

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 945**

51 Int. Cl.:

C08G 63/688 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2012 E 12726126 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2721089**

54 Título: **Poliésteres ramificados con grupos sulfonato**

30 Prioridad:

15.06.2011 EP 11170013

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HABERECHT, MONIKA;
RITTIG, FRANK;
BRUCHMANN, BERND;
ESPER, CLAUDIA;
ETTL, ROLAND y
KOLTER, KARL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 552 945 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

Poliésteres ramificados con grupos sulfonato

5 La presente invención se refiere a poliésteres ramificados con grupos sulfonato y mezclas que contienen poliésteres ramificados con grupos sulfonato. Es objeto de la invención además un procedimiento para la preparación de tales poliésteres ramificados. Además, la invención se refiere al uso de estos poliésteres ramificados como polímeros de eliminación de manchas e inhibidores del agrisado, por ejemplo en la limpieza de materiales textiles, como coadyuvantes textiles y agentes de limpieza para superficies duras.

10 Otras formas de realización de la presente invención pueden deducirse de las reivindicaciones, de la descripción y de los ejemplos. Se entiende que las características del objeto de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente y las que van a explicarse aún a continuación pueden usarse no solo en la combinación respectivamente indicada de manera concreta, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el contexto de la invención. Se prefieren o se prefieren mucho en particular también aquellas formas de realización de la presente invención en las que todas las características del objeto de acuerdo con la invención tienen los significados preferentes o muy preferentes.

15 Los copoliésteres ramificados, solubles o dispersables en agua que contienen grupos sulfonato se conocen por el documento DE 26 21 653 A1. Estos copoliésteres ramificados son adecuados de acuerdo con el documento DE 26 21 653 A1 como coadyuvantes de nivelación en el teñido de poliésteres, sobre todo para procedimientos de teñido rápido, como fijadores para cabello, como aprestos, como adhesivos solubles en agua y como aditivo para adhesivos, y como agentes de modificación para resinas de melamina u otras resinas de aminoplástico.

20 El documento DE 26 33 418 A1 describe agentes de tratamiento del cabello, con un contenido de copoliésteres ramificados dispersables o solubles en agua que contienen grupos sulfonato.

En el documento DE 26 37 926 A1 se describen copoliésteres ramificados y dispersables o solubles en agua que contienen grupos sulfonato con un espectro de uso comparable con el documento DE 26 21 653 A1.

25 El documento US 5.281.630 describe un prepolímero que se basa en un polímero tereftálico, glicol y poliol oxialquilado, que se hace reaccionar con ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados y a continuación se sulfona.

Alemdar y col. describen en Polymer 51 (2010), pág. 5044-5050 la preparación de poliésteres insaturados usando ácido bórico como catalizador y derivados sulfonados de los poliésteres insaturados como sustancias tensioactivas poliméricas biodegradables.

30 El documento DE 39 05 915 A1 se refiere a una composición de revestimiento que contiene polímeros de adición, agentes de reticulación y un catalizador ácido. Como catalizadores ácidos se describen ácidos disuccinatos-sulfónicos y ácidos polisuccinatos-sulfónicos que contienen grupos hidroxilo.

35 Los sulfosuccinatos sencillos, por ejemplo mono- o dialquilsulfosuccinatos o sulfosuccinamidas, son familiares para el experto por el estado de la técnica ya desde 1930. Estos sulfosuccinatos se usan por ejemplo en agentes de limpieza, productos farmacéuticos, adhesivos o revestimientos. Sin embargo, los sulfosuccinatos poliméricos apenas se usan.

Un resumen sobre los campos de uso de sulfosuccinatos puede encontrarse por ejemplo en Anionic Surfactants: Organic Chemistry, editado por H. W. Stache, Marcel Dekker, Nueva York, 1996: capítulo 9: Sulfosuccinates por A. Domsch, y B. Irrgang.

40 Los polímeros de eliminación de manchas son desde hace muchos años objeto de trabajos intensos de desarrollo. Originariamente desarrollados como coadyuvantes textiles para el acabado de fibras sintéticas, en particular fibras de poliéster, actualmente se usan como los denominados coadyuvantes de lavado también en agentes de lavado y de limpieza para la colada doméstica. Las designaciones habituales para compuestos de eliminación de manchas de este tipo son "polímeros anti-manchas" o "repelentes de la suciedad", ya que éstos confieren a las superficies tratadas propiedades que repelen la suciedad.

45 En el caso del número predominante de los polímeros de eliminación de manchas se trata de poliésteres a base de ácido tereftálico, polialquilenglicoles y glicoles monoméricos.

El documento EP 1 035 194 A2 se refiere al uso de polímeros tipo peine de eliminación de manchas en agentes de lavado y de limpieza.

50 Por el documento EP 1 035 194 A2 (párrafo [0005]) se conocen también poliésteres de eliminación de manchas que pueden contener grupos aniónicos tales como por ejemplo grupos sulfonato.

La redeposición de suciedad sobre fibras textiles durante el proceso de lavado es un reto constante para los usuarios. Por tanto, los aditivos que ayudan a reducir esta redeposición son sustancias de adición solicitadas, por ejemplo, para agentes de lavado. En el pasado se desarrollaron aditivos de alto rendimiento para agentes de lavado

en polvo que sin embargo ya no satisfacen completamente los requerimientos modernos (por ejemplo capacidad de formulación en agentes de lavado líquidos).

Por tanto, el objetivo de la invención era poner a disposición sustancias que pudieran usarse para fines de limpieza, en particular como aditivo a formulaciones de agentes de limpieza para el tratamiento de materiales textiles y colada doméstica. La invención se basaba además en el objetivo de proporcionar sustancias de efecto poliméricas por medio de un procedimiento técnicamente sencillo y económico, que dispusieran de un alto número de grupos carboxilo y/o grupos ácido sulfónico y estuvieran compuestas de monómeros de baja toxicidad. Otro objetivo de la invención era poner a disposición sustancias que pudieran introducirse fácilmente en formulaciones para fines de limpieza en sus distintas formas de dosificación.

Estos y otros objetivos se consiguen, tal como es evidente a partir del contenido de la divulgación de la presente invención, mediante las distintas formas de realización de los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato que pueden obtenerse mediante

a. la reacción de los componentes A, B, opcionalmente C y opcionalmente D para dar poliésteres ramificados, en los que

- i. el componente A se selecciona del grupo de los ácidos dicarboxílicos α,β -olefínicamente insaturados (A_2), y
- ii. el componente B se selecciona del grupo de los alcoholes trifuncionales o con funcionalidad superior (B_y),
- iii. el componente opcional C se selecciona del grupo de los alcoholes difuncionales (B_2) o de los ácidos carboxílicos difuncionales (C_2) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,
- iv. el componente opcional D se selecciona de ácidos grasos o alcoholes grasos,

b. y la reacción posterior de los poliésteres ramificados obtenidos en (a.) con hidrogenosulfito, ascendiendo la cantidad molar de hidrogenosulfito a como máximo el 95 % en moles, con respecto a la cantidad de ácido dicarboxílico α,β -olefínicamente insaturado (A_2).

Sorprendentemente se encontró entre otras cosas que estos poliésteres ramificados con grupos sulfonato reducen la redeposición de suciedad sobre y el agrisado de fibras de poliéster.

Lógicamente pueden usarse en la reacción de los componentes A, B, opcionalmente C y opcionalmente D para dar poliésteres ramificados también mezclas de distintos componentes A, mezclas de distintos componentes B, opcionalmente mezclas de distintos componentes C y/u opcionalmente mezclas de distintos componentes D. Preferentemente se usan mezclas con hasta tres componentes distintos A, mezclas con hasta tres componentes distintos B y/u opcionalmente mezclas con hasta tres componentes distintos C. De manera especialmente preferente se usan mezclas con hasta dos componentes distintos A, mezclas con hasta dos componentes distintos B y/u opcionalmente mezclas con hasta dos componentes distintos C. En particular se usan en la reacción de los componentes A, B, opcionalmente C y opcionalmente D para dar poliésteres ramificados de manera preferente respectivamente un compuesto A, B y opcionalmente C.

Los ácidos carboxílicos (C_2) del componente C no llevan ácido sulfónico o grupos sulfonato.

En caso de los poliésteres ramificados con grupos sulfonato de la invención se trata preferentemente de poliésteres dendríticos, en particular de poliésteres hiperramificados.

El término polímero dendrítico o también polímero muy ramificado es el término genérico para una serie de distintas estructuras moleculares ramificadas. Entre éstas se encuentran por ejemplo dendrímeros, polímeros estrellas y polímeros hiperramificados.

Los dendrímeros se producen partiendo de un centro (por regla general una pequeña molécula con varios grupos terminales reactivos) en el que mediante una serie de reacciones controlada que se repite continuamente se coloca generación tras generación de un monómero reticulante. Así crece exponencialmente con cada etapa de reacción el número de grupos terminales monoméricos en el dendrímero producido. Un rasgo característico de los dendrímeros es el número de etapas de reacción realizadas para su construcción (generaciones). Debido a su estructura uniforme (en el caso ideal contienen todas las ramas exactamente el mismo número de unidades de monómeros), los dendrímeros están esencialmente monodispersos, es decir presentan por regla general una masa molar definida. Los polímeros muy ramificados molecular como estructuralmente uniformes se designan a continuación también de manera uniforme como dendrímeros.

Los "polímeros hiperramificados" son en el contexto de esta invención polímeros muy ramificados que a diferencia de los dendrímeros mencionados anteriormente son no uniformes tanto molecular como también estructuralmente. Los polímeros hiperramificados presentan, por tanto, una distribución de masas molares no uniforme (polidispersidad). Para la preparación de polímeros hiperramificados se diferencian distintas estrategias de síntesis. Un resumen de posibles procedimientos de síntesis se encuentra en C. Gao, D. Yan, Prog. Polym. Sci. 29 (2004),

183.

Con respecto a la definición de polímeros dendríticos e hiperramificados véase también P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey y col., Chemistry - A European Journal, 2000, 6, n.º 14, 2499.

5 Los polímeros dendríticos pueden caracterizarse por su grado de ramificación "*degree of branching*". Con respecto a la definición del "*degree of branching*" se remite a H. Frey y col., Acta Polym. 1997, 48, 30. El grado de ramificación DB se define a este respecto como $DB (\%) = (T + Z) / (T + Z + L) \times 100$, con

T número promedio de las unidades monoméricas unidas terminalmente,

Z número promedio de unidades monoméricas que forman ramificaciones,

L número promedio de unidades monoméricas unidas linealmente.

10 Los dendrímeros presentan en general un grado de ramificación DB de al menos el 99 %, especialmente del 99,9 % al 100 %.

Los polímeros hiperramificados presentan preferentemente un grado de ramificación DB del 10 % al 95 %, preferentemente del 25 % al 90 % y en particular del 30 % al 80 %.

15 Los poliésteres ramificados usados de acuerdo con la invención presentan preferentemente un grado de ramificación (*degree of branching*, DB) por molécula del 10 % al 95 %, preferentemente del 10 % al 90 %, de manera especialmente preferente del 10 % al 80 %, y en particular del 20 % al 80 %.

20 Por poliésteres hiperramificados con o sin grupos sulfonato se entiende en el contexto de esta invención poliésteres no reticulados con o sin grupos sulfonato, que son no uniformes tanto estructural como también molecularmente. No reticulado en el contexto de este documento significa que está presente un grado de reticulación inferior al 15 % en peso, preferentemente inferior al 10 % en peso, determinado a través de la proporción insoluble del polímero.

La proporción insoluble del polímero se determinó mediante extracción de cuatro horas en un aparato Soxhlet con un disolvente en el que se ha disuelto el polímero, por ejemplo tetrahidrofurano, dimetilacetamida o hexafluoroisopropanol, preferentemente tetrahidrofurano. Tras el secado del residuo hasta conseguir un peso constante se realiza una pesada del residuo que queda.

25 En una forma de realización preferente se obtienen los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato usando el componente D, usándose preferentemente menos del 20 % en moles del componente D con respecto a la cantidad total de componentes A, B, C y D. Preferentemente se usan según esto menos del 10 % en moles del componente D y de manera muy especialmente preferente menos del 5 % en moles. Preferentemente se selecciona el componente D de ácidos grasos o alcoholes grasos.

30 Los ácidos grasos o alcoholes grasos adecuados pueden comprender de 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 25, y de manera especialmente preferente de 16 a 20 átomos de carbono.

35 Los ejemplos de ácidos grasos adecuados son ácido octanoico, ácido isononanoico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido benzoico, ácido α -o β -naftalénico.

En una forma de realización preferente de los poliésteres ramificados con grupos sulfonato, la proporción del componente trifuncional o de funcionalidad superior B en la etapa a. asciende a al menos el 30 % en moles con respecto a la cantidad total de componentes A, B, C y D, de manera especialmente preferente a al menos el 35 % en moles y de manera muy especialmente preferente a al menos el 40 % en moles.

