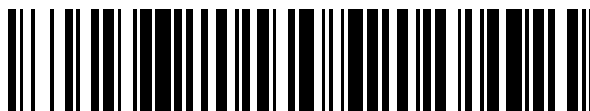


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 872**

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: **14.06.2012 E 12728477 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2721090**

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

30 Prioridad:

15.06.2011 EP 11170063

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

11.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HABERECHT, MONIKA;
DETERING, JÜRGEN;
BRUCHMANN, BERND;
WITTELER, HELMUT;
WEBER, HEIKE y
KOLTER, KARL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 555 872 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 inhibidores de la incrustación en sistemas acuíferos y como aditivo a agentes de enjuagado, de lavado y de limpieza, en particular a formulaciones de agente de limpieza que contienen fosfato y libres de fosfato para la limpieza de la vajilla a máquina.

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 *et al.* describen en Polímero 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, and B. Irgang.

40 Los polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de monómeros que contienen grupos carboxilo y/o que contienen grupos ácido sulfónico son desde hace algunos años parte constituyente importante de lavavajillas a máquina que contienen fosfato y libres de fosfato. Mediante su acción de dispersión de la suciedad y de inhibición de la incrustación contribuyen éstos considerablemente a la eficacia de la limpieza y del enjuagado de los lavavajillas a máquina. Así se ocupan de que en el artículo a limpiar no quede ninguna deposición de sal de los iones calcio y magnesio formadores de dureza. Con frecuencia se usan copolímeros de ácido acrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico para este fin.

45 Estos polímeros se usan también en sistemas acuíferos como agente para impedir deposiciones minerales, tales como por ejemplo sulfato de calcio y de magnesio, hidróxido de magnesio, sulfato de calcio y de bario y fosfato de calcio en superficies de transmisión de calor o en tuberías. Como sistemas acuíferos pueden mencionarse en este caso entre otras cosas sistemas de agua de refrigeración y de agua de alimentación de caldera y aguas de procesos industriales. Sin embargo se usan estos polímeros como inhibidores de incrustación en la desalinización de agua de mar mediante destilación y mediante procedimientos de membrana, tal como osmosis inversa o electrodiálisis.

50 Un inconveniente de estos polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales a partir de monómeros que contienen grupos carboxilo y/o que contienen grupos ácido sulfónico es que no son biodegradables.

Los polímeros biodegradables, tales como por ejemplo poli(ácido aspártico) han resultado sin embargo debido a los altos costes de producción como realizables comercialmente solo con dificultad.

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 que contienen fosfato y libres de fosfato para la limpieza de la vajilla a máquina y para fines de inhibición de la incrustación en sistemas acuíferos y que fueran biodegradables de manera sencilla. 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 y buena biodegradabilidad. 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 solucionan, 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 difuncionales o con funcionalidad superior (B_y),
- iii. el componente opcional C se selecciona del grupo de los ácidos carboxílicos difuncionales o de funcionalidad superior (A_x) y ácidos hidroxicarboxílicos (A_xB_y) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,
- iv. el componente opcional D se selecciona de los compuestos de fórmula $CH_3(-O-CH_2-CH_2)_n-OH$, correspondiendo n a un número entero del intervalo de 2 a 40,

con la condición de que

en caso de que como componente B se seleccionen únicamente alcoholes difuncionales (B_2), el componente C está presente en la reacción (a.) y se selecciona del grupo de los ácidos carboxílicos trifuncionales o de funcionalidad superior (A_x) y de los ácidos hidroxicarboxílicos trifuncionales y de funcionalidad superior (A_xB_y) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,

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).

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/o opcionalmente mezclas de distintos componentes D. Preferentemente se usan mezclas con hasta tres componentes distintos A, mezclas con hasta tres componentes distintos B y/o 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/o 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 (A_x) 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.

5 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 *et al.*, Chemistry - A European Journal, 2000, 6, n.º 14, 2499.

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 *et al.*, 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,

10 Z número promedio de unidades monoméricas que forman ramificaciones,

L número promedio de unidades monoméricas unidas linealmente.

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

15 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 %.

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.

25 La proporción insoluble del polímero se determinó mediante extracción de cuatro horas en un aparato Soxhlet con un disolvente en el que es soluble 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.

