   |
| Monoetanolamina (MEA)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,3                                   | 0,3                                   |
| Dietilenglicol (DEG)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 0,8                                   | 0,8                                   |
| AE9 <sup>6</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 0,4                                   | 0,4                                   |
| AE7 <sup>5</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 4,4                                   | 4,4                                   |
| Polieteramina <sup>11</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | ----                                  | 1,0                                   |
| Quelante <sup>7</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,3                                   | 0,3                                   |
| Ácido cítrico                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 3,2                                   | 3,2                                   |
| Ácido graso C12-18                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 3,1                                   | 3,1                                   |
| Etanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 2,0                                   | 2,0                                   |
| Polietilenimina etoxilada <sup>1</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1,5                                   | 1,5                                   |
| Polímero anfífilico <sup>2</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 0,5                                   | 0,5                                   |
| Un compuesto que tiene la siguiente estructura general: bis((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> ) (CH <sub>3</sub> )-N <sup>+</sup> -C <sub>x</sub> H <sub>2x</sub> -N <sup>+</sup> -(CH <sub>3</sub> )-bis ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> ), en el que n = de 20 a 30, y x = de 3 a 8, o sus variantes sulfatadas o sulfonadas                                                                         | 1,0                                   | 1,0                                   |
| 1,2-propanodiol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 3,9                                   | 3,9                                   |
| Proteasa (40,6 mg de activo/g) <sup>9</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0,6                                   | 0,6                                   |
| Amilasa: Stainzyme® (15 mg de activo/g) <sup>8</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 0,2                                   | 0,2                                   |
| Agentes blanqueadores fluorescentes <sup>10</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 0,1                                   | 0,1                                   |
| Agua, perfume, colorantes y otros componentes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Equilibrio                            |                                       |
| 1. Polietilenimina (MW = 600) con 20 grupos etoxilado por -NH.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                       |                                       |
| 2. El copolímero de injerto aleatorio es un copolímero de óxido de polietileno injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de óxido de polietileno y múltiples cadenas laterales de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal de óxido de polietileno es de aproximadamente 6000 y la relación en peso del óxido de polietileno a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno. |                                       |                                       |
| 3. Alquilbencenosulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono alifática media C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> suministrado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                       |                                       |
| 4. AE3S es C <sub>12-15</sub> alquil etoxi (3) sulfato suministrado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                       |                                       |
| 5. AE7 es C <sub>12-15</sub> alcohol etoxilado, con un grado medio de etoxilación de 7, suministrado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                       |                                       |
| 6. AE9 es alcohol etoxilado C <sub>12-13</sub> , con un grado medio de etoxilación de 9, suministrado por Huntsman, Salt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                       |                                       |

Lake City, Utah, EE. UU.

7. Quelantes adecuados son, por ejemplo, ácido dietilentetraamina pentaacético (DTPA) suministrado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU. O Hidroxietano di fosfonato (HEDP) suministrado por Solutia, St Louis, Missouri, EE. UU. Bagsvaerd, Dinamarca

8. Savinase®, Natalase®, Stainzyme®, Lipex®, Celluclean™, Mannaway® y Whitezyme® son productos de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.

9. Las proteasas pueden ser suministradas por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU. (Por ejemplo, Purafect Prime®) o por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca (por ejemplo, Liquease®, Coronase®).

10. Agentes blanqueadores fluorescentes adecuados son, por ejemplo, Tinopal® AMS, Tinopal® CBS-X, Ftalcianina de zinc sulfonado Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza

11. 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, preparación de polietaramina descrita en el ejemplo 1.

Se compraron muestras técnicas de algodón CW120 que contenía grasa de tocino, mantequilla quemada, aceite de motor sucio, grasa de hamburguesa, aderezo italiano, lápiz labial, margarina, salsa de pizza, grasa para tacos de Empirical Manufacturing Co., Inc (Cincinnati). Las muestras manchadas se lavaron en lavadoras convencionales de Europa occidental (Miele®) utilizando 14 granos por galón de dureza, seleccionando el ciclo de algodón a 30 °C, utilizando 80 g de cada una de las composiciones detergentes respectivas. El análisis de imagen se usó para comparar cada mancha con un control de tela sin teñir. El software convirtió las imágenes tomadas en valores colorimétricos estándar y las comparó con los estándares en base a la Tabla de reproducción de color Macbeth comúnmente utilizada, asignando a cada mancha un valor colorimétrico (Nivel de mancha). Se prepararon ocho réplicas de cada uno. El índice de eliminación de manchas se calculó de acuerdo con la fórmula mostrada anteriormente.