40 En otra forma de realización preferente de los poliésteres ramificados con grupos sulfonato se usan en la etapa a. al menos el 5 % en moles de los componentes A, con respecto a la cantidad total de componentes A, B, C y D. Preferentemente se usan según esto al menos el 10 % en moles. Preferentemente asciende la proporción del componente A, con respecto a la cantidad total de componentes A, B, C y D, a como máximo el 60 % en moles, preferentemente a como máximo el 50 % en moles y de manera muy especialmente preferente a como máximo el 40 % en moles.

45 La cantidad de hidrogenosulfito en la etapa b puede variar en el contexto de los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato dependiendo del uso respectivo en un amplio intervalo. Preferentemente se usa sin embargo del 10 % al 95 % en moles, de manera especialmente preferente del 20 % al 92 % en moles y en particular del 30 % al 90 % en moles de hidrogenosulfito con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos α,β -olefínicamente insaturados (A_2).

50 Los pesos moleculares de los poliésteres ramificados se determinaron antes de la reacción con hidrogenosulfito por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a poli(metacrilato de metilo) (PMMA) como patrón. A

este respecto se usaron dimetilacetamida o tetrahidrofurano como eluyentes. El procedimiento está descrito en Analytiker Taschenbuch vol. 4, páginas 433 - 442, Berlín 1984.

5 Los pesos moleculares promediados en peso (M_w) así determinados de los poliésteres A antes de la reacción con hidrogenosulfito se encuentran en el intervalo de 500 g/mol a 50.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 750 g/mol a 25.000 g/mol y de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 1000 g/mol a 15.000 g/mol.

Los poliésteres ramificados antes de la reacción con hidrogenosulfito presentan índices de acidez de 10 a 500 mg de KOH/g de polímero, preferentemente de 15 a 400 mg de KOH/g de polímero y de manera muy especialmente preferente de 20 a 300 mg de KOH/g de polímero. La determinación del índice de acidez se realizó según la norma DIN 53402.

10 Los poliésteres ramificados A antes de la reacción con hidrogenosulfito presentan temperaturas de transición vítrea en el intervalo de -50 °C a +50 °C, preferentemente de -40 °C a +40 °C y de manera muy especialmente preferente de -30 °C a +40 °C. La determinación de la temperatura de transición vítrea se realiza por medio de DSC (*differential scanning calorimetry*).

15 Preferentemente se usan para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como ácidos dicarboxílicos α,β -olefínicamente insaturados (A_2) ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico o ácido glutacónico. Se prefieren especialmente ácido maleico y ácido itacónico, de manera muy especialmente preferente ácido maleico y sus derivados tal como anhídrido maleico.

Los ácidos dicarboxílicos (A_2) pueden usarse o bien como tales o en forma de derivados.

Por derivados de los ácidos dicarboxílicos (A_2) se entiende según esto preferentemente

- 20 - los respectivos anhídridos en forma monomérica o también polimérica,
 - ésteres mono- o dialquílicos, preferentemente ésteres mono- o di-alquílicos C_1 - C_4 , de manera especialmente preferente ésteres mono- o dimetilicos o los correspondientes ésteres mono- o dietílicos,
 - además ésteres mono- y divinílicos así como
 25 - ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con distintos componentes alquilo C_1 - C_4 , de manera especialmente preferente ésteres metiletilicos mixtos.

Entre estos se prefieren los anhídridos y los ésteres mono- o dialquílicos, se prefieren especialmente los anhídridos y los ésteres mono- o di-alquílicos C_1 - C_4 y se prefieren muy especialmente los anhídridos.

30 Alquilo C_1 - C_4 significa en el contexto de este documento metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, preferentemente metilo, etilo y n-butilo, de manera especialmente preferente metilo y etilo y de manera muy especialmente preferente metilo.

En el contexto de la presente invención es también posible usar una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o varios de sus derivados. Igualmente es posible en el contexto de la presente invención usar una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos dicarboxílicos.

35 Preferentemente se usan para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior (By con y igual a 3 o superior)

glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, bis(trimetilolpropano), trimetilolbutano, trimetilolpentano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, tris(hidroxiometil)amina, tris(hidroxietyl)amina, tris(hidroxiopropil)amina, pentaeritritol, diglicerol, triglicerol o productos de condensación superiores del glicerol, di(trimetilolpropano), di(pentaeritritol), tris(hidroxiometil)isocianurato, tris(hidroxietyl)isocianurato (THEIC), tris(hidroxiopropil)isocianurato, azúcares o alcoholes de azúcar tales como por ejemplo glucosa, fructosa o sacarosa, alcoholes de azúcar tales como por ejemplo sorbitol, manitol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltitol, o inositol

40 polieteroles trifuncionales o de funcionalidad superior a base de alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior, que se obtienen mediante reacción con óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, de manera especialmente preferente con óxido de propileno,
 45 o poliesteroles trifuncionales o de funcionalidad superior a base de alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior, que se obtienen mediante reacción con caprolactona.

De manera especialmente preferentemente se usan según esto como alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior (By con y igual a 3 o superior)

50 glicerol, diglicerol, triglicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, di(trimetilolpropano), pentaeritritol, sacarosa o sorbitol así como sus polieteroles a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno y en particular

glicerol, diglicerol, triglicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol o sus polieteroles a base de óxido de propileno.

55 Preferentemente se usan para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como ácidos carboxílicos

difuncionales (C_2) sin enlaces α,β -olefinicamente insaturados ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecan- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecan- α,ω -dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico, ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

Los ácidos dicarboxílicos mencionados pueden estar también sustituidos con uno o varios restos, seleccionados de grupos alquilo C_1 - C_{20} , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, trimetilpentilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, o n-eicosilo,

grupos alqueno C_2 - C_{20} , por ejemplo butenilo, hexenilo, octenilo, decenilo, dodecenilo, tetradecenilo, hexadecenilo, octadecenilo o eicosenilo,

grupos cicloalquilo C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo; grupos alqueno tales como metileno o etilideno o

grupos arilo C_6 - C_{14} tales como por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de manera especialmente preferente fenilo.

Como representantes a modo de ejemplo para ácidos dicarboxílicos sustituidos o sus derivados se mencionan: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido dodecenilsuccínico, ácido hexadecenilsuccínico, ácido octadecenilsuccínico así como productos de reacción de poliisobutilenos con un enófilo seleccionado del grupo de dicloruro de ácido fumárico, ácido fumárico, dicloruro de ácido maleico, anhídrido maleico y/o ácido maleico, preferentemente con anhídrido maleico o dicloruro de ácido maleico, de manera especialmente preferente con anhídrido maleico, para dar derivados de ácido succínico sustituidos con poliisobutileno, en los que el grupo poliisobutileno puede presentar un peso molecular promediado en número M_n de 100 a 100000 Dalton. Esta reacción se realiza según los procedimientos conocidos por el experto y preferentemente procedimientos descritos en las solicitudes de patente alemanas DE-A 195 19 042, allí preferentemente desde la página 2, línea 39 hasta la página 4, línea 2 y de manera especialmente preferente desde la página 3, líneas 35 - 58, y DE-A 43 19 671, allí preferentemente desde la página 2, línea 30 hasta la línea 68, y DE-A 4319 672, allí preferentemente desde la página 2, línea 44 hasta la página 3, línea 19, para la reacción de poliisobutilenos con enófilos.

Además pueden usarse mezclas de dos o varios de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente. Por ejemplo pueden usarse de uno a seis, preferentemente de uno a cuatro, de manera especialmente preferente de uno a tres, de manera muy especialmente preferente de uno a dos y en particular un ácido dicarboxílico.

Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse o bien como tales o en forma de derivados.

Por derivados se entiende preferentemente

- los respectivos anhídridos en forma monomérica o también polimérica,
- ésteres mono- o dialquílicos, preferentemente ésteres mono- o di-alquílicos C_1 - C_4 , de manera especialmente preferente ésteres mono- o dimetilicos o los correspondientes ésteres mono- o dietílicos,
- además ésteres mono- y divinílicos así como
- ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con distintos componentes alquilo C_1 - C_4 , de manera especialmente preferente ésteres metilétílicos mixtos.

Entre éstos se prefieren los anhídridos y los ésteres mono- o dialquílicos, se prefieren especialmente los anhídridos y los ésteres mono- o di-alquílicos C_1 - C_4 y se prefieren muy especialmente los anhídridos.

De manera especialmente preferente se usan para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como ácidos carboxílicos difuncionales (C_2) sin enlaces α,β -olefinicamente insaturados ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecan- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecan- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecenilsuccínico, ácido hexadecenilsuccínico o ácido octadecenilsuccínico.

Preferentemente se usan para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como alcoholes difuncionales (B_2) sin enlaces α,β -olefinicamente insaturados

etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadien-3,4-diol, 1,2- y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxietil)ciclohexanos, neopentilglicol, (2)-metil-2,4-

5 pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, isosorbida, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, polipropilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, polibutilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, siendo n un número entero y $n \geq 4$, preferentemente n un número entero del intervalo de 4 a 40, de manera especialmente preferente de 4 a 20, polietilénpolipropilenglicoles, pudiendo ser la secuencia de las unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno a modo de bloque o estadísticamente, o politetrametilenglicoles, poli-1,3-propanodiolos o policaprolactonas con un peso molecular de hasta 5000 g/mol, preferentemente con un peso molecular de hasta 2000 g/mol.

10 De manera especialmente preferente se usan según esto como alcoholes difuncionales (B_2) polietilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, polipropilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, polibutilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, siendo n un número entero y $n \geq 4$, preferentemente n un número entero del intervalo de 4 a 40, de manera especialmente preferente de 4 a 20, o politetrametilenglicoles, poli-1,3-propanodiolos o policaprolactonas con un peso molecular de hasta 5000 g/mol, preferentemente con un peso molecular de hasta 2000 g/mol.

15 En una forma de realización preferente, los poliésteres ramificados con grupos sulfonato se basan en un número de distintos componentes A, B, C y D, que es inferior o igual a 4, es decir en la etapa a. se usan 4 o menos de distintos componentes A, B, C y D. Preferentemente, el número de distintos componentes A, B, C y D es igual a 3. Lógicamente, el número de distintos componentes A, B, C y D asciende a al menos 2.

20 Preferentemente, para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato es la cantidad de componente A mayor del 20 % en moles, preferentemente mayor del 30 % en moles, de manera especialmente preferente mayor del 50 % en moles con respecto a la cantidad total de ácidos carboxílicos de los componentes A y C juntos.

25 Otra forma de realización de la invención se proporciona mediante mezclas de los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato. Tales mezclas contienen además de los poliésteres ramificados de la invención otras partes constituyentes tales como disolventes o tensioactivos. En el caso de estas mezclas se trata preferentemente de formulaciones de agentes de lavado y de limpieza.

30 Las formulaciones de agentes de lavado y de limpieza, en las que pueden usarse los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato, se encuentran en forma de polvo, en forma de granulado, en forma de comprimidos, en forma de pastas, en forma de gel o son líquidas. Los ejemplos de ello son agentes de lavado de gran potencia, agentes de lavado para ropa delicada, agentes de lavado para ropa de color, agentes de lavado para lana, agentes de lavado para cortinas, agentes de lavado de componentes combinables, comprimidos de lavado, jabones en barra, sales anti-manchas, almidones y agentes de rigidez para colada, agentes que facilitan el planchado. Éstas contienen al menos el 0,1 % en peso, preferentemente entre el 0,1 % y el 10 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,2 % al 3 % en peso de los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato. Las formulaciones han de adaptarse, dependiendo de su uso previsto, en su composición al tipo de materiales textiles que van a lavarse o de las superficies que van a limpiarse. Éstas contienen ingredientes convencionales de agentes de lavado y de limpieza, tal como corresponden al estado de la técnica. Los ejemplos representativos de tales ingredientes de agentes de lavado y de limpieza se describen a continuación.

35 La concentración total de tensioactivos en la formulación acabada de agentes de lavado y de limpieza puede ascender a del 0,1 % al 99 % en peso, preferentemente del 5 % al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % al 50 % en peso. Los tensioactivos usados pueden ser aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos. Pueden usarse también mezclas de los tensioactivos mencionados. Las formulaciones de agentes de lavado y de limpieza preferentes contienen tensioactivos aniónicos y/o no iónicos y sus mezclas con otros tensioactivos.

40 Los correspondientes tensioactivos se conocen por el estado de la técnica y se describen por ejemplo en el documento EP 1 035 194 A2 (párrafos [0021] a [0047]).