30 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. Muy preferentemente se usan según esto menos del 10 % en moles del componente D. Preferentemente se selecciona el componente D de los compuestos de fórmula $CH_3(-PO-CH_2-CH_2)_n-OH$, correspondiendo n a un número entero del intervalo de 2 a 30, de manera especialmente preferente de 2 a 25.

35 En otra forma de realización preferente de los poliésteres ramificados con grupos sulfonato, la proporción de los componentes trifuncionales o de funcionalidad superior B y/o C en la etapa a. en mezcla con los componentes difuncionales B y/o C asciende a del 50 % al 100 % en moles, preferentemente del 70 % al 100 % en moles y de manera muy especialmente preferente del 80 % al 100 % en moles, con respecto a la cantidad total de componentes B y/o C.

40 En otra forma de realización preferente de los poliésteres ramificados con grupos sulfonato, la proporción de los componentes trifuncionales o de funcionalidad superior B y/o C 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.

45 En otra forma de realización preferente de los poliésteres ramificados con grupos sulfonato son trifuncionales o de funcionalidad superior en la etapa a. al menos el 30 % en moles de los componentes B y en caso de que estén presentes C, con respecto a la cantidad total de componentes A, B, C y D. Preferentemente, según esto al menos el 35 % en moles, de manera especialmente preferente el 40 % en moles y en particular al menos el 45 % en moles de los componentes B y en caso de que estén presentes C son trifuncionales o de funcionalidad superior. Preferentemente, la proporción de los componentes trifuncionales o de funcionalidad superior B y en caso de que estén presentes C, con respecto a la cantidad total de componentes A, B, C y D asciende a como máximo el 90 % en moles, preferentemente a como máximo el 80 % en moles, muy preferentemente a como máximo el 75 % en moles.

50 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 50 % en moles,

preferentemente a como máximo el 40 % en moles.

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 -olefinicamente insaturados (A_2).

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.

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 de manera correspondiente a la norma DIN 53402.

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*).

Preferentemente se usan para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como ácidos dicarboxílicos α,β -olefinicamente 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

- 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 metiletílicos 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.

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.

Preferentemente se usan para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como alcoholes difuncionales ($B_1=B_2$)

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-hexadieno-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 $HO(CH_2CH_2O)_n-H$ o polipropilenglicoles $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$, siendo n un número entero y $n \geq 4$, preferentemente siendo n un número entero del intervalo de 4 a 40, de manera especialmente preferente de 4 a 20, polietilenpolipropilenglicoles, 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.

De manera especialmente preferente se usan según esto como alcoholes difuncionales (By=B₂)

5 etilenglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, dietilenglicol, trietilenglicol, o polietilenglicoles con un peso molecular promedio entre 200 y 1000 g/mol.

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)

10 glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, bis(trimetilolpropano), trimetilolbutano, trimetilolpentano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, diglicerol, triglicerol o productos de condensación superiores del glicerol, di(trimetilolpropano), di(pentaeritritol), tris(hidroximetil)isocianurato, tris(hidroxietil)isocianurato (THEIC), tris(hidroxipropil)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

15 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, 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 preferente se usan según esto como alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior (By con y igual a 3 o superior)

20 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

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

En el contexto de la presente invención también es posible usar una mezcla de alcoholes difuncionales o de funcionalidad superior (By).

Preferentemente se usan para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como ácidos carboxílicos difuncionales o de funcionalidad superior (Ax) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados

30 ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, 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,

35 ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico pudiendo estar sustituidos también los ácidos dicarboxílicos mencionados, por ejemplo con grupos alquilo C₁-C₂₀ o grupos alqueno C₂-C₂₀,

40 como representantes a modo de ejemplo de 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.

Además pueden usarse para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como ácidos carboxílicos difuncionales o de funcionalidad superior (Ax) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados

45 ácido trimelítico y sus derivados, por ejemplo sus anhídridos y/o derivados de éster, o ácido piromelítico y sus derivados, por ejemplo sus anhídridos y/o derivados de éster.