Los resultados clave se resumen en la siguiente tabla:

| Mancha                | Composición A<br>SRI | Composición B<br>SRI | LSD  |
|-----------------------|----------------------|----------------------|------|
| Grasa de tocino       | 84,6                 | 90,8                 | 2,8  |
| Mantequilla Quemada   | 84,9                 | 95,5                 | 2,3  |
| Aceite de motor sucio | 53,9                 | 71,4                 | 21,7 |
| Grasa de hamburguesa  | 61,0                 | 82,7                 | 5,3  |
| Aderezo Italiano      | 90,1                 | 92,3                 | 1,8  |
| Maquillaje            | 52,6                 | 55,7                 | 2,2  |
| Margarina             | 74,4                 | 90,6                 | 3,7  |
| Grasa de tacos        | 61,7                 | 79,2                 | 3,1  |

Estos resultados ilustran el sorprendente beneficio de eliminación de grasa de una mezcla de eteramina que comprende compuestos de Fórmula I y/o II (como se usa en la Composición B), en comparación con un detergente líquido convencional (sin polietaramina), especialmente en productos difíciles de eliminar, manchas de consumo de alta frecuencia como grasa para hamburguesas y grasa para tacos.

**Ejemplo IV:** Eliminación comparativa de grasa en un aditivo en polvo.

Las siguientes composiciones de detergente para la ropa se preparan por medios tradicionales conocidos por los expertos en la técnica mezclando los ingredientes enumerados. La composición A es un aditivo en polvo que no contiene ningún compuesto de polialquilenglicol terminado en amina. La composición B es un aditivo en polvo que usa una polietaramina que comprende 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, preparación de polietaramina descrita en el Ejemplo 1 Fórmula B anterior).

Se adquirieron muestras técnicas de tinción de Warwick Equest Ltd. y se lavaron en lavadoras convencionales de Europa occidental (Ariston Hotpoint), seleccionando el ciclo de algodón a 30 °C, utilizando 80 g de una composición comercial de detergente líquido comercial (es decir, Ariel Liquid Actilift) y 30 g de aditivo en polvo, Composición A, que no contiene compuesto de polialquilenglicol terminado en amina, o Composición B, un aditivo en polvo que usa

una polieteramina que comprende 2-butil-2-etil-1,3-propano diol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, preparación de polieteramina descrita en el Ejemplo 1, Fórmula B anterior).

- 5 El análisis de imagen se usó para comparar cada mancha con un control de tela sin teñir. El software convirtió las imágenes tomadas en valores colorimétricos estándar y las comparó con los estándares en base a la Tabla de reproducción de color Macbeth comúnmente utilizada, asignando a cada mancha un valor colorimétrico (Nivel de mancha). Se prepararon ocho réplicas de cada uno. El índice de eliminación de manchas se calculó de acuerdo con la fórmula anterior.

La significación estadística en un nivel de confianza del 95 % se calculó utilizando procedimientos estadísticos estándar (prueba t de Student) y se muestra con un nido "s" en el índice de eliminación de manchas.

- 10 Los resultados clave se resumen en las siguientes tablas:

| <b>Ingredientes</b>                          | <b>Aditivo en polvo A<br/>(% en peso)</b> | <b>Aditivo en polvo B<br/>(% en peso)</b> | <b>Aditivo en polvo C<br/>(% en peso)</b> |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Percarbonato de sodio <sup>5</sup>           | 33,0                                      | 33,0                                      | 33,0                                      |
| Tetraacetil etilendiamina <sup>4</sup>       | 10,0                                      | 10,0                                      | 10,0                                      |
| sulfonato de nonanoiloxibenceno <sup>7</sup> | 7,5                                       | 7,5                                       | 7,5                                       |
| Polieteramina <sup>3</sup>                   | ----                                      | ----                                      | 4,0                                       |
| Baxxodur EC301                               | ----                                      | 4,0                                       | ----                                      |
| Ácido alquilbencenosulfónico C12-C16         | 1,2                                       | 1,2                                       | 1,2                                       |
| alquilo C14-C15 7-etoxilado <sup>6</sup>     | 0,25                                      | 0,25                                      | 0,25                                      |
| Mananasa <sup>1</sup>                        | 0,2                                       | 0,2                                       | 0,2                                       |
| Celulasa <sup>2</sup>                        | 0,2                                       | 0,2                                       | 0,2                                       |
| Abrillantador <sup>8</sup>                   | 0,1                                       | 0,1                                       | 0,1                                       |
| Sulfato de sodio                             | Equilibrio                                | Equilibrio                                | Equilibrio                                |