45 En caso de estas mezclas se trata preferentemente de coadyuvantes textiles, agentes de lavado y de limpieza para materiales textiles, aditivos para agentes de lavado y de limpieza de materiales textiles, coadyuvantes de lavado, agentes para el tratamiento posterior de la colada o agentes de limpieza, de enjuagado o de lavado para superficies duras. Los poliésteres ramificados de la invención pueden introducirse, según procedimientos conocidos por el experto, directamente en las formulaciones (mezclas) en sus diversas formas de dosificación. Según esto pueden mencionarse formulaciones sólidas tales como polvos, granulados, comprimidos, pastas, geles y formulaciones líquidas.

50 Otro objeto de la invención es por tanto el uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato o sus mezclas como polímeros de eliminación de manchas, preferentemente como coadyuvantes textiles, agentes de lavado y de limpieza para materiales textiles, aditivos para agentes de lavado y de limpieza de materiales textiles, coadyuvantes de lavado, agentes para el tratamiento posterior de la colada o agentes de limpieza, de enjuagado o de lavado para superficies duras. Los poliésteres ramificados con grupos sulfonato se usan según esto como los denominados polímeros "anti-manchas" o "repelentes de la suciedad", y confieren a las superficies tratadas

propiedades que repelen la suciedad. En particular, los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato conducen a un aumento del rendimiento de limpieza de agentes de lavado y de limpieza frente a suciedades aceitosas y grasientas.

5 Otro objeto de la invención es el uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato o sus mezclas como inhibidores del agrisado, preferentemente en tejidos textiles (materiales textiles). Los poliésteres ramificados con grupos sulfonato se usan según esto como los denominados polímeros "anti-agrisado" y se preocupan de que la suciedad desprendida de la fibra permanezca suspendida en el baño de lavado y no se ponga de nuevo en el tejido textil. En particular, los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato conducen a una inhibición del agrisado en tejidos textiles que contienen poliéster. En particular son
10 adecuados los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato como inhibidores del agrisado para agentes de lavado líquidos.

Otro objeto de la invención es el uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato en soluciones o preparaciones líquidas para la obtención de un acabado anti-mancha sobre materiales textiles.

15 Una forma de realización preferente de las mezclas de acuerdo con la invención se proporciona mediante una formulación de limpieza que contiene como componentes:

- a) del 0,1 % al 20 % en peso al menos de un polímero de acuerdo con la invención
- b) del 5 % al 80 % en peso de tensioactivos
- c) del 0,1 % al 50 % en peso de sustancias soporte
- d) del 0 - 30 % en peso de sistemas blanqueadores
- 20 e) del 0 - 20 % en peso de disolventes no acuosos
- f) otros coadyuvantes, tales como vehículos alcalinos, agentes desespumantes, enzimas (por ejemplo lipasas, proteasas, amilasas, celulasas), agentes desespumantes, colorantes, aromas, otros inhibidores del agrisado adicionales, inhibidores de la transferencia de color, agentes espesantes, solubilizadores y agua.

La suma de los componentes de a) a f) da como resultado el 100 % en peso.

25 Las proporciones de cantidad de los componentes individuales se ajustan por el experto dependiendo del campo de uso respectivo de la formulación de limpieza.

Como tensioactivos no iónicos (nietensioactivos) se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular alcoholes primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente
30 ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en la mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren sin embargo etoxilatos de alcohol con restos lineales o ramificados de alcoholes de origen natural o petroquímico con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, alcohol palmítico, alcohol de sebo o alcohol oleílico, y en promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen por ejemplo alcoholes C₁₂-C₁₄ con 3 OE, 5 OE, 7 OE o 9 OE, alcohol C₉-C₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃-C₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE o 9 OE, alcoholes C₁₂-C₁₈ con 3 OE, 5 OE, 7 OE o 9 OE y mezclas de éstos, tales como mezclas de alcohol C₁₂-C₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂-C₁₈ con 7 OE, 2 propilheptanol con 3 a 9 OE. Las mezclas de etoxilatos de alcohol de cadena corta (por ejemplo 2-propilheptanol x 7 OE) y etoxilatos de alcohol de cande larga (por ejemplo C_{16,18} x 7 OE). Los grados de etoxilación indicados representan valores medios estadísticos (promedio en número, Mn) que para un producto especial pueden ser un
40 número entero o un número fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos estrecha (*narrow range ethoxylates*, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Los ejemplos de ello son alcohol de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. También pueden usarse tensioactivos no iónicos que contienen los grupos OE y OP juntos en la molécula. Según esto pueden usarse copolímeros de bloque con unidades de bloque de OE-OP o unidades de
45 bloque de OP-OE, sin embargo también copolímeros de OE-OP-OE o copolímeros de OP-OE-OP. Lógicamente pueden usarse también nietensioactivos alcoxilados mixtos, en los que las unidades de OE y OP están distribuidas no a modo de bloque, sino estadísticamente. Tales productos pueden obtenerse mediante acción simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno sobre alcoholes grasos.

Además pueden usarse como tensioactivos no iónicos adicionales también alquilglicósidos de fórmula general (1)



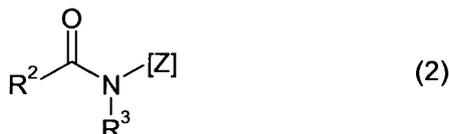
en la que R¹ representa un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2, con 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C y G representa una unidad glicosídica con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente se
55 encuentra x en de 1,2 a 1,4.

Otra clase de tensioactivos no iónicos usados preferentemente, que se usan o bien como tensioactivo no iónico único o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados,

preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica, en particular ésteres metílicos de ácidos grasos, tal como se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598 o que se preparan preferentemente según el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-90/13533.

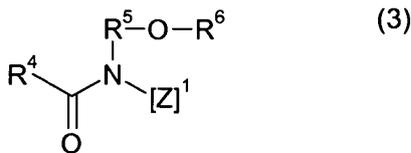
- 5 Pueden ser adecuados también tensioactivos no iónicos del tipo de los aminóxidos, por ejemplo por ejemplo óxido de N-coco-alkil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alkil-N,N-dihidroxiethylamina, y de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad (peso) de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de la misma.

Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácidos polihidroxigrasos de fórmula (2),



- 10 en la que $\text{R}^2\text{C}(=\text{O})$ representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^3 representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y $[\text{Z}]$ representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácidos polihidroxigrasos se trata de sustancias conocidas que pueden obtenerse habitualmente mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de ácidos polihidroxigrasos pertenecen también compuestos de fórmula (3)



- 20 en la que R^4 representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R^5 representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 2 a 8 átomos de carbono o un resto arileno con 6 a 8 átomos de carbono y R^6 representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o restos fenilo, y $[\text{Z}]^1$ representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena alquílica está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de estos restos. $[\text{Z}]^1$ se obtiene preferentemente mediante aminación reductora de un azúcar, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxilo o N-ariloxilo pueden convertirse entonces en las deseadas amidas de ácidos polihidroxigrasos, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO-A-95/07331 mediante reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

- 30 El contenido de tensioactivos no iónicos asciende en los agentes de lavado y de limpieza líquidos preferentemente a del 5 % al 40 % en peso, preferentemente a del 7 % al 30 % en peso y en particular del 9 % al 25 % en peso, respectivamente con respecto al agente total.

- 35 Como tensioactivos aniónicos se usan por ejemplo aquéllos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se tienen en consideración a este respecto preferentemente alquil($\text{C}_9\text{-C}_{13}$)bencenosulfonatos, sulfonatos de olefina, es decir mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos así como disulfonatos, tal como se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ con doble enlace terminal o interno mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. Son adecuados también los alcanosulfonatos que se obtienen a partir de alcanos $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ por ejemplo mediante sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. Igualmente son adecuados también los ésteres de ácidos α -sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo los ésteres metílicos α -sulfonados de los ácidos grasos de coco, de semilla de palma o de sebo hidrogenados.

- 40 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados. Por ésteres de glicerina de ácidos grasos ha de entenderse los monoésteres, diésteres y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen en la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 a 3 mol de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 mol de glicerina. Los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados preferentes son a este respecto los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo del ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales alcalinas y en particular las sales de sodio de los semiésteres de

5 ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes C₁₀-C₂₀ y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además se prefieren sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud de cadena mencionada que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, preparado en base petroquímica, que tienen un comportamiento de degradación análogo a los compuestos adecuados a base de materias primas de la química de grasas. Debido a intereses técnicos de lavado se prefieren los sulfatos de alquilo C₁₂-C₁₆ y los sulfatos de alquilo C₁₂-C₁₅ así como los sulfatos de alquilo C₁₄-C₁₅. También son tensioactivos aniónicos adecuados los 2,3-alquilsulfatos que se preparan por ejemplo de acuerdo con los documentos de patente estadounidense 3.234.258 o 5.075.041 y pueden obtenerse como productos comerciales de Shell Oil Company con el nombre DAN®.

10 También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C₇-C₂₁ de cadena lineal o ramificados etoxilados con 1 a 6 mol de óxido de etileno, tales como alcoholes C₉-C₁₁ ramificado con 2-metilo con en promedio 3,5 mol de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ con 1 a 4 OE. Éstos se usan en agentes de limpieza, debido a su alto comportamiento de formación de espuma, solo en cantidades relativamente bajas, por ejemplo en cantidades del 1 % al 5 % en peso.

15 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se designan también como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico y representan los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferentes contienen restos alcohol graso C₈₋₁₈ o mezclas de éstos. Los sulfosuccinatos en particular preferentes contienen un resto alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados. A este respecto se prefieren especialmente a su vez sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se deriven de alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos reducida. Igualmente es también posible usar ácido alqu(en)ilsuccínico con preferentemente 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo o sus sales.

20 Los tensioactivos aniónicos preferentes en particular son jabones. Son adecuados jabones de ácidos grasos saturados e insaturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúrico (hidrogenado) y ácido behénico así como en particular mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, de semilla de palma, de aceite de oliva o de sebo.

25 Los tensioactivos aniónicos incluyendo los jabones pueden encontrarse en forma de sus sales de sodio, de potasio o de amonio y como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Preferentemente, los tensioactivos aniónicos se encuentran en forma de sus sales de sodio o de potasio, en particular en forma de las sales de sodio.

30 El contenido de tensioactivos aniónicos de los agentes de lavado y de limpieza líquidos preferentes asciende a del 2 % al 50 % en peso, preferentemente del 4 % al 40 % en peso y en particular del 5 % al 35 % en peso, respectivamente con respecto al agente total. Se prefiere especialmente que la cantidad de jabón de ácido graso ascienda a al menos el 2 % en peso y de manera especialmente preferente a al menos el 4 % en peso y en particular preferentemente a al menos el 6 % en peso.

35 Adicionalmente al polímero de acuerdo con la invención y al tensioactivo/a los tensioactivos pueden contener los agentes de lavado o de limpieza líquidos otros ingredientes que mejoran adicionalmente las propiedades de aplicación técnica y/o estéticas del agente de lavado o de limpieza líquido. Por regla general, los agentes preferentes contienen adicionalmente al polímero de acuerdo con la invención y al tensioactivo/a los tensioactivos una o varias sustancias del grupo de los agentes espesantes, ayudantes, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, agentes reguladores de pH, sustancias aromáticas, portadores de perfume, agentes fluorescentes, colorantes, agentes hidrotópicos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes anti-redeposición, blanqueadores ópticos, otros inhibidores del agrisado adicionales, agentes que impiden el encogimiento, agentes anti-arrugas, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, agentes antiestáticos, agentes que facilitan el planchado, agentes de fobización e impregnación, agentes de resistencia al hinchamiento y desplazamiento así como absorbentes UV.

40 Como agentes espesantes pueden usarse los denominados agentes espesantes asociativos. Los ejemplos de agentes espesantes se han descrito en los documentos WO 2009/019225 A2, EP-A 0 013 836 o WO 2006/016035.

50 Como ayudantes o sustancias soporte, que pueden estar contenidas en los agentes de lavado o de limpieza líquidos, pueden mencionarse en particular silicatos, silicatos de aluminio (en particular zeolitas), carbonatos, sales de ácidos dicarboxílicos y policarboxílicos orgánicos así como mezclas de estas sustancias.

Los policarboxilatos de bajo peso molecular adecuados como sustancias soporte orgánicas son por ejemplo:

55 ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos C₄-C₂₀ tales como por ejemplo ácido succínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico y ácidos alquil- y alquilsuccínicos con restos alquilo o alquilenos C₂-C₁₆;

ácidos hidroxicarboxílicos C₄-C₂₀ tales como por ejemplo ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido

glutámico, ácido cítrico, ácido lactobiónico y ácido sacarosamonocarboxílico, ácido sacarosadicarboxílico y ácido sacarosatricarboxílico;

5 aminopolicarboxilatos tales como por ejemplo ácido nitrilotriacético, ácido metilglicindiacético, ácido alaninadiacético, ácido etilendiamintetraacético y ácido serindiacético, N,N-bis(carboxilatometil)-L-glutamato (GLDA);

sales de ácidos fosfónicos tales como por ejemplo ácido hidroxietanodifosfónico, etilendiamintetra(metilenfosfonato) y dietilentriaminpenta(metilenfosfato).