Los ácidos carboxílicos difuncionales o de funcionalidad superior (Ax) 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,
- 50 - ésteres mono- o dialquílicos, preferentemente ésteres mono- o di-alquílicos C₁-C₄, 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 C₁-C₄, de manera especialmente preferente ésteres metiléticos mixtos.

55 Entre éstos se prefieren los anhídridos y los ésteres mono- o dialquílicos, se prefieren especialmente los anhídridos y los ésteres mono- o di-alquílicos C₁-C₄ y se prefieren muy especialmente los anhídridos.

De manera especialmente preferente se usan para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como ácidos

carboxílicos difuncionales o de funcionalidad superior (Ax) 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.

- 5 En el contexto de la presente invención también es posible usar una mezcla de ácidos carboxílicos difuncionales o de funcionalidad superior (Ax) sin enlaces α,β -olefinicamente insaturados.

Preferentemente se usan para los poliésteres ramificados con grupos sulfonato como ácidos hidroxicarboxílicos (A_xB_y) sin enlaces α,β -olefinicamente insaturados

- 10 ácido cítrico, los hidratos del ácido cítrico, tales como por ejemplo ácido cítrico monohidratado, ácido hidroxiacético, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxivalérico, ácido hidroxisuccínico, ácido tartárico, ácido isocítrico, ácido dimetilolpropiónico o ácido dimetilolbutírico.

De manera especialmente preferente se usa ácido cítrico, sus hidratos o ácido tartárico.

En el contexto de la presente invención también es posible usar una mezcla de ácidos hidroxicarboxílicos (A_xB_y).

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

- 20 En otra forma de realización preferente, 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 toda la cantidad de ácidos carboxílicos de los componentes A y C juntos.

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.

- 25 En el caso de estas mezclas se trata preferentemente de agentes de limpieza, de enjuagado o de lavado o mezclas para el tratamiento de agua. 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 polvo, comprimidos y formulaciones líquidas.

- 30 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 en agentes de enjuagado, de limpieza o de lavado, en particular en lavavajillas.

- 35 De manera especialmente ventajosa pueden usarse éstos en lavavajillas a máquina. A este respecto se caracterizan sobre todo por su acción de inhibición de incrustación tanto con respecto a incrustaciones inorgánicas como orgánicas. En particular inhiben incrustaciones de carbonato de calcio y de magnesio y fosfatos y fosfonatos de calcio y de magnesio. Adicionalmente impiden deposiciones que proceden de las partes constituyentes de suciedad del baño de enjuagado, tales como incrustaciones de grasa, de proteína y de almidón.

Las formulaciones de limpieza a máquina de acuerdo con la invención pueden prepararse en forma líquida o sólida, en una fase o varias fases, como comprimidos o en forma de otras unidades de dosificación, envasadas o no envasadas.

- 40 Los polímeros pueden usarse tanto en sistemas de producto de múltiples componentes (uso separado de agente de limpieza, agente de enjuagado y sal regeneradora) como en aquellos lavavajillas en los que las funciones de agente de limpieza, agente de enjuagado y sal regeneradora están combinadas en un producto (productos 3-en-1, productos 6-en-1, productos 9-en-1, productos todo en uno, "all in one").

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

- 45 a) del 0,1 % al 20 % en peso al menos de un polímero de acuerdo con la invención
 b) del 0 % al 50 % en peso de agentes formadores de complejo,
 c) del 0 % al 70 % en peso de fosfatos,
 d) del 0 % al 60 % en peso de otros ayudantes y co-ayudantes,
 e) del 0,1 % al 20 % en peso de tensioactivos no iónicos,

f) del 0,1 % al 30 % en peso de agentes blanqueadores y eventualmente activadores del blanqueo,

g) del 0 % al 8 % en peso de enzimas,

5 h) del 0 % al 50 % en peso de uno o varios aditivos adicionales tales como tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, vehículos alcalinos, agentes dispersantes poliméricos, inhibidores de la corrosión, desespumantes, colorantes, aromas, cargas, disolventes orgánicos, coadyuvantes de preparación de comprimidos, agentes de disgregación, espesantes, solubilizadores y agua,

dando como resultado la suma de los componentes a) a h) el 100 % en peso.

Una descripción detallada de los componentes b) a h) se encuentra en el documento WO 2008/13213 A1 y en el documento DE 2007006630 A1.

