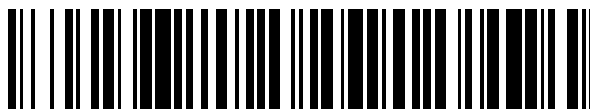


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 131**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C02F 5/10 (2006.01)

C08G 63/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2013 PCT/EP2013/064877**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14016148**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2013 E 13737227 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2877565**

54 Título: **Uso de poliésteres ramificados a base de ácido cítrico como aditivo en detergentes, agentes de limpieza, agentes de lavado o una formulación para el tratamiento de aguas**

30 Prioridad:

25.07.2012 EP 12177751

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

31.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DETERING, JÜRGEN;
HABERECHT, MONIKA;
MÜLLER-CRISTADORO, ANNA y
WEBER, HEIKE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 652 131 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

Uso de poliésteres ramificados a base de ácido cítrico como aditivo en detergentes, agentes de limpieza, agentes de lavado o una formulación para el tratamiento de aguas

La presente invención se refiere al uso de poliésteres ramificados que se pueden obtener mediante policondensación de ácido cítrico con al menos un polialcohol con al menos dos y hasta seis grupos hidroxilo, así como opcionalmente con componente de poli (ácido carboxílico) como aditivo en detergentes, agentes de limpieza, agentes de lavado o una formulación para el tratamiento de agua y mezclas que contienen tales poliésteres ramificados. Además, son objeto de la invención el uso de poliésteres ramificados con modificación hidrófoba, así como el procedimiento para la limpieza, para el enjuagado, para el lavado o para el tratamiento de agua mediante el empleo de tales poliésteres ramificados.

El documento WO 93/22362 describe un procedimiento para la preparación de poliésteres a partir de ácido cítrico y compuestos polihidroxi y su uso como aditivo para agentes de lavado y de limpieza pobres en fosfato o sin fosfato. Los compuestos polihidroxi son oligo- y polisacáridos, oligo- y polisacáridos modificados así como poli (alcoholes