Los policarboxilatos oligoméricos o poliméricos adecuados como sustancias soporte orgánicas son por ejemplo:

ácidos oligomaleicos, tal como se describen por ejemplo en los documentos EP-A 0 451 508 y EP-A 0 396 303;

10 copolímeros y terpolímeros de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ insaturados, pudiendo estar contenidos de manera polimerizada como comonómeros monómeros monoetilénicamente insaturados

del grupo (i) en cantidades de hasta el 95 % en peso
del grupo (ii) en cantidades de hasta el 60 % en peso
del grupo (iii) en cantidades de hasta el 20 % en peso.

15 Como ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ insaturados son adecuados según esto por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico (ácido metilmaleico). Se prefiere ácido maleico.

El grupo (i) comprende ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético. Preferentemente se usan del grupo (i) ácido acrílico y ácido metacrílico.

20 El grupo (ii) comprende olefinas C₂-C₂₂ monoetilénicamente insaturadas, vinilalquiléteres con grupos alquilo C₁-C₈, estireno, ésteres vinílicos de ácido carboxílico C₁-C₈, (met)acrilamida y vinilpirrolidona. Preferentemente se usan del grupo (ii) olefinas C₂-C₆, vinilalquiléteres con grupos alquilo C₁-C₄, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

El grupo (iii) comprende ésteres (met)acrílicos de alcoholes C₁-C₈, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas, (met)acrilamidas de aminas C₁-C₈, N-vinilformamida y vinilimidazol.

25 En el caso de que los polímeros del grupo (ii) contengan de manera polimerizada ésteres vinílicos, éstos pueden encontrarse también parcial o completamente hidrolizados para dar unidades estructurales de alcohol vinílico. Los copolímeros y terpolímeros adecuados se conocen por ejemplo por los documentos US 3.887.806 así como SE-A 43 13 909.

Como copolímeros de ácidos dicarboxílicos son adecuados como sustancias soporte orgánicas preferentemente:

30 copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico en la proporción en peso de 10:90 a 95:5, en particular preferentemente aquéllos en la proporción en peso 30:70 bis 90:10 con masas molares de 10000 a 150000;

35 terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y un éster vinílico de un ácido carboxílico C₁-C₃ en la proporción en peso 10 (ácido maleico) : 90 (ácido acrílico + éster vinílico) a 95 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster vinílico), pudiendo variar la proporción en peso de ácido acrílico con respecto a éster vinílico en el intervalo de 20:80 a 80:20, y de manera especialmente preferente

terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y acetato de vinilo o propionato de vinilo en la proporción en peso de 20 (ácido maleico) : 80 (ácido acrílico + éster vinílico) a 90 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster vinílico), pudiendo variar la proporción en peso de ácido acrílico con respecto al éster vinílico en el intervalo de 30:70 a 70:30;

40 copolímeros de ácido maleico con olefinas C₂-C₈ en la proporción molar de 40:60 a 80:20, prefiriéndose especialmente copolímeros de ácido maleico con etileno, propileno o isobutano en la proporción molar de 50:50.

Igualmente son adecuados como sustancias soporte orgánicas los polímeros de injerto de ácidos carboxílicos insaturados en hidratos de carbono de bajo molecular o hidratos de carbono hidrogenados, véanse los documentos US 5.227.446, DE-A 44 15 623, DE-A 43 13 909.

45 Los ácidos carboxílicos insaturados adecuados son según esto por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético así como mezclas de ácido acrílico y ácido maleico, que se injertan en cantidades del 40 % al 95 % en peso, con respecto al componente a injertar.

50 Para la modificación pueden encontrarse de manera polimerizada adicionalmente hasta el 30 % en peso, con respecto al componente a injertar, de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Los monómeros de

modificación adecuados son los monómeros mencionados anteriormente de los grupos (ii) y (iii).

Como base de injerto son adecuados polisacáridos degradados tales como por ejemplo almidones degradados con ácido o enzimáticamente, inulina o celulosa, polisacáridos degradados reducidos (hidrogenados o aminados de manera hidrogenante) tales como por ejemplo manitol, sorbitol, aminosorbitol y glucamina, así como polialquilenglicoles con masas molares de hasta $M_w = 5000$ g/mol (promedio en peso) tales como por ejemplo polietilenglicoles, copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno o de óxido de etileno/óxido de butileno, copolímeros estadísticos de óxido de etileno/óxido de propileno o de óxido de etileno/óxido de butileno, alcoholes C₁-C₂₂ mono- o polibásicos alcoxilados, véase el documento US 4.746.456.

Preferentemente se usan de este grupo almidones degradados injertados o reducidos degradados y poli(óxidos de etileno) injertados, usándose del 20 % al 80 % en peso de monómeros con respecto al componente de injerto en la polimerización de injerto. Para el injerto se usa preferentemente una mezcla de ácido maleico y ácido acrílico en la proporción en peso de 90:10 a 10:90.

Los poli(ácidos glioxílicos) como sustancias soporte orgánicas se han descrito por ejemplo en los documentos EP-B 0 001 004, US 5.399.286, DE-A 41 06 355 y EP-A 0 656 914. Los grupos terminales de los poli(ácidos glioxílicos) pueden presentar distintas estructuras.

Los ácidos poliamidocarboxílicos y ácidos poliamidocarboxílicos modificados como sustancias soporte orgánicas se conocen, por ejemplo, por los documentos EP-A 0 454 126, EP-B 0 511 037, WO-A 94/01486 y EP-A 0 581 452.

Preferentemente se usa como sustancias soporte orgánicas también poli(ácido aspártico) o cocondensados de ácido aspártico con otros aminoácidos, ácidos mono- o dicarboxílicos C₄-C₂₅ y/o mono- o diaminas C₄-C₂₅. De manera especialmente preferente se usan poli(ácidos aspárticos) preparados en ácidos que contienen fósforo, modificados con ácidos mono- o dicarboxílicos C₆-C₂₂ o con mono- o diaminas C₆-C₂₂.

Los productos de condensación del ácido cítrico con ácidos hidroxicarboxílicos o compuestos polihidroxiílicos como sustancias soporte orgánicas se conocen, por ejemplo, por los documentos WO-A 93/22362 y WO-A 92/16493. Los condensados que contienen tales grupos carboxilo habitualmente tienen masas molares M_w de hasta 10000, preferentemente de hasta 5000.

Entre los compuestos que sirven como agentes blanqueadores, que proporcionan en agua H₂O₂ tienen especial importancia el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros agentes blanqueadores que pueden usarse son por ejemplo percarbonato de sodio, peroxipirofosfatos, citratos perhidratados así como sales perácidas o perácidos que proporcionan H₂O₂, tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, ftaloiminoperácido o ácido diperdodecandioico.

Para conseguir durante el lavado a temperaturas de 60 °C y por debajo una acción de blanqueo mejorada pueden incorporarse activadores de blanqueo en los agentes de lavado o de limpieza. Como activadores de blanqueo pueden usarse compuestos que dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos en condiciones de perhidrólisis con preferentemente 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico eventualmente sustituido. Son adecuadas sustancias que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoílo eventualmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular tetraacetilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil-isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxiilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

De manera adicional a los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar pueden incorporarse también los denominados catalizadores de blanqueo en los agentes de lavado o de limpieza líquidos. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metales de transición o complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo tales como por ejemplo complejos de carbonilo o complejos de sales de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También pueden usarse como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos tipo trípode que contienen nitrógeno así como complejos de amino de Co, Fe, Cu y Ru.

Como enzimas se tienen en cuenta en particular aquéllas de las clases de las hidrolasas tales como de las proteasas, estererasas, lipasas o enzimas de acción lipolítica, amilasas, celulasas u otras glicosilhidrolasas y mezclas de las enzimas mencionadas. Todas estas hidrolasas contribuyen en la colada a la eliminación de manchas, tales como manchas que contienen proteína, grasa o almidón y agrisados. Las celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir además mediante la eliminación de residuos y microfibrillas a la conservación del color y al aumento de la suavidad del material textil. Para el blanqueo o para la inhibición de la transferencia de color pueden usarse también oxireductasas. Son especialmente muy adecuados principios activos enzimáticos obtenidos de cepas bacterianas u hongos tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. Preferentemente se usan proteasas del tipo subtilisina y en particular proteasas que se obtienen de *Bacillus lentus*. A este respecto son especialmente interesantes mezclas de enzimas, por ejemplo de proteasa y amilasa o proteasa

- y lipasa o enzimas de acción lipolítica o proteasa y celulasa o de celulasa y lipasa o enzimas de acción lipolítica o de proteasa, amilasa y lipasa o enzimas de acción lipolítica o proteasa, lipasa o enzimas de acción lipolítica y celulasa, en particular sin embargo proteasa y/o mezclas que contienen lipasa o mezclas con enzimas de acción lipolítica. Los ejemplos de enzimas de acción lipolítica de este tipo son las conocidas cutinasas. También han resultado
- 5 adecuadas en algunos casos peroxidases u oxidasas. A las amilasas adecuadas pertenecen en particular α -amilasas, iso-amilasas, pululanases y pectinasas. Como celulosas se usan preferentemente celobiohidrolasas, endoglucanasas y β -glucosidasas, que se denominan también celobiasas, o mezclas de éstas. Dado que se diferencian distintos tipos de celulasa mediante sus actividades CMCasa y avicelasa, pueden ajustarse las actividades deseadas mediante mezclas dirigidas de las celulosas.
- 10 Las enzimas pueden estar adsorbidas en un vehículo para protegerlas frente a la degradación temprana. La proporción de las enzimas, mezclas de enzimas o granulados de enzimas puede ascender por ejemplo a aproximadamente del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,12 % a aproximadamente el 2,5 % en peso, con respecto a la formulación total.
- 15 Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas puede usarse un amplio número de las más diversas sales. Los cationes preferentes son los metales alcalinos y alcalinotérreos, los aniones preferentes son los haluros y sulfatos. Desde el punto de vista de preparación técnica se prefiere el uso de NaCl o MgCl₂ en los agentes. La proporción de electrolitos en los agentes asciende habitualmente a del 0,5 % al 5 % en peso.
- 20 Los disolventes no acuosos que pueden usarse en los agentes de lavado o de limpieza líquidos proceden por ejemplo del grupo alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, alcanolaminas o glicoléteres, siempre que éstos sean miscibles con agua en el intervalo de concentración indicado. Preferentemente se seleccionan los disolventes de etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propanodiol o butanodiol, glicerina, diglicol, propildiglicol o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicolmetiléter, dietilenglicoletiléter, propilenglicolmetiléter, propilenglicoletiléter o propilenglicolpropiléter, dipropilenglicolmonometiléter o dipropilenglicolmonoetiléter, diisopropilenglicolmonometiléter o
- 25 diisopropilenglicolmonoetiléter, metoxitriglicol, etoxitriglicol o butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-t-butiléter así como mezclas de estos disolventes. Los disolventes no acuosos pueden usarse en los agentes de lavado o de limpieza líquidos en cantidades entre el 0,5 % y el 15 % en peso, preferentemente sin embargo por debajo del 12 % en peso y en particular por debajo del 9 % en peso con respecto a la formulación total.
- 30 Para llevar el valor de pH de los agentes de lavado o de limpieza líquidos al intervalo deseado puede indicarse el uso de agentes reguladores de pH. En este caso pueden usarse todos los ácidos o bases conocidos, siempre que su uso no se prohíba por motivos de aplicación técnica o ecológicos o por motivos de protección del usuario. Habitualmente, la cantidad de estos agentes reguladores no sobrepasa el 7 % en peso de la formulación total.
- 35 Para mejorar el aspecto estético de los agentes de lavado o de limpieza líquidos pueden colorearse éstos con colorantes adecuados. Los colorantes preferentes, cuya elección no causa al experto ningún tipo de dificultad, tienen una alta estabilidad en almacenamiento e insensibilidad frente a los demás ingredientes de los agentes y a la luz y no tienen ninguna sustantividad marcada con respecto a fibras textiles para no teñir a éstas.
- 40 Como inhibidores de formación de espuma que pueden usarse en los agentes de lavado o de limpieza líquidos se tienen en consideración por ejemplo jabones, parafinas o aceites de silicona que pueden estar aplicados eventualmente sobre materiales de soporte.
- 45 Los blanqueadores ópticos (los denominados "agentes de blanqueo ópticos") pueden añadirse a los agentes de lavado o de limpieza líquidos para eliminar agrisados y amarilleados de las estructuras planas textiles tratadas. Estas sustancias se fijan en las fibras y producen un aclaramiento y una acción de blanqueo simulada, transformando éstas la radiación ultravioleta invisible en luz de mayor longitud de onda visible, emitiéndose la luz ultravioleta absorbida de la luz del sol como fluorescencia débilmente azul y con el tono amarillo de la colada agrisada o amarilleada da como resultado el blanco puro. Los compuestos adecuados proceden por ejemplo de las clases de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-etilbenodisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-diestiril-bifenilos, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolininas, imidas de ácido naftálico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol así como de los derivados de pireno sustituidos con heterociclos. Los
- 50 blanqueadores ópticos se usan habitualmente en cantidades entre el 0,03 % y el 0,3 % en peso, con respecto al agente preparado.
- Otros inhibidores del agrisado adicionales tienen la tarea de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de la fibra e impedir así la nueva fijación de la suciedad. Para ello son adecuados coloides solubles en agua en la mayoría de los casos de naturaleza orgánica, por ejemplo cola, gelatina, sales de ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. También son adecuadas para este fin poliamidas solubles en agua, que contienen grupos ácidos. Además pueden usarse preparados de almidón solubles y otros productos de almidón distintos de los mencionados anteriormente, por ejemplo almidón degradado, almidones de aldehído etc. También puede usarse polivinilpirrolidona. Preferentemente se usan sin embargo ésteres de celulosa tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa,
- 55

hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas en cantidades del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a los agentes.