10 Los componentes b) a h) los conoce el experto por el estado de la técnica y generalmente se describen en el documento WO 2008/13213 A1 y en el documento DE 2007 006630 A1. Los agentes formadores de complejo adecuados b) se describen por ejemplo en el documento WO 2008/13213 A1 pág. 24-26. Como fosfatos c) se usan por ejemplo las sustancias descritas en el documento WO 2008/13213 A1 pág. 18-21. Por ayudantes y co-ayudantes d) se entiende por ejemplo las sustancias descritas en el documento WO 2008/13213 A1 pág. 21-24 y en el
15 documento DE 2007 006630 A1 pág. 5-7. Los tensioactivos no iónicos e) adecuados los encuentra el experto por ejemplo en el documento DE 2007 006630 A1 pág. 9-12. Los agentes blanqueadores y activadores de blanqueo f) son familiares para el experto por ejemplo por el documento WO 2008/13213 A1 pág. 29-31. Ciertos ejemplos de enzimas g) se describen en el documento WO 2008/13213 A1 pág. 26-29. Las proporciones de cantidad de los componentes individuales se ajustan por el experto dependiendo del campo de uso respectivo de la formulación de
20 limpieza.

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 de la incrustación en sistemas acuíferos.

25 Los sistemas acuíferos en los que pueden usarse los polímeros de acuerdo con la invención son en particular plantas desalinizadoras de agua de mar, sistemas de agua de refrigeración y sistemas de agua de alimentación de caldera y agua de procesos industriales.

En general se añaden los polímeros de acuerdo con la invención a los sistemas acuíferos en cantidades de 0,1 mg/l a 100 mg/l. La dosificación óptima depende de los requerimientos de la respectiva aplicación o de las condiciones de funcionamiento del procedimiento respectivo. Así, en el caso de la desalinización térmica de agua de mar, se usan los polímeros preferentemente en concentraciones de 0,5 mg/l a 10 mg/l. En circuitos de refrigeración industriales o
30 sistemas de agua de alimentación de caldera se usan concentraciones de polímero de hasta 100 mg/l. Con frecuencia se realizan análisis de agua para determinar la proporción de sales formadoras de incrustación y por consiguiente la dosificación óptima.

A los sistemas acuíferos pueden añadirse también formulaciones que además de los polímeros de acuerdo con la invención pueden contener dependiendo del requerimiento entre otros fosfonatos, polifosfatos, sales de zinc, sales de molibdato, inhibidores de la corrosión orgánicos tales como benzotriazol, tolitriazol, bencimidazol o etilcarbinolalcoxilato, biocidas, agentes formadores de complejo u/o tensioactivos. Ciertos ejemplos de fosfonatos son ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP), que se usan respectivamente en forma de ácido o en forma de sus
40 sales de sodio.

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

45 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 difuncionales o con funcionalidad superior (B_y),
iii. el componente opcional C se selecciona del grupo de los ácidos carboxílicos difuncionales o de funcionalidad superior (A_x) y ácidos hidroxicarboxílicos (A_xB_y) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,
50 iv. el componente opcional D se selecciona de los compuestos de fórmula $CH_3(-O-CH_2-CH_2)_n-OH$, correspondiendo n a un número entero del intervalo de 2 a 40,

con la condición de que en caso de que como componente B se seleccionen únicamente alcoholes difuncionales (B_2), el componente C está presente en la reacción (a.) y se selecciona del grupo de los ácidos carboxílicos trifuncionales o de funcionalidad superior (A_x) y ácidos hidroxicarboxílicos (A_xB_y) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,

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).

5 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.

10 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.

20 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, $MgSO_4$ y Na_2SO_4 . 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.

25 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.

30 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.

35 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 ($pH \leq 6$, en particular ≤ 5) y óxido de aluminio ácido. Además pueden usarse por ejemplo compuestos de aluminio de fórmula general $Al(OR^1)_3$ y titanatos de fórmula general $Ti(OR^1)_4$ como catalizadores ácidos inorgánicos, pudiendo ser los restos R^1 respectivamente iguales o distintos y seleccionándose independientemente entre sí de

40 restos 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, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

Restos cicloalquilo C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

45 Preferentemente, los restos R^1 en $Al(OR^1)_3$ o $Ti(OR^1)_4$ 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 R^1_2SnO o diésteres de dialquilestaño $R^1_2Sn(OR^2)_2$, siendo R^1 tal como se ha definido anteriormente y pudiendo ser igual o distinto.