1. Mannaway, de Novozymes (Dinamarca), 4 mg de enzima activa por gramo.  
2. Celluclean, de Novozymes (Dinamarca), 15,6 mg de enzima activa por gramo.  
3. 2-Butil-2-etil-1,3-propanodiol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, preparación de polieteramina descrita en el Ejemplo 1  
4. TAED es tetraacetiletilendiamina, suministrada bajo la marca Peractive® por Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania  
5. Percarbonato de sodio suministrado por Solvay, Houston, Texas, EE. UU.  
6. AE7 es alcohol etoxilado C<sub>14-15</sub>, con un grado medio de etoxilación de 7, suministrado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.

| <b>Mancha</b>        | <b>Detergente líquido + aditivo en polvo A<br/>SRI</b> | <b>Detergente líquido + Aditivo en polvo B<br/>SRI</b> |
|----------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Grasa de tocino      | 39,4                                                   | 40,5                                                   |
| Lardo                | 41,1                                                   | 42,3                                                   |
| Grasa de res         | 50,0                                                   | 52,8                                                   |
| Mantequilla Quemada  | 46,1                                                   | 47,0                                                   |
| Grasa de hamburguesa | 49,7                                                   | 51,9                                                   |

| <b>Mancha</b>       | Detergente líquido + aditivo en polvo A<br>SRI | Detergente Líquido + Aditivo en Polvo C<br>SRI |
|---------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Grasa de tocino     | 47,9                                           | 63,5s                                          |
| Lardo               | 44,3                                           | 58,8s                                          |
| Grasa de cerdo      | 47,1                                           | 61,6s                                          |
| Mantequilla Quemada | 68,8                                           | 76,4s                                          |
| Grasa de pollo      | 46,0                                           | 59,5s                                          |

Estos resultados ilustran el sorprendente beneficio de eliminación de grasa de una mezcla de eteramina que comprende compuestos de Fórmula I y/o II (como se usa en la Composición B) en comparación con el detergente líquido WE convencional que no contiene poliaquilenglicoles terminados con amina ramificada, en un lavado Miele 30 C ciclo.

Aplicación de las aminas como endurecedor en sistemas epoxi.

### **Ejemplo 1:**

Preparación del material de moldeo de resina de reacción e investigación del perfil de reactividad.

Las formulaciones comparadas se prepararon mezclando cantidades estequiométricas de amina con una resina epoxi líquida basada en diglicidil éter de bisfenol-A (EEW 182).

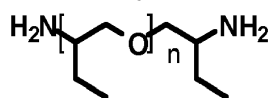
Las mediciones reológicas para investigar el perfil de reactividad de las aminas con resinas epoxídicas se llevaron a cabo en un reómetro placa-placa controlado por esfuerzo cortante (MCR 301, Anton Paar) con un diámetro de placa de 15 mm y una distancia de separación de 0,25 mm a diferentes temperaturas.

Análisis 1: Comparación del tiempo para alcanzar una viscosidad de 10.000 mPa \* s a una temperatura definida: La medición se llevó a cabo utilizando el reómetro mencionado anteriormente a diferentes temperaturas (10 °C, 23 °C, 75 °C) (rotativo). Comparación del tiempo de gel: La medición se llevó a cabo utilizando el reómetro mencionado anteriormente a diferentes temperaturas (10 °C, 23 °C, 40 °C, 75 °C) (rotación-oscilación). El tiempo de gel viene dado por la inserción del módulo de pérdida (G'') y el módulo de almacenamiento (G').