5 Dado que las estructuras planas textiles, en particular de rayón, viscosilla, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse, ya que las fibras individuales son sensibles a la flexión, doblamiento, prensado y apriete de manera transversal a la dirección de la fibra, los agentes pueden contener agentes anti-arrugas sintéticos. A esto pertenecen por ejemplo productos sintéticos a base de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alquilolésteres grasos, alquilolamidas grasas o alcoholes grasos que han reaccionado en la mayoría de los casos con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o ésteres de ácido fosfórico modificados.

10 Para la lucha contra microorganismos, los agentes de lavado o de limpieza líquidos pueden contener principios activos antimicrobianos. Según esto, dependiendo del espectro antimicrobiano y del mecanismo de acción se diferencia entre agentes bacteriostáticos y bactericidas, agentes fungistáticos y fungicidas etc. Las sustancias importantes de estos grupos son por ejemplo cloruros de benzalconio, alquilarilsulfonatos, halofenoles y acetato de fenolmercurio.

15 Para impedir modificaciones indeseadas, originadas mediante la acción de oxígeno y otros procesos oxidativos, en los agentes de lavado o de limpieza líquidos y/o en las estructuras planas textiles tratadas, los agentes pueden contener antioxidantes. A esta clase de compuestos pertenecen por ejemplo fenoles sustituidos, hidroquinonas, brencatequinas y aminas aromáticas así como sulfuros, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos orgánicos.

20 Un aumento de la comodidad puede resultar del uso adicional de agentes antiestáticos que se añaden adicionalmente a los agentes. Los agentes antiestáticos aumentan la conductividad de superficie y permiten con ello un flujo mejorado de las cargas formadas. Los agentes antiestáticos externos son por regla general sustancias con al menos un ligando de molécula hidrófilo y proporcionan a las superficies una película más o menos higroscópica. Estos agentes antiestáticos en la mayoría de los casos tensioactivos pueden subdividirse en agentes antiestáticos que contienen nitrógeno (aminas, amidas, compuestos de amonio cuaternario), que contienen fósforo (ésteres de ácido fosfórico) y que contienen azufre (alquilsulfonatos, sulfatos de alquilo). Los agentes antiestáticos externos se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente FR 1.156.513, GB 873 214 y GB 839 407. Los cloruros de lauril-(o estearil-)dimetibencilamonio descritos en este caso son adecuados como agentes antiestáticos para estructuras planas textiles o como aditivo a agentes de lavado, obteniéndose adicionalmente un efecto de avivado.

30 Para la mejora de la capacidad de absorción de agua, de la nueva humectabilidad de las estructuras planas textiles tratadas y para la facilitación del planchado de las estructuras planas textiles tratadas pueden usarse en los agentes de lavado o de limpieza líquidos por ejemplo derivados de silicona. Éstos mejoran adicionalmente el comportamiento de enjuagado de los agentes mediante sus propiedades inhibitoras de formación de espuma. Los derivados de silicona preferentes son por ejemplo polidialquilsiloxanos o alquilarilsiloxanos, en los que los grupos alquilo presentan de uno a cinco átomos de C y están total o parcialmente fluorados. Las siliconas preferentes son polidimetilsiloxanos que eventualmente pueden derivatizarse y entonces tienen funcionalidad amino o son cuaternarios o presentan enlaces Si-OH, Si-H y/o Si-Cl. Las viscosidades de las siliconas preferentes se encuentran a 25 °C en el intervalo entre 100 y 100.000 mPas, pudiéndose usar las siliconas en cantidades entre el 0,2 % y el 5 % en peso, con respecto al agente total.

40 Finalmente, los agentes de lavado y de limpieza líquidos pueden contener también absorbedores UV que se fijan en las estructuras planas textiles tratadas y mejoran la estabilidad a la luz de las fibras. Los compuestos que presentan estas propiedades deseadas son por ejemplo los compuestos y derivados de la benzofenona con sustituyentes en posición 2 y/o 4, eficaces mediante desactivación sin radiación. Además son adecuados también benzotriazoles sustituidos, acrilatos sustituidos con fenilo en la posición 3 (derivados de ácido cinámico), eventualmente con grupos ciano en la posición 2, salicilatos, complejos de Ni orgánicos así como sustancias naturales tales como umbeliferona y el ácido urocánico propio del organismo.

45 Para evitar la degradación catalítica mediante metales pesados de determinados ingredientes de agentes de lavado pueden usarse sustancias que formen complejos con los metales pesados. Los agentes formadores de complejos de metales pesados adecuados son, por ejemplo, las sales alcalinas del ácido etilendiamintetraacético (EDTA) o del ácido nitrilotriacético (NTA) o ácido metilglicindiacético (MGDA) así como sales de metal alcalino de polielectrolitos aniónicos tales como polimaleatos y polisulfonatos.

55 Una clase preferente de agentes formadores de complejos son los fosfonatos que están contenidos en agentes de lavado o de limpieza líquidos preferentes en cantidades del 0,01 % al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,02 % al 2 % en peso y en particular del 0,03 % al 1,5 % en peso. A estos compuestos preferentes pertenecen en particular organofosfonatos, tales como por ejemplo ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico) (DTPMP o DETPMP) así como ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBSAM), que se usan en la mayoría de los casos en forma de sus sales de amonio o de metal alcalino.

Los agentes de lavado o de limpieza líquidos acuosos obtenidos no presentan ningún sedimento; en una forma de

realización preferente éstos son transparentes o al menos translúcidos. Preferentemente, los agentes de lavado o de limpieza líquidos acuosos presentan una transmisión de la luz visible de al menos el 30 %, preferentemente el 50 %, en particular preferentemente el 75 %, de la manera más preferente el 90 %. Como alternativa pueden incorporarse los polímeros de acuerdo con la invención en agentes de lavado o de limpieza opacos.

- 5 Además de estas partes constituyentes, un agente de lavado o limpieza acuoso puede contener partículas dispersadas, cuyo diámetro a lo largo de su mayor extensión espacial asciende a de 0,01 a 10.000 μm .

Las partículas pueden ser microcápsulas al igual que granulados, materiales compuestos y perlas con fragancia, prefiriéndose las microcápsulas.

- 10 Por el término "microcápsula" se entiende agregados que contienen al menos un núcleo sólido o líquido que está envuelto por al menos una envoltura continua, en particular una envoltura de un polímero o polímeros. Habitualmente se trata de fases líquidas o sólidas finamente dispersas envueltas con polímeros formadores de película, durante cuya preparación los polímeros precipitan después de la emulsión y coacervación o polimerización en superficie límite sobre el material a envolver. Las cápsulas microscópicamente pequeñas pueden secarse como polvo. Además de microcápsulas de un núcleo son conocidos también agregados de varios núcleos, denominados también microesferas, que contienen dos o más núcleos distribuidos en el material de envoltura continuo. Además, las microcápsulas de uno o varios núcleos pueden estar rodeadas por una segunda, tercera, etc. envoltura adicional. Se prefieren microcápsulas de un núcleo con una envoltura continua. La envoltura puede estar compuesta de materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Los materiales de envoltura naturales son, por ejemplo, goma arábiga, agar agar, agarosa, maltodextrina, ácido alginico o sus sales, por ejemplo, alginato de sodio o de calcio, grasas y ácidos grasos, alcohol cetílico, colágeno, quitosano, lecitinas, gelatina, albúmina, goma laca, polisacáridos tales como almidón o dextrano, sacarosa y ceras. Los materiales de envoltura semisintéticos son, entre otros, celulosas químicamente modificadas, en particular ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa así como derivados de almidón, en particular éteres y ésteres de almidón. Los materiales de envoltura sintéticos son, por ejemplo, polímeros tales como poliácridatos, poliamidas, poli(alcohol vinílico) o polivinilpirrolidona. En el interior de las microcápsulas pueden incluirse componentes (= principios activos) sensibles, química o físicamente incompatibles así como volátiles del agente de lavado o limpieza líquido acuoso con estabilidad en almacenamiento y transporte. En las microcápsulas pueden encontrarse, por ejemplo, iluminadores ópticos, tensioactivos, agentes formadores de complejos, agentes blanqueadores, activadores del blanqueo, colorantes y fragancias, antioxidantes, ayudantes, enzimas, estabilizadores enzimáticos, principios activos antimicrobianos, inhibidores del agrisado, agentes antirredeposición, agentes reguladores del pH, electrolitos, inhibidores de formación de espuma y absorbedores de UV.

Las microcápsulas pueden contener además tensioactivos catiónicos, vitaminas, proteínas, conservantes, intensificadores de la fuerza de lavado o agentes de brillo perlado. Las cargas de las microcápsulas pueden ser sólidos o líquidos en forma de soluciones o emulsiones o suspensiones.

- 35 Las microcápsulas pueden presentar, en el contexto condicionado por la preparación, una forma discrecional, sin embargo preferentemente éstas son aproximadamente esféricas. Su diámetro a lo largo de su mayor extensión espacial, dependiendo de los componentes contenidos en su interior y la aplicación, puede encontrarse entre 0,01 μm (visualmente no reconocible como cápsula) y 10.000 μm . Se prefieren microcápsulas visibles con un diámetro en el intervalo de 100 μm a 7.000 μm , en particular de 400 μm a 5.000 μm . Las microcápsulas son accesibles según procedimientos conocidos, adquiriendo la mayor importancia la coacervación y la polimerización en superficie límite. Como microcápsulas pueden emplearse todas las microcápsulas estables a tensioactivo disponibles en el mercado, por ejemplo los productos comerciales (entre paréntesis está indicado, respectivamente, el material de envoltura) Hallcrest Microcapsules (gelatina, goma arábiga), Coletica Thalaspheeres (colágeno marítimo), Lipotec Millicapseln (ácido alginico, agar-agar), Induchem Unispheres (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa);
- 40 Unicerin C30 (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa), Kobo Glycospheres (almidón modificado, éster de ácido graso, fosfolípidos), Softspheres (agar agar modificado) y Kuhs Probiol Nanospheres (fosfolípidos).

Como alternativa pueden usarse también partículas que no presentan ninguna estructura de núcleo-envoltura, sino que en las cuales está distribuido el principio activo en una matriz de un material formador de matriz. Tales partículas se denominan también "motas".

- 50 Un material preferente formador de matriz es alginato. Para la preparación de motas a base de alginato se añade gota a gota una solución acuosa de alginato que contiene también el principio activo a incluir o los principios activos a incluir y a continuación se cura en un baño de precipitación que contiene iones Ca^{2+} o iones Al^{3+} .

- Como alternativa, en lugar de alginato pueden usarse otros materiales formadores de matriz. Los ejemplos de materiales formadores de matriz comprenden polietilenglicol, polivinilpirrolidona, polimetacrilato, polilisina, poloxámero, poli(alcohol vinílico), poli(ácido acrílico), poli(óxido de etileno), polietoxioxazolina, albúmina, gelatina, goma arábiga, quitosano, celulosa, dextrano, Ficol®[®], almidón, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, ácido hialurónico, carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, quitosano desacetilado, sulfato de dextrano y derivados de estos materiales. La formación de matriz se realiza en estos materiales, por ejemplo, a través de gelificación, interacciones polianión-polcatión o interacciones polielectrolito-ión de metal. La

preparación de partículas con estos materiales formadores de matriz es en sí conocida.