50 R^2 puede tener los mismos significados que R^1 y adicionalmente puede ser arilo C_6 - C_{12} , por ejemplo fenilo, o-, m- o p-tolilo, xililo o naftilo. R^2 puede ser respectivamente igual o distinto.

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.

55 Los representantes especialmente preferentes de los catalizadores organometálicos ácidos son óxido de

dibutilestaño, óxido de difenilestaño y dilaurato de dibutilestaño.

5 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 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.

30 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.

Si se desea usar en la reacción de policondensación ácido cítrico o compuestos de azúcar así como sus derivados se realiza la reacción a temperaturas de 60 °C a 140 °C. Preferentemente se trabaja a temperaturas de 80 °C a 130 °C.

35 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.

40 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.

45 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.

50 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 discrecionales, adecuados.

- 5 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.

10 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.

15 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 extracción 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 aquéllas 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.

- 20 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.

25 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.

- 30 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.

- 35 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.

- 40 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.

- 45 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.

50 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.

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.

5 La presente invención pone a disposición poliésteres ramificados con grupos sulfonato que pueden usarse, también debido a la alta densidad de ácidos carboxílicos, carboxilatos y/o sulfonatos, para fines de limpieza y para el fin del tratamiento de agua y sin embargo pueden biodegradarse fácilmente. 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.

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

Ejemplos:

MSA = anhídrido maleico

TMP = trimetilolpropano

TMP x n OE = producto de reacción de TMP con n exceso molar de óxido de etileno

15 ASA = ácido octadecenilsuccínico

DBTL = dilaurato de dibutilestano

Ti(OBu)₄ = tetrabutolato de titanio

20 * x % de NaHSO₃ significa que en la reacción de sulfonación se usó exactamente la cantidad de NaHSO₃ que es necesaria para sulfonar un x % 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 μ m MIXED-E y 1 x ResiPore 3 μ m; 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.

25 **Ejemplo 1:**

Polímero 1: MSA : TMP x 12 OE

30 En un matraz redondo de 500 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente recolector se pesaron 44,7 g de MSA y 255,2 g de TMP x 12 OE y con agitación se calentaron hasta 160 °C, hasta que se produjo una masa fundida homogénea. Entonces se añadieron 0,1 g de DBTL y se agitó la mezcla de reacción con separación de agua de reacción durante 8 h a 160 °C, hasta que el control por CPG indicó un peso molecular promediado en peso de 6.900 g/mol. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. El producto se obtuvo en forma de una resina amarilla soluble en agua.

Se determinaron los siguientes índices:

35 Índice de acidez = 47 mg de KOH/g de polímero

$M_n = 1.660$ g/mol, $M_w = 8.740$ g/mol

Polímero sulfonado 1a: (MSA : TMP x 12 OE) * 25 % de NaHSO₃

40 En un matraz redondo de 500 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador de reflujo se pesaron 150 g de polímero 1 y 15,3 g de solución acuosa de NaHSO₃ (al 39 %), con agitación se calentaron hasta 100 °C y se mantuvieron a la temperatura tanto tiempo hasta que la detección de hidrogenosulfito resulto negativa en la mezcla de reacción. A continuación se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se ajustó por medio de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 50 % hasta un valor de pH de pH = 7. 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).

45 El producto se obtuvo en forma de una resina amarilla soluble en agua.

Se determinaron los siguientes índices:

Índice de acidez = 8 mg de KOH/g de polímero

Ejemplo 2:

Polímero 2: MSA : TMP x 12 OE : ASA

50 En un matraz redondo de 500 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente recolector se pesaron 137 g de MSA, 491,4 g de ASA y 1875,7 g de TMP x

12 OE y se calentaron con agitación hasta 170 °C, hasta que se produjo una masa fundida homogénea. Entonces se añadieron 0,75 g de $Ti(OBu)_4$ y se agitó la mezcla de reacción con separación de agua de reacción durante 11 h a 170-180 °C, hasta que el control por CPG indicó un peso molecular promediado en peso de 5.900 g/mol. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente.