| 1      | a                                      |              |                                     |              | b             |              |
|--------|----------------------------------------|--------------|-------------------------------------|--------------|---------------|--------------|
|        | Incremento de viscosidad a 10.000 mPas |              |                                     |              | Tiempo de gel |              |
|        | 23 °C                                  |              | 75 °C                               |              | 23 °C         | 75 °C        |
| Nombre | Viscosidad inicial Ø 2-5 min [mPas]    | Tiempo [min] | Viscosidad inicial Ø 2-5 min [mPas] | Tiempo [min] | Tiempo [min]  | Tiempo [min] |
| A      | 886                                    | 478          | 39                                  | 40           | 1.850         | 60           |
| B      | 71                                     | 737          | 34                                  | 59           | 1.534         | 90,5         |
| C      | 304                                    | 1.269        | 60                                  | 39           | 2.090         | 52           |
| D      | 836                                    | 721          | 36                                  | 68           | 2.966         | 104          |
| E      | 822                                    | 762          | 27                                  | 68           | 3.050         | 99           |
| F      | 535                                    | 471          | 26                                  | 56           | 2.114         | 124          |
| G      | 787                                    | 709          | 31                                  | 58           | 2.633         | 85           |

A: polieteramina (2-aminometiletil)-omega- (2-aminometiletoxi)-poli(oxi (metil-1,2-ethandiyl)), vendida bajo el nombre comercial Polyetheramine® D 230 o JEFFAMINE® D-230

B: Polieteramina con la siguiente estructura, vendida bajo el nombre comercial XTJ568®:



n = 2,5

C: Poli[oxi(metil-1, 2-etanodiil)], α-hidro-ω-2-aminometiletoxi-, éter con 2-etil-2(hidroximetil)-1,3-propanodiol (3:1), CAS-Nr.: 39429-51-3, vendido bajo el nombre comercial Polyetheramine T 403 o JEFFAMINE T-403

D: 2-butil-2-etil-1,3-propano diol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, síntesis descrita en el ejemplo 1

E: 2-butil-2-etil-1,3-propano diol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, síntesis descrita en el ejemplo 1, segundo lote

F: 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 1,0 moles de óxido de propileno, aminado, síntesis descrita en el ejemplo comparativo 1

G: 2,2-dimetil-1,3-propano diol+ 2 PO/OH, aminado, síntesis descrita en el ejemplo comparativo 7

## Ejemplo 2

Perfil exotérmico del material de moldeo de resina de reacción y temperaturas de vidrio de los termoestables curados

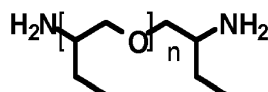
- 5 Las mediciones de DSC de la reacción de curado de las aminas con una resina epoxi líquida basada en diglicidil éter de bisfenol-A (EEW 182) para la determinación de la temperatura de inicio ( $T_o$ ), exoterma ( $\Delta E$ ) y temperatura vítrea ( $T_g$ ) se llevó a cabo de acuerdo con ASTM D 3418.

Análisis 2a) Programa de temperatura para las mediciones DSC: 0 °C → 5K/min 180 °C → 30min 180 °C → 20K/min 0 °C → 20K/min 220 °C.

| 2      | a            |                  |             |
|--------|--------------|------------------|-------------|
|        | DSC          |                  |             |
| Nombre | Inicio [ °C] | $\Delta H$ [J/g] | $T_g$ [ °C] |
| A      | 83,3         | 421,9            | 93          |
| B      | 91,6         | 425,9            | 91,8        |
| C      | 84,3         | 399,3            | 90,3        |
| D      | 88,2         | 263,2            | 67,8        |
| E      | 90,1         | 349              | 67,8        |
| F      | 80,3         | 300,2            | 67,8        |
| G      | 88,1         | 372,3            | 73,9        |

A: polieteramina (2-aminometiletil)-omega- (2-aminometiletoxi)-poli(oxi (metil-1,2-ethandiyl)), vendida bajo el nombre comercial Polyetheramine® D 230 o JEFFAMINE® D-230

B: Polieteramina con la siguiente estructura, vendida bajo el nombre comercial XTJ568®:



$$n = 2,5$$

C: Poli[oxi(metil-1, 2-etanodiil)],  $\alpha$ -hidro- $\omega$ -2-aminometiletoxi)-, éter con 2-etil-2(hidroximetil)-1,3-propanodiol (3:1), CAS-Nr.: 39429-51-3, vendido bajo el nombre comercial Polyetheramine® D 230 o JEFFAMINE® D-230.