Las partículas pueden dispersarse de manera estable en los agentes de lavado o limpieza líquidos acuosos. De manera estable significa que los agentes a temperatura ambiente y a 40 °C a lo largo de un periodo de tiempo de al menos 4 semanas y, preferentemente, de al menos 6 semanas son estables, sin que los agentes formen crema o sedimenten. Los polímeros de acuerdo con la invención provocan, debido al aumento de la viscosidad, una ralentización cinética de la sedimentación de las partículas y por consiguiente su estabilización en el estado de flotación.

La liberación de los principios activos de las microcápsulas o motas se realiza, habitualmente, durante la aplicación de los agentes que contienen las mismas mediante destrucción de la envoltura o de la matriz como consecuencia de influencia mecánica, térmica, química o enzimática.

Los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención con grupos sulfonato, que se usan en baños de lavado acuosos de materiales textiles en concentraciones de aproximadamente 1 a aproximadamente 180 ppm, preferentemente en concentraciones entre aproximadamente 30 y aproximadamente 90 ppm, provocan un tratamiento eficaz de limpieza y de desprendimiento de suciedad y una inhibición del agrisado en particular para poliésteres, mezclas de poliéster y algodón y otros tejidos sintéticos.

Los baños de lavado de materiales textiles son preferentemente alcalinos con un intervalo de pH entre aproximadamente 7 y 10 aproximadamente 11, en particular entre aproximadamente 7,5 y aproximadamente 10,5, añadiéndose ingredientes de agente de lavado típicos. Sorprendentemente, en particular en tanto que se refieran al valor de pH y compuestos tensioactivos aniónicos, pueden usarse los detergentes contenidos habitualmente en agentes de lavado y de limpieza también en los agentes de limpieza de acuerdo con la invención en las cantidades como corresponde al estado de la técnica. Éstos satisfacen a este respecto su fin habitual, es decir por ejemplo la limpieza o el blanqueo de tejido, sin que presenten un efecto desventajoso sobre las propiedades de desprendimiento de la suciedad de los poliésteres de acuerdo con la invención con grupos sulfonato. Los poliésteres de acuerdo con la invención con grupos sulfonato pueden usarse para la obtención de un acabado anti-mancha también en suavizantes habituales en el comercio para el uso doméstico. Éstos contienen esencialmente componentes suavizantes, co-suavizantes, emulsionantes, perfumes, colorantes y electrolitos y están ajustados en un valor de pH ácido por debajo de 7, preferentemente entre 3 y 5.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de poliésteres ramificados con grupos sulfonato, que comprende

1. la reacción de los componentes A, B, opcionalmente C y opcionalmente D para dar poliésteres ramificados, en los que

i. el componente A se selecciona del grupo de los ácidos dicarboxílicos α,β -olefínicamente insaturados (A_2), y

ii. el componente B se selecciona del grupo de los alcoholes trifuncionales o con funcionalidad superior (B_y),

iii. el componente opcional C se selecciona del grupo de los alcoholes difuncionales (B_2) o de los ácidos carboxílicos difuncionales (C_2) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,

iv. el componente opcional D se selecciona de ácidos grasos o alcoholes grasos,

2. y la reacción posterior de los poliésteres ramificados obtenidos en (a.) con hidrogenosulfito, ascendiendo la cantidad molar de hidrogenosulfito a como máximo el 95 % en moles, con respecto a la cantidad de ácido dicarboxílico α,β -olefínicamente insaturado (A_2).

La etapa 1. del procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse en sustancia o en presencia de un disolvente. Como disolventes son adecuados por ejemplo hidrocarburos tales como parafinas o compuestos aromáticos. Las parafinas especialmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Los productos aromáticos especialmente adecuados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además, en ausencia de catalizadores ácidos son adecuados como disolventes muy especialmente éteres, tales como por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano y cetonas tales como por ejemplo metiltilcetona y metilisobutilcetona.

La cantidad de disolvente añadido asciende de acuerdo con la invención a al menos el 0,1 % en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida usados que van a hacerse reaccionar, preferentemente a al menos el 1 % en peso y de manera especialmente preferente a al menos el 10 % en peso. Pueden usarse también excesos de disolventes, con respecto a la masa de los materiales de partida usados que van a hacerse reaccionar, por ejemplo de 1,01 a 10 veces. Las cantidades de disolvente de más de 100 veces, con respecto a la masa de los materiales de partida usados que van a hacerse reaccionar, no son ventajosas ya que, con concentraciones claramente más bajas de los componentes de reacción se reduce claramente la velocidad de reacción, lo que conduce a duraciones de reacción largas no económicas.

En una forma de realización preferente se realiza la reacción sin disolventes.

Para la realización de la etapa 1. en el procedimiento de acuerdo con la invención puede trabajarse en presencia de un agente que sustrae agua como aditivo, que se añade al inicio de la reacción. Son adecuados por ejemplo tamices moleculares, en particular tamiz molecular de 4 Å, MgSO₄ y Na₂SO₄. Pueden añadirse también durante la reacción otros agentes que sustraen agua o pueden sustituirse los agentes que sustraen agua por agentes que sustraen agua nuevos. Pueden separarse por destilación también el agua o el alcohol formados durante la reacción y por ejemplo puede usarse un separador de agua, en el que se separa agua con ayuda de un agente arrastrador.

Puede realizarse la etapa 1. del procedimiento de acuerdo con la invención en ausencia de catalizadores. Preferentemente se trabaja sin embargo en presencia de al menos un catalizador. Éstos son preferentemente catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos o mezclas de varios catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos.

Como catalizadores ácidos se consideran en el contexto de este documento también ácidos de Lewis, o sea aquellos compuestos de acuerdo con Römpps Chemie-Lexikon, entrada "Säure-Base-Begriff", que pueden incorporar un par de electrones en la capa de valencia de uno de sus átomos.

Como catalizadores ácidos inorgánicos en el sentido de la presente invención pueden mencionarse por ejemplo ácido sulfúrico, sulfatos e hidrogenosulfatos, tales como hidrogenosulfato de sodio, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidratado, alumbre, gel de sílice ácido (pH ≤ 6, en particular ≤ 5) y óxido de aluminio ácido. Además pueden usarse por ejemplo compuestos de aluminio de fórmula general Al(OR¹)₃ y titanatos de fórmula general Ti(OR¹)₄ como catalizadores ácidos inorgánicos, pudiendo ser los restos R¹ respectivamente iguales o distintos y seleccionándose independientemente entre sí de restos alquilo C₁-C₂₀, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

Restos cicloalquilo C₃-C₁₂, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Preferentemente, los restos R¹ en Al(OR¹)₃ o Ti(OR¹)₄ son respectivamente iguales y se seleccionan de n-butilo, isopropilo, 2-etilhexilo, n-octilo, decilo o dodecilo.

Los catalizadores ácidos organometálicos preferentes se seleccionan por ejemplo de óxidos de dialquilestaño R¹₂SnO o diésteres de dialquilestaño R¹₂Sn(OR²)₂, siendo R¹ tal como se ha definido anteriormente y pudiendo ser igual o distinto.

R² puede tener los mismos significados que R¹ y adicionalmente puede ser arilo C₆-C₁₂, por ejemplo fenilo, o-, m- o p-tolilo, xililo o naftilo. R² puede ser respectivamente igual o distintos.

Los ejemplos de catalizadores de organoestaño son n-octanoato de estaño(II), 2-etilhexanoato de estaño-(II), laurato de estaño-(II), óxido de dibutilestaño, óxido de difenilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño. Son concebibles también catalizadores de organoantimonio, de organobismuto o de organoaluminio.

Los representantes especialmente preferentes de los catalizadores organometálicos ácidos son óxido de dibutilestaño, óxido de difenilestaño y dilaurato de dibutilestaño.

Los catalizadores ácidos orgánicos preferentes son compuestos ácidos orgánicos con por ejemplo grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Se prefieren especialmente ácidos sulfónicos tales como por ejemplo ácido para-toluenosulfónico. Pueden usarse también intercambiadores de iones ácidos como catalizadores orgánicos ácidos, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos ácido sulfónico, que están reticuladas con aproximadamente el 2 % en moles de divinilbenceno.

Pueden usarse también combinaciones de dos o varios de los catalizadores mencionados anteriormente. También es posible usar tales catalizadores orgánicos u organometálicos o también inorgánicos que se encuentran en forma de moléculas discretas, en forma inmovilizada, por ejemplo en gel de sílice o en zeolitas.

Si se desea usar catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos, entonces se usan preferentemente de 1 a 10000 ppm de catalizador, de manera especialmente preferente de 2 a 5000 ppm, con respecto a la masa total de los compuestos que contienen grupos hidroxilo y de los compuestos que contienen grupos carboxilo.

Si se desea usar catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos, entonces se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención a temperaturas de 60 °C a 140 °C. Preferentemente se trabaja a temperaturas de 80 °C a 140 °C, de manera especialmente preferente a de 100 °C a 130 °C.

Es también posible de acuerdo con la invención usar enzimas como catalizadores, aunque su uso es también menos preferente.

- Las enzimas que pueden usarse para ello se seleccionan por ejemplo entre hidrolasas (E.C. 3.-.-), y entre éstas especialmente entre las esterases (E.C. 3.1.-.-), lipasas (E.C. 3.1.1.3), glicosilasas (E.C. 3.2.-.-) y proteasas (E.C.3.4.-.-) en forma libre o inmovilizada química o físicamente sobre un soporte, preferentemente lipasas, esterases o proteasas y de manera especialmente preferente esterases (E.C. 3.1.-.-). Se prefieren muy especialmente Novozyme 435 (lipasa de *Candida antarctica B*) o lipasa de *Alcaligenes sp.*, *Aspergillus sp.*, *Mucor sp.*, *Penicillium sp.*, *Geotricum sp.*, *Rhizopus sp.*, *Burkholderia sp.*, *Candida sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Thermomyces sp.* o páncreas de cerdo, en particular se prefieren lipasa de *Candida antarctica B* o de *Burkholderia sp.* Las enzimas mencionadas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo por Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.
- El contenido de enzimas en el medio de reacción se encuentra por regla general en el intervalo de aproximadamente el 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a la suma de los componentes usados
- Si se desea usar enzimas como catalizadores, entonces se realiza la etapa 1. del procedimiento de acuerdo con la invención a temperaturas de 20 °C a 120 °C, preferentemente de 20 °C a 100 °C y de manera especialmente preferente de 20 °C a 80 °C.
- El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente bajo atmósfera de gas inerte, es decir un gas inerte en las condiciones de reacción, por ejemplo bajo dióxido de carbono, gases de combustión, nitrógeno o gas noble, entre los cuales ha de mencionarse en particular argón.
- Las condiciones de presión del procedimiento de acuerdo con la invención no son críticas por regla general. Puede trabajarse a presión claramente reducida, por ejemplo a de 1 kPa a 50 kPa. El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse también a presiones por encima de 50 kPa. Se prefiere por motivos de sencillez la reacción a presión atmosférica; sin embargo es posible también una realización a presión ligeramente elevada, por ejemplo de hasta 120 kPa. Puede trabajarse también con presión claramente elevada, por ejemplo a presiones de hasta 1000 kPa. Se prefiere la reacción a presión reducida o atmosférica, de manera especialmente preferente a presión atmosférica.
- La duración de la reacción del procedimiento de acuerdo con la invención asciende habitualmente a de 10 minutos a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 24 horas y de manera especialmente preferente de 1 a 12 horas.
- Tras finalizar la reacción en la etapa 1. pueden aislarse fácilmente los poliésteres ramificados de alta funcionalidad, por ejemplo mediante separación por filtración del catalizador y eventualmente extracción del disolvente, realizándose la extracción del disolvente habitualmente a presión reducida. Otros procedimientos de procesamiento muy adecuados son la precipitación del polímero tras adición de agua y el lavado y el secado posteriores.
- En caso necesario puede someterse la mezcla de reacción a una decoloración, por ejemplo mediante tratamiento con carbón activo u óxidos metálicos, tales como por ejemplo óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de boro o mezclas de los mismos, en cantidades de por ejemplo el 0,1 % al 50 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 10 % en peso a temperaturas de por ejemplo 10 °C a 140 °C, preferentemente de 20 °C a 130 °C y de manera especialmente preferente de 30 °C a 120 °C.
- Esto puede realizarse mediante adición del agente de decoloración en polvo o en forma de granulado a la mezcla de reacción y filtración posterior o pasando la mezcla de reacción a través de un apilamiento del agente de decoloración en forma de cuerpos moldeados discretos, adecuados.
- La decoloración de la mezcla de reacción puede realizarse en cualquier punto del procedimiento de procesamiento, por ejemplo en la etapa de la mezcla de reacción bruta o tras realizar eventualmente un prelavado, una neutralización, un lavado o una separación del disolvente.
- La mezcla de reacción puede someterse además a un prelavado y/o a una neutralización y/o a un lavado posterior, preferentemente puede someterse únicamente a una neutralización. Eventualmente pueden cambiarse también la neutralización y el prelavado de orden.
- A partir de la fase acuosa del lavado y/o neutralización pueden recuperarse productos valiosos contenidos mediante acidificación y extracción con un disolvente al menos parcialmente y pueden usarse de nuevo.
- De manera técnica de procedimiento pueden usarse para un lavado o una neutralización en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos y aparatos de tracción y de lavado en sí conocidos, por ejemplo aquéllos que se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 1999 Electronic Release, capítulo: Liquid - Liquid Extraction - Apparatus. Por ejemplo, éstos pueden ser extracciones de una etapa o varias etapas, preferentemente extracciones de una etapa, así como aquellas en modo de conducción directo o en contracorriente, preferentemente modo de conducción en contracorriente.
- En una realización preferente puede prescindirse sin embargo de un lavado, una neutralización y una decoloración.
- La etapa 2. del procedimiento de acuerdo con la invención para la sulfonación de los poliésteres puede realizarse en

sustancia o en presencia de un disolvente. Como disolvente son adecuados por ejemplo agua o alcoholes.