5 El producto se obtuvo en forma de una resina amarillenta insoluble en agua. Se determinaron los siguientes índices:

Índice de acidez = 33 mg de KOH/g de polímero
 $M_n = 650$ g/mol, $M_w = 6.400$ g/mol

Polímero sulfonado 2a: (MSA : TMP x 12 OE : ASA) * 25 % de $NaHSO_3$

10 En un matraz redondo de 2000 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador de reflujo se pesaron 1001 g de polímero 2 y 77,3 g de solución acuosa de $NaH-SO_3$ (al 39 %), con agitación se calentaron hasta 100 °C y se mantuvieron a la temperatura tanto tiempo hasta que la detección de hidrogenosulfito resultó negativa en la mezcla de reacción. A continuación se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se ajustó por medio de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 50 % hasta un valor de pH de pH = 7. La mezcla de reacción se transfirió a un cuenco de aluminio y se secó mediante secado en el
 15 armario de secado a vacío (70 °C).

El producto se obtuvo en forma de un sólido amarillo soluble en agua y ceroso.

Se determinaron los siguientes índices:

Índice de acidez = 16 mg de KOH/g de polímero

Ejemplo 3:

20 Polímero 3: ZS : MSA : TMP

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 68,8 g de MSA, 443 g de ZS y 189,1 g de TMP y con agitación se calentaron hasta 130 °C, hasta que se produjo una masa fundida homogénea. Entonces se añadieron 0,21 g de $Ti(OBu)_4$ y se agitó la mezcla de reacción con separación de agua de reacción durante 3 h a 130 °C, hasta
 25 que el control por CPG indicó un peso molecular promediado en peso de 6.400 g/mol. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente.

El producto se obtuvo en forma de un sólido amorfo insoluble en agua incoloro.

Se determinaron los siguientes índices:

30 Índice de acidez = 367 mg de KOH/g de polímero
 $M_n = 120$ g/mol, $M_w = 9.760$ g/mol

Polímero sulfonado 3a: (ZS : MSA : TMP) * 30 % de $NaHSO_3$:

En un matraz redondo de 250 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador de reflujo se pesaron 150 g de polímero 3 y 12 g de solución acuosa de $NaHSO_3$ (al 39 %), con agitación se calentaron hasta 100 °C y se agitó durante 5 h a esta temperatura. A continuación se enfrió la mezcla
 35 de reacción hasta temperatura ambiente y se ajustó por medio de una solución acuosa 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).

El producto se obtuvo en forma de un sólido amarillo soluble en agua y ceroso.

Polímero sulfonado 3b: (ZS : MSA : TMP) * 60 % de $NaHSO_3$

40 En un matraz redondo de 250 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador de reflujo se pesaron 100 g de polímero 3 y 16 g de solución acuosa de $NaHSO_3$ (al 39 %), con agitación se calentaron hasta 100 °C y se agitó durante 5 h a esta temperatura. A continuación se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se ajustó por medio de una solución acuosa 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
 45 secado en el armario de secado a vacío (70 °C).

El producto se obtuvo en forma de un sólido amarillo soluble en agua y ceroso.

Polímero sulfonado 3c: (ZS : MSA : TMP) * 90 % de $NaHSO_3$

En un matraz redondo de 2000 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador de reflujo se pesaron 1008 g de polímero 3 y 24 g de solución acuosa de $NaHSO_3$ (al 39 %), con

agitación se calentaron hasta 100 °C y se agitó durante 5 h a esta temperatura. A continuación se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se ajustó por medio de una solución acuosa 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).

- 5 El producto se obtuvo en forma de un sólido amarillo soluble en agua y ceroso.

Ejemplo 4: ensayo de inhibición de carbonato de calcio

Una solución de NaHCO₃, Mg₂SO₄, CaCl₂ y polímero se agita durante 2 h a 70 °C en el baño de agua. Tras la filtración de la solución aún caliente a través de un filtro Millex de 0,45 µm, se determina el contenido de Ca del filtrado de manera complejométrica o por medio de un electrodo selectivo de Ca²⁺ y mediante comparación se determina antes / después la inhibición de CaCO₃ en % (véase la fórmula I).