D: 2-butil-2-etil-1,3-propano diol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, síntesis descrita en el ejemplo 1

E: 2-butil-2-etil-1,3-propano diol + 2,0 óxido de propileno/OH, aminado, síntesis descrita en el ejemplo 1, segundo lote

F: 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 1,0 moles de óxido de propileno, aminado, síntesis descrita en el ejemplo comparativo 1

G: 2,2-dimetil-1,3-propano diol + 2 PO/OH, aminado, síntesis descrita en el ejemplo comparativo 7

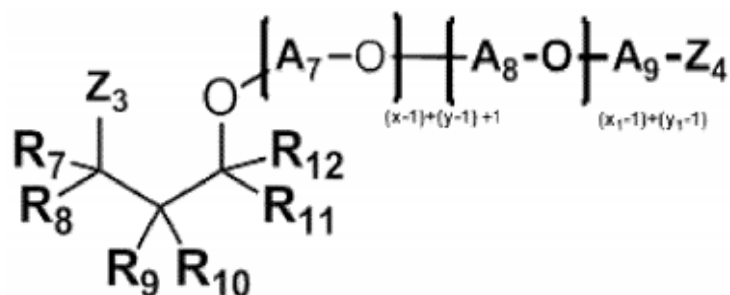
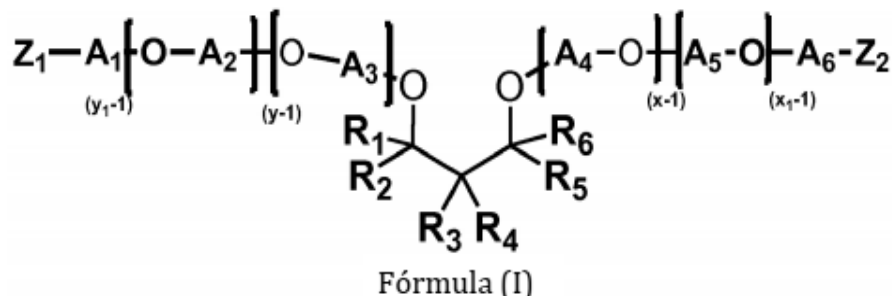
## Resultados:

D; E y G muestran un tiempo abierto más largo a 23 °C en comparación con F, el tiempo para alcanzar 10.000 mPas es significativamente más largo. Por otro lado, a 75 °C, D y E muestran un curado general más rápido que se mide por el tiempo de gelificación. Esta es una ventaja para la trabajabilidad de los sistemas epoxi porque los componentes reactivos generalmente se mezclan a temperatura ambiente y se curan a temperaturas más altas más tarde.

D y E muestran  $T_g$ s similares en comparación con F. Esto significa que tenemos un mejor perfil de reactividad con propiedades termomecánicas similares.

## REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de eteramina que comprende al menos 90 % en peso, en base al peso total de la mezcla de eteramina, de una amina de Fórmula (I) y (II),



en la que  $\text{R}_1\text{-R}_{12}$  se seleccionan independientemente de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, en donde al menos uno de  $\text{R}_1\text{-R}_6$  y al menos uno de  $\text{R}_7\text{-R}_{12}$  es diferente de H,

en la que  $\text{A}_1\text{-A}_9$  se seleccionan independientemente de alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2-10 átomos de carbono, con la máxima preferencia de 2-5 átomos de carbono,

en la que  $\text{Z}_1\text{-Z}_4$  se seleccionan independientemente de OH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}'$  o  $\text{NR}'\text{R}''$ , en la que al menos uno de  $\text{Z}_1\text{-Z}_2$  y al menos uno de  $\text{Z}_3\text{-Z}_4$  es  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}'$  o  $\text{NR}'\text{R}''$ , en la que  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  se seleccionan independientemente de alquilenos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono y en la que la suma de  $x+y$  está en el intervalo de 2 a 200, en la que  $x \geq 1$  y  $y \geq 1$ ; y  $x_1 + y_1$  está en el intervalo de 2 a 200, preferentemente 2-20, con mayor preferencia de 2-10, en la que  $x_1 \geq 1$  y  $y_1 \geq 1$ , y en la que en dicha polieteramina de Fórmula (I) o Fórmula (II),  $x+y$  está en el intervalo de 3 a 20.