La cantidad de disolvente añadido asciende de acuerdo con la invención a al menos el 0,1 % en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida usados que van a hacerse reaccionar, preferentemente a al menos el 1 % en peso y de manera especialmente preferente a al menos el 10 % en peso. Pueden usarse también excesos de disolventes, con respecto a la masa de los materiales de partida usados que van a hacerse reaccionar, por ejemplo de 1,01 a 10 veces. Las cantidades de disolvente de más de 100 veces, con respecto a la masa de los materiales de partida usados que van a hacerse reaccionar, no son ventajosas ya que, con concentraciones claramente más bajas de los componentes de reacción se reduce claramente la velocidad de reacción, lo que conduce a duraciones de reacción largas no económicas.

10 La etapa 2. del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza a temperaturas de 60 °C a 150 °C. Preferentemente se trabaja a temperaturas de 80 a 120, de manera especialmente preferente a de 90 °C a 110 °C.

Preferentemente se dispone el poliéster a temperatura de reacción como masa fundida que puede agitarse y entonces se mezcla con una solución acuosa del reactivo de sulfonación.

15 Como reactivo de sulfonación pueden usarse soluciones de las sales alcalinas o alcalinotérreas del ácido sulfuroso (hidrogenosulfitos). La concentración de las soluciones asciende a del 10 % al 90 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 30 % al 45 % en peso.

Preferentemente se usan soluciones acuosas de hidrogenosulfito de sodio, de potasio o de magnesio. De manera muy especialmente preferente se usan soluciones acuosas de hidrogenosulfito de sodio.

20 Como alternativa puede usarse una solución acuosa ácida de tiosulfato de sodio, que se desproporciona en hidrogenosulfito.

La duración de la reacción en la etapa 2 del procedimiento de acuerdo con la invención asciende habitualmente a de 10 minutos a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 24 horas y de manera especialmente preferente de 1 a 3 horas.

25 La reacción se finaliza cuando en la mezcla de reacción ya no pueda detectarse hidrogenosulfito. Durante la reacción puede seguirse el consumo del hidrogenosulfito en la mezcla de reacción cualitativa o cuantitativamente. Para el seguimiento cualitativo es adecuado por ejemplo el tratamiento de una muestra de la mezcla de reacción con solución diluida de permanganato de potasio y adición posterior de solución de cloruro de bario. El hidrogenosulfito existente se oxida a este respecto solo mediante permanganato para dar sulfato, que en contacto con iones bario precipita como sulfato de bario difícilmente soluble. Ha de tenerse en cuenta que la detección mediante reacción del permanganato de potasio puede alterarse con enlaces dobles de ácido maleico.

30 Para el seguimiento cuantitativo de la reacción es adecuada una determinación yodométrica del sulfito, tal como se describe por ejemplo en Gerhard Schulze, Jürgen Simon "Jander/Jahr Maßanalyse", 17ª edición 2009, de Gruyter, Berlín, pág. 187.

35 La presente invención pone a disposición poliésteres ramificados con grupos sulfonato que pueden usarse ventajosamente para fines de limpieza de materiales textiles evitando efectos de redeposición. Estas sustancias de efecto poliméricas que presentan una baja toxicidad pueden prepararse por medio de un procedimiento técnicamente de manera relativamente sencilla y económica y pueden incorporarse fácilmente en formulaciones para fines de limpieza en sus distintas formas de dosificación.

La invención se explica en más detalle mediante los ejemplos sin que los ejemplos limiten el objeto de la invención.

40 **Ejemplos:**

- MSA = anhídrido maleico
- TMP = trimetilolpropano
- TMP x n PO = producto de reacción de TMP con
- n exceso molar de óxido de propileno
- 45 ASA = ácido octadecenilsuccínico
- DBTL = dilaurato de dibutilestaño
- Ti(OBu)₄ = tetrabutolato de titanio

50 x % de NaHSO₃ significa que en la reacción de sulfonación se usó exactamente la cantidad de NaHSO₃ que es necesaria para sulfonar un x % (del número) de los dobles enlaces α,β-olefínicamente insaturados contenidos teóricamente en el polímero.

Los pesos moleculares de los poliésteres no sulfonados se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) (combinación de columnas: 2 x PLgel 3 µm MIXED-E y 1 x ResiPore 3 µm; patrón: poli(metacrilato de metilo) (PMMA); eluyente: THF).

Los índices de acidez (mg de KOH/g de polímero) se determinaron de manera correspondiente a la norma DIN 53402.

Polímero 1: MSA : TMP x 15,7 OP

5 En un matraz redondo de 2000 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente recolector se pesaron 98,3 g de MSA, 1040,4 g de TMP x 15,7 OP y 0,35 g de Ti(OBu)₄ y con agitación se calentaron hasta 180 °C. La mezcla de reacción se agitó con separación de agua de reacción durante 14 h a 180 °C, hasta que el control por CPG indicó un peso molecular promediado en peso de 7300 g/mol. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. El producto se

10

Se determinaron los siguientes índices:

índice de acidez = 24 mg de KOH/g de polímero
M_n = 1890 g/mol, M_w = 8390 g/mol

Polímero de sulfonación 1:

15 En un matraz redondo, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador con reflujo se mezcló el polímero 1 con solución acuosa de NaHSO₃ (al 39 %), la mezcla se calentó hasta 100 °C y se agitó durante 5 h a esta temperatura. A continuación se enfrió la mezcla de reacción ahora homogénea hasta temperatura ambiente y se ajustó por medio de una solución de hidróxido de potasio al 50 % hasta un valor de pH de pH = 5. La mezcla de reacción se transfirió a un cuenco de aluminio y se secó mediante secado en el armario de

20

secado a vacío (70 °C). Se obtuvieron productos marrones cerosos.

polímero sulfonado	% de NaHSO ₃ con respecto a MSA	mezcla de reacción		índice de acidez [mg de KOH/ g]	producto	
		cantidad de polímero 1 [g]	cantidad de NaHSO ₃ (al 39 % en H ₂ O) [g]		color	solubilidad en agua
1a	75 %	500,0	84,0	6	marrón	opaco
1b	50 %	105,5	11,7	9	marrón	opaco
1c	30 %	150,0	10,3	8	marrón	opaco

Polímero 2: MSA : TMP x 15,7 OP

25 En un matraz redondo de 2000 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente recolector se pesaron 98,5 g de MSA, 1051 g de TMP x 15,7 OP y 0,35 g de DBTL y con agitación se calentaron hasta 180 °C. La mezcla de reacción se agitó con separación de agua de reacción durante 10 h a 180 °C, hasta que el control por CPG indicó un peso molecular promediado en peso de 9300 g/mol. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. El producto se

30

Se determinaron los siguientes índices:

índice de acidez = 28 mg de KOH/g de polímero
M_n = 2980 g/mol, M_w = 10400 g/mol

Polímero de sulfonación 2:

35 En un matraz redondo, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador con reflujo se mezcló el polímero 2 con solución acuosa de NaHSO₃ (al 39 %), la mezcla se calentó hasta 100 °C y se agitó durante 5 h a esta temperatura. A continuación se enfrió la mezcla de reacción ahora homogénea hasta temperatura ambiente y se ajustó por medio de una solución de hidróxido de potasio al 50 % hasta un valor de pH de pH = 5. La mezcla de reacción se transfirió a un cuenco de aluminio y se secó mediante secado en el armario de secado a vacío (70 °C). Se obtuvieron productos de color pardusco cerosos.

polímero sulfonado	% de NaHSO ₃ con respecto a MSA	mezcla de reacción			producto	
		cantidad de polímero 1 [g]	cantidad de NaHSO ₃ (al 39 % en H ₂ O) [g]	índice de acidez [mg de KOH/ g]	color	solubilidad en agua
2a*	90 %	500,0	113,0	2	parduzco	opaco
2b	75 %	510,2	89,3	2	parduzco	opaco

* el peso molecular del poliéster sulfonado 2a se determina por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) patrón: PMMA; eluyente: 0,08 mol/l de tampón TRIS pH = 7,0 en agua destilada + 0,15 mol/l de NaCl + 0,01 mol/l de NaN₃: M_n = 5.030 g/mol, M_w = 63.800 g/mol.

Polímero 3: MSA : TMP x 15,7 OP : ASA

- 5 En un matraz redondo de 2000 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente recolector se pesaron 73,6 g de MSA, 1042,2 g de TMP x 15,7 OP y 87,2 g de ASA y con agitación se calentaron hasta 180 °C. Cuando se produjo una masa fundida homogénea se añadieron 0,36 g de DBTL como catalizador y se agitó la mezcla de reacción con separación de agua de reacción a 160 °C hasta que el control por CPG indicó un peso molecular promediado en peso de 5700 g/mol. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente.
- 10 El producto se obtuvo en forma de una resina de color parduzco insoluble en agua. Se determinaron los siguientes índices:

índice de acidez = 25 mg de KOH/g de polímero
M_n = 1780 g/mol, M_w = 6310 g/mol

Polímero de sulfonación 3:

- 15 En un matraz redondo, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador con reflujo se mezcló el polímero 3 con solución acuosa de NaHSO₃ (al 39 %), la mezcla se calentó hasta 100 °C y se agitó durante 5 h a esta temperatura. A continuación se enfrió la mezcla de reacción ahora homogénea hasta temperatura ambiente y se ajustó por medio de una solución de hidróxido de potasio al 50 % hasta un valor de pH de pH = 5. La mezcla de reacción se transfirió a un cuenco de aluminio y se secó mediante secado en el armario de secado a vacío (70 °C). Se obtuvieron productos de color naranja cerosos.
- 20

polímero sulfonado	% de NaHSO ₃ con respecto a MSA	mezcla de reacción			producto	
		cantidad de polímero 1 [g]	cantidad de NaHSO ₃ (al 39 % en H ₂ O) [g]	índice de acidez [mg de KOH/ g]	color	solubilidad en agua
3a	90 %	150,3	22,4	16	naranja	opaco
3b	75 %	150,0	18,7	12	naranja	opaco

Polímero sulfonado 4: (MSA : TMP x 5,2 OP : ASA) * 75 % de NaHSO₃

- 25 En un matraz redondo de 1000 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente recolector se pesaron 93,1 g de MSA, 453,6 g de TMP x 5,2 OP, 36,7 g de ASA y se calentaron con agitación hasta 160 °C. Cuando se produjo una masa fundida homogénea, se añadieron 0,18 g de Ti(n-BuO)₄ como catalizador y se agitó la mezcla de reacción con separación de agua de reacción a 160 °C, hasta que el control por CPG indicó un peso molecular promediado en peso de 9.600 g/mol. A continuación se enfrió la mezcla de reacción hasta 105 °C y se mezcló con 190 g de solución acuosa de NaHSO₃ (al 39 %). A continuación se agitó durante 5 h a 110 °C, antes de que se enfriara la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.
- 30 El producto se transfirió a un cuenco de aluminio y se secó en el armario de secado a vacío (70 °C). El producto se obtuvo en forma de un sólido amarillo, soluble en agua ceroso. Se determinaron los siguientes índices antes de la sulfonación:

índice de acidez = 33 mg de KOH/g de polímero

$M_n = 1860 \text{ g/mol}$, $M_w = 12400 \text{ g/mol}$

Se determinaron los siguientes índices:

índice de acidez = 7 mg de KOH/g de polímero

Polímero 5: MSA : TMP x 15,7 OP : PolyTHF® 250

- 5 En un matraz redondo de 1000 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente recolector se pesaron 49,3 g de MSA, 419,1 g de TMP x 15,7 OP y 31,9 g de PolyTHF® 250 (techn., BASF SE) y se calentaron con agitación hasta 180 °C. Cuando se produjo una masa fundida homogénea, se añadieron 0,15 g de DBTL como catalizador y la mezcla de reacción con separación de agua de reacción se agitó a 180 °C, hasta que el control por CPG indicó un peso molecular promediado en peso de 9600 g/mol. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. El producto se obtuvo en forma de una resina de color parduzco insoluble en agua.
- 10 Se determinaron los siguientes índices:

índice de acidez = 28 mg de KOH/g de polímero

$M_n = 1900 \text{ g/mol}$, $M_w = 14800 \text{ g/mol}$

- 15 Polímero de sulfonación 5:

- En un matraz redondo, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador con reflujo se mezcló el polímero 5 con solución acuosa de NaHSO₃ (al 39 %), la mezcla se calentó hasta 100 °C y se agitó durante 5 h a esta temperatura. A continuación se enfrió la mezcla de reacción ahora homogénea hasta temperatura ambiente y se ajustó por medio de una solución de hidróxido de potasio al 50 % hasta un valor de pH de pH = 5. La mezcla de reacción se transfirió a un cuenco de aluminio y se secó mediante secado en el armario de secado a vacío (70 °C). Se obtuvieron productos amarillos cerosos.
- 20

polímero sulfonado	% de NaHSO ₃ con respecto a MSA	mezcla de reacción		índice de acidez [mg de KOH/ g]	producto	
		cantidad de polímero 1 [g]	cantidad de NaHSO ₃ (al 39 % en H ₂ O) [g]		color	solubilidad en agua
5a	90 %	150,0	36,2	19	amarillo	opaco
5b	75 %	150,0	30,0	20	amarillo	opaco

Prueba de uso

- 25 Los polímeros mencionados se añadieron en una concentración del 5 % en peso a distintas formulaciones de agente de lavado líquido (véase la tabla 1) y se sometieron a prueba para determinar su capacidad de lavado secundario. El agrisado (redeposición) sirve como característica de calidad para la evaluación de agentes de lavado y formulaciones de agentes de lavado. Esta prueba se usó en el desarrollo y la optimización de formulaciones de agentes de lavado o para la evaluación del rendimiento de componentes de agentes de lavado.
- 30 El ensayo de agrisado está constituido por tres lavados de repetición, en los que en cada ciclo se enjuaga y se usa tejido con suciedad nuevo. Los tejidos blancos se usan respectivamente de nuevo y se evalúan al final del ensayo.

Condiciones de lavado

Aparato de lavado	Launder-O-Meter de la empresa Atlas, Chicago, EE.UU.
Dureza del agua	2,5 mmol de Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺ /l = 14 °dH
Proporción de Ca:Mg:NaHCO ₃	4 : 1 : 8 mol
Temperatura de lavado	40 °C
Tiempo de lavado	30 min (incluyendo tiempo de calentamiento)
Ciclos de lavado	3
Dosificación de agente de lavado	5,0 g/l

ES 2 552 945 T3

proporción de baño	1 : 10
baño total	250 ml
tejido con suciedad	5 g de EMPA 101 tejido de algodón con suciedad de hollín/aceite de oliva
tejido blanco	5 g de SBL 2004 (tejido de lastre con suciedad, wfk) poliéster wfk30A y EMPA 407
tejido de lastre	poliamida EMPA 225 y EMPA 406 algodón, tejido mixto

Los tejidos de ensayo pueden obtenerse por ejemplo por la empresa Wfk-Testgewebe GmbH, Christenfeld 10, D-41379 Brueggen y por la empresa EMPA Testmaterialien AG Möverstrasse 12, CH-9015 St. Gallen.

Tras el enjuagado se centrifugan y se cuelgan los tejidos individualmente para el secado.

- 5 Para la determinación de la acción de lavado secundario se mide la remisión del tejido blanco antes y tras el lavado con un fotómetro ((Elrepho) de la empresa Datacolor AG, CH-8305 Dietikon, Suiza).

- 10 Los valores de remisión se determinan a 460 nm, promediándose respectivamente 4 puntos de medición por tipo de tejido. Para la comparación se lavó tejido de ensayo sin adición de polímero. Se evalúa delta R (remisión del tejido blanco lavado con adición de polímero - remisión del tejido blanco lavado con el agente de lavado líquido sin polímero), véase la tabla 2.

Tabla 1

	Formulación 1	Formulación 2
	al 20 %	al 20 %
LAS	10,1	7,7
ácido graso de coco K12-18	2,5	2,4
KOH	3,4	2,7
Lutensol AO 7	5,7	8,6
1,2-propilenglicol	6	6
etanol	2	2
agua	hasta 90	hasta 90

Preparación de las formulaciones:

- 15 Se disponen LAS, ácido graso, propilenglicol y agua, se calientan hasta 40 °C y se neutralizan con KOH (como solución al 50 %). Tras el enfriamiento se añade Lutensol AO 7 y etanol.

Tabla 2

Resultados de lavado en las formulaciones 1 y 2 sobre tejido PES y PA								
	Formulación 1		Formulación 2		Formulación 1			Formulación 2
	Tejido de poliéster				Tejido de poliamida			
	wfk 30 A	EMPA 407	wfk 30 A	EMPA 407	EMPA 225	EMPA 406	EMPA 225	EMPA 406
Polímero	delta R	delta R	delta R	delta R	delta R	delta R	delta R	delta R
1a	7	11	7	8	3	2	2	4
1b	2	7	3	7	2	2	1	2
1c	8	14	6	9	5	4	2	2
3a	6	8	6	9	4	4	2	2
3b	4	9	5	8	2	3	1	3
5a	6	9	6	9	3	3	0	2

(continuación)

Resultados de lavado en las formulaciones 1 y 2 sobre tejido PES y PA								
	Formulación 1		Formulación 2		Formulación 1			Formulación 2
	Tejido de poliéster				Tejido de poliamida			
	wfk 30 A	EMPA 407	wfk 30 A	EMPA 407	EMPA 225	EMPA 406	EMPA 225	EMPA 406
5b	6	9	6	9	2	2	0	2
4	3	5	6	4	1	-2	2	3
2b	6	7	8	5	5	3	4	5
2a	6	6	8	4	3	4	3	4

Ejemplo con respecto a estabildades de formulación

5 Los polímeros mencionados se añadieron en una concentración del 5 % en peso a las formulaciones de agente de lavado líquido de la tabla 1 y se almacenaron durante 2 semanas a 40 °C.

No se mostró ningún enturbiamiento o sedimento. Una comprobación de las muestras almacenadas en un ensayo de lavado frente a una formulación recién preparada no dio ninguna diferencia en el rendimiento de lavado.

10 Texcare SRA-300 F (fabricante: Clariant GmbH), que puede usarse como inhibidor del agrisado para poliéster, no pudo introducirse de manera estable en las mismas condiciones en las formulaciones de agente de lavado líquido mencionadas, condujo en almacenamiento a enturbiamientos y sedimento.

REIVINDICACIONES

1. Poliésteres ramificados con grupos sulfonato que pueden obtenerse mediante

a. la reacción de los componentes A, B, opcionalmente C y opcionalmente D para dar poliésteres ramificados, en los que

- 5 i. el componente A se selecciona del grupo de los ácidos dicarboxílicos α,β -olefínicamente insaturados (A_2) y
 ii. el componente B se selecciona del grupo de los alcoholes trifuncionales o con funcionalidad superior (B_y),
 iii. el componente opcional C se selecciona del grupo de los alcoholes difuncionales (B_2) o de los ácidos carboxílicos difuncionales (C_2) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,
 iv. el componente opcional D se selecciona de ácidos grasos o alcoholes grasos,

10 b. y la reacción posterior de los poliésteres ramificados obtenidos en la etapa a. con hidrogenosulfito, ascendiendo la cantidad molar de hidrogenosulfito a como máximo el 95 % en moles, con respecto a la cantidad de ácido dicarboxílico α,β -olefínicamente insaturado (A_2).

2. Poliésteres ramificados según la reivindicación 1, en los que la proporción del componente trifuncional o de funcionalidad superior B en la etapa a. asciende a al menos el 30 % en moles con respecto a la cantidad total de componentes A, B, C y D.

3. Poliésteres ramificados según las reivindicaciones 1 o 2, en los que los ácidos dicarboxílicos α,β -olefínicamente insaturados (A_2) son ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico o ácido glutacónico.

4. Poliésteres ramificados según las reivindicaciones 1 a 3, en los que los alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior (B_y) se seleccionan de

By (y mayor o igual a 3):

glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, bis(trimetilolpropano), 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, diglicerol, triglicerol o productos de condensación superiores del glicerol, di(trimetilolpropano), di(pentaeritritol),
 25 azúcares tales como por ejemplo glucosa, fructosa o sacarosa, alcoholes de azúcar tales como por ejemplo sorbitol, manitol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltitol, o inositol,
 polieteroles trifuncionales o de funcionalidad superior a base de alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior, que se obtienen mediante reacción con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno,
 poliesteroles trifuncionales o de funcionalidad superior a base de alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior, que se obtienen mediante reacción con caprolactona.

5. Poliésteres ramificados según las reivindicaciones 1 a 4, en los que los ácidos carboxílicos difuncionales (C_2) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados se seleccionan del grupo de los

ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecan- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecan- α,ω -dicarboxílico, ácidos cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácidos cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácidos cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácidos cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácidos cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico,
 35 ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico pudiendo estar también sustituidos los ácidos dicarboxílicos mencionados.

6. Poliésteres ramificados según las reivindicaciones 1 a 5, en los que los alcoholes difuncionales (B_2) sin enlaces olefínicamente insaturados se seleccionan de

B_2 : etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadien-3,4-diol, 1,2- y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroxietil)ciclohexanos, neopentilglicol, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, isosorbida, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ o polipropilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, siendo n un número entero y $n \geq 4$, polietilenpolipropilenglicoles, pudiendo ser el orden de las unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno a modo de bloques o estadístico, politetrametilenglicoles, poli-1,3-propanodiolos o policaprolactonas con un peso molar de hasta 5000 g/mol, preferentemente con un peso molar de hasta 2000 g/mol.

7. Poliésteres ramificados según las reivindicaciones 1 a 6, en los que el número de los distintos componentes A, B, C y D usados es inferior o igual a 4.
8. Poliésteres ramificados según las reivindicaciones 1 a 7, en los que la cantidad de componente A es mayor del 20 % en moles, con respecto a la cantidad total de ácidos carboxílicos de los componentes A y C juntos.
- 5 9. Mezclas que contienen poliésteres ramificados de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8.
10. Mezclas según la reivindicación 9, tratándose en el caso de las mezclas de coadyuvantes textiles, agentes de lavado y de limpieza para materiales textiles, aditivos para agentes de lavado y de limpieza de materiales textiles, coadyuvantes de lavado, agentes para el tratamiento posterior de la colada o agentes de limpieza, de enjuagado o de lavado para superficies duras.
- 10 11. Uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 como polímeros de eliminación de suciedad.
12. Uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 como inhibidores del agrisado para tejidos textiles.
13. Uso según la reivindicación 12, conteniendo los tejidos textiles poliésteres.
- 15 14. Uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 en coadyuvantes textiles, agentes de lavado y de limpieza para materiales textiles, aditivos para agentes de lavado y de limpieza de materiales textiles, coadyuvantes de lavado, agentes para el tratamiento posterior de la colada o agentes de limpieza, de enjuagado o de lavado para superficies duras.
- 20 15. Uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 en soluciones o preparaciones acuosas para la obtención de un acabado anti-manchas sobre materiales textiles.
16. Procedimiento para la preparación de poliésteres ramificados con grupos sulfonato, que comprende
- a. la reacción de los componentes A, B, opcionalmente C y opcionalmente D para dar poliésteres ramificados, en los que
- 25 i. el componente A se selecciona del grupo de los ácidos dicarboxílicos α,β -olefínicamente insaturados (A_2) y
- ii. el componente B se selecciona del grupo de los alcoholes trifuncionales o con funcionalidad superior (B_3),
- iii. el componente opcional C se selecciona del grupo de los alcoholes difuncionales (B_2) o de los ácidos carboxílicos difuncionales (C_2) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,
- iv. el componente opcional D se selecciona de ácidos grasos o alcoholes grasos,
- 30 b. y la reacción posterior de los poliésteres ramificados obtenidos en la etapa a. con hidrogenosulfito, ascendiendo la cantidad molar de hidrogenosulfito a como máximo el 95 % en moles, con respecto a la cantidad de ácido dicarboxílico α,β -olefínicamente insaturado (A_2).