10

Ca ²⁺	215 mg/l
Mg ²⁺	43 mg/l
HCO ₃ ⁻	1220 mg/l
Na+	460 mg/l
Cl-	380 mg/l
SO ₄ ²⁻	170 mg/l
polímero	10 mg/l
temperatura	70 °C
tiempo	2 horas
pH	8,0-8,5
inhibición de CaCO ₃ (%) =	$\frac{\text{mg (Ca}^{2+}) \text{ tras 24 h} - \text{mg (Ca}^{2+}) \text{ valor cero tras 24 h}}{\text{mg (Ca}^{2+}) \text{ valor ciego tras 24 h}} \times 100$

Tabla 1

	Inhibición [%]
Ejemplo	
1	40,8
1a	49,2
2	47,5
2a	61,5
3	35,8
3a	44,8
3b	52,3
3c	59,8

- 15 Los polímeros se sometieron a ensayo en las siguientes formulaciones libres de fosfato PF1 y PF2, así como en la formulación P1 a base de fosfato. La composición de los polímeros está reproducida en la tabla 3 (datos en % en peso).

Tabla 2

	PF 1	PF 2	P1
proteasa	1	1	1
amilasa	0,2	0,2	0,2
tensioactivo no iónico	5	5	3
polímero	10	10	6,5
percarbonato de sodio	10,5	10,5	14

(continuación)

	PF 1	PF 2	P1
tetraacetiletildiamina	4	4	4
disilicato de sodio	2	2	2
polifosfato de sodio			50
carbonato de sodio	18,8	18,8	18,8
citrate de sodio dihidratado	33	48	
ácido metilglicindiacético	15	0	
ácido hidroxietano-(1,1-difosfónico)	0,5	0,5	0,5

Datos en % en peso con respecto a la cantidad total de todos los componentes

A este respecto se cumplen las siguientes condiciones de ensayo:

- 5 Lavavajillas: Miele G 1222 SCL
 Programa: 65 °C (con prelavado)
 Material a lavar: 3 cuchillos (cuchillos de mesa de WMF Berlín, monobloque)
 3 vasos de agua Amsterdam 0,2 l
 3 platos de desayuno "OCEAN BLAU" (melamina)
 10 3 platos de porcelana: FAHNENTELLER FLACH 19 CM

Disposición: cuchillos en el cajón de cubiertos, vasos en la cesta superior, platos en la cesta inferior ordenados
 Lavavajillas: 21 g

- 15 Adición de suciedad: 50 g de suciedad de lastre se dosifica de manera descongelada con la formulación tras el prelavado, véase la composición a continuación
 Temperatura de lavado: 65 °C
 Dureza del agua: 21 °dH (Ca/Mg):HCO₃ (3:1):1.35
 Ciclos de lavado: 15; entremedias respectivamente una pausa de 1 h (puerta abierta durante 10 min, puerta cerrada durante 50 min)
 Evaluación: visualmente tras 15 ciclos de lavado

- 20 La evaluación del material a lavar se realizó tras 15 ciclos en una cámara oscurecida con luz detrás de un diafragma perforado.

Composición de la suciedad de lastre:

- 25 almidón: 0,5 % de almidón de patata, 2,5 % de salsa de asado
 grasa: 10,2 % de margarina
 proteína: 5,1 % de yema, 5,1 % de leche
 otros: 2,5 % de tomate ketchup, 2,5 % de mostaza, 0,1 % de ácido benzoico, 71,4 % de agua

Resultado:

- 30 Las formulaciones con polímero se caracterizan en particular por su acción de inhibición de la incrustación muy alta con respecto a deposiciones inorgánicas y orgánicas sobre vidrio, cuchillos, porcelana y piezas de plástico. Además éstas elevan la fuerza de limpieza del lavavajillas y favorecen el escurrimiento del agua del material a lavar, de modo que se obtienen vasos especialmente transparentes y piezas de cubertería metálica brillantes.