2. La mezcla de eteramina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la mezcla de eteramina comprende al menos 95 % en peso, en base al peso total de la mezcla de eteramina, de la amina de Fórmula (I) y (II).
3. La mezcla de eteramina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que en dicha polieteramina de Fórmula (I) o Fórmula (II), el grado de aminación se encuentra en el intervalo del 60 % al 100 %.
4. La mezcla de eteramina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que en dicha polieteramina de Fórmula (I) o Fórmula (II),  $\text{A}_1\text{-A}_9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en etileno, propileno o butileno.
5. La mezcla de eteramina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que en dicha polieteramina de Fórmula (I) o Fórmula (II), cada una de  $\text{A}_1\text{-A}_9$  es propileno.
6. La mezcla de eteramina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que en dicha polieteramina de Fórmula (I) o Fórmula (II),  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_{11}$  y  $\text{R}_{12}$  son H y  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_9$  y  $\text{R}_{10}$  se seleccionan independientemente de alquilo C1-16 o arilo.
7. La mezcla de eteramina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que en dicha polieteramina de Fórmula (I) o Fórmula (II),  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_{11}$  y  $\text{R}_{12}$  son H y  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_9$  y  $\text{R}_{10}$  se

seleccionan independientemente de un grupo butilo, un grupo etilo, un grupo metilo, un grupo propilo o un grupo fenilo.

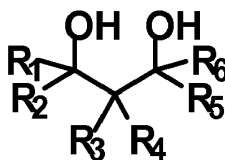
8. La mezcla de eteramina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que en dicha polieteteramina de Fórmula (I) o Fórmula (II),  $R_3$  y  $R_9$  son cada uno un grupo etilo,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  son cada uno H,  $R_4$  y  $R_{10}$  son cada uno un grupo butilo.

9. La mezcla de eteramina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la polieteteramina de Fórmula (I) o Fórmula (II) tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 290 a aproximadamente 1.000 gramos/mol.

10. La mezcla de eteramina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la polieteteramina de Fórmula (I) o Fórmula (II) se hace reaccionar con un ácido.

11. Un procedimiento para la fabricación de una mezcla de eteramina que comprende al menos 90 % en peso, en base al peso total de la mezcla de eteramina, de una eteramina de Fórmula (I) y (II) que comprende las siguientes etapas:

a) hacer reaccionar un 1,3-diol de Fórmula (III) con óxidos de alquileo  $C_2-C_{18}$ , en el que la relación molar de 1,3-diol con respecto a óxidos de alquileo  $C_2-C_{18}$  están en el intervalo de 1:2 a 1:10,



(III)

en la que  $R_1-R_6$  son independientemente uno del otro H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo y al menos un grupo seleccionado de  $R_1-R_6$  es diferente de H,

b) aminor los 1, 3-dioles alcoxilados con amoniaco.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la relación molar de 1,3-diol con respecto a óxidos de alquileo  $C_2-C_{18}$  están en el intervalo de 1:3 a 1:8.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en el que la relación molar de 1,3-diol con respecto a óxidos de alquileo  $C_2-C_{18}$  están en el intervalo de 1:4 a 1:6.

14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que los óxidos de alquileo  $C_2-C_{18}$  se seleccionan del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos.

15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que el óxido de alquileo  $C_2-C_{18}$  es óxido de propileno.

16. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que el 1,3-diol de fórmula (III) se selecciona del grupo que consiste en 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-fenil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexandiol.

17. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en el que la aminación se lleva a cabo en presencia de catalizador que contiene cobre, níquel o cobalto.

18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el material catalíticamente activo de los catalizadores, antes de la reducción de los mismos con hidrógeno, comprende compuestos de oxígeno de aluminio, de cobre, de níquel y de cobalto, y en el intervalo de 0,2 a 5,0 % en peso de compuestos de oxígeno de estaño, calculados como  $SnO$ .

19. Uso no terapéutico de la mezcla de eteramina de las reivindicaciones 1 a 10 en cuidado personal.

20. Uso no terapéutico de la mezcla de eteramina de las reivindicaciones 1 a 10 en formulaciones de champú y gel de baño.

21. Uso de la mezcla de eteramina de las Reivindicaciones 1 a 10 como agente de curado para resinas epoxídicas o como un reactivo en la producción de polímeros.

22. Uso de la mezcla de eteramina de las Reivindicaciones 1 a 10 en poliuretanos, poliureas y como adhesivos termoplásticos de poliamida.