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 donde

- 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 difuncionales o con funcionalidad superior (B_y),
 iii. el componente opcional C se selecciona del grupo de los ácidos carboxílicos difuncionales o de
 funcionalidad superior (A_x) y ácidos hidroxicarboxílicos (A_xB_y) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,
 10 iv. el componente opcional D se selecciona de los compuestos de fórmula $CH_3(-O-CH_2-CH_2)_n-OH$,
 correspondiendo n a un número entero del intervalo de 2 a 40,

con la condición de que

en caso de que como componente B se seleccionen únicamente alcoholes difuncionales (B_2), el componente C está presente en la reacción (a.) y se selecciona del grupo de los ácidos carboxílicos trifuncionales o de funcionalidad superior (A_x) y de los ácidos hidroxicarboxílicos trifuncionales o de funcionalidad superior (A_xB_y) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,

- 15 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).

2. Poliésteres ramificados según la reivindicación 1, en los que la proporción de los componentes trifuncionales o de funcionalidad superior B_y , A_x o A_xB_y 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 la reivindicación 1, 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.

25 4. Poliésteres ramificados según las reivindicaciones 1 a 3, en los que los alcoholes difuncionales o de funcionalidad superior (B_y) 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-hexadieno-3,4-diol, 1,2- y 1,3-ciclohexanodiol, 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 $HO(CH_2CH_2O)_n-H$ o polipropilenglicoles $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$, siendo n un número entero y $n \geq 4$, polietilénpolipropilenglicoles, pudiendo ser el orden de las unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno a modo de bloque o estadístico, politetrametilenglicoles, poli-1,3-propanodiol o policaprolactonas con un peso molar de hasta 5000 g/mol, preferentemente con un peso molar de hasta 2000 g/mol

35 B_y (y mayor o igual a 3):
 40 glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, bis(trimetilolpropano), 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, diglicerol, triglicerol o productos de condensación superiores del glicerol, di(trimetilolpropano), di(pentaeritritol), 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
 45 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 o de funcionalidad superior (A_x) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados se seleccionan del grupo de los
 50 ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, 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,
 55 ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico
 pudiendo estar también sustituidos los ácidos dicarboxílicos mencionados
 ácido trimelítico y sus derivados.

6. Poliésteres ramificados según las reivindicaciones 1 a 5, en los que ácidos hidroxicarboxílicos (A_xB_y) sin enlaces

α,β -olefínicamente insaturados se seleccionan del grupo del ácido cítrico, ácido hidroxiacético, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxivalérico, ácido hidroxisuccínico, ácido tartárico, ácido isocítrico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico.

- 5 7. Poliésteres ramificados según las reivindicaciones 1 a 6, en los que el número de los distintos componentes A, B y C 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.
9. Mezclas que contienen poliésteres ramificados de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8.
- 10 10. Mezclas según la reivindicación 9, tratándose, en el caso de las mezclas, de agentes de limpieza, de enjuagado o de lavado o formulaciones para el tratamiento de agua.
11. Uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 en agentes de enjuagado, de limpieza o de lavado.
12. Uso según la reivindicación 11, en el que se usan los poliésteres ramificados en lavavajillas.
13. Uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 en el tratamiento de agua.
- 15 14. Uso según la reivindicación 13, en donde se usan los poliésteres ramificados como inhibidores de la incrustación en sistemas de conducción de agua.
15. 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 donde
- 20 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 difuncionales o con funcionalidad superior (B_y),
- iii. el componente opcional C se selecciona del grupo de los ácidos carboxílicos difuncionales o de funcionalidad superior (A_x) y ácidos hidroxicarboxílicos (A_xB_y) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,
- 25 iv. el componente opcional D se selecciona de los compuestos de fórmula $CH_3(-O-CH_2-CH_2)_n-OH$, correspondiendo n a un número entero del intervalo de 2 a 40,
- con la condición de que
- en caso de que como componente B se seleccionen únicamente alcoholes difuncionales (B_2), el componente C está presente en la reacción (a.) y se selecciona del grupo de los ácidos carboxílicos trifuncionales o de funcionalidad superior (A_x) y ácidos hidroxicarboxílicos (A_xB_y) sin enlaces α,β -olefínicamente insaturados,
- 30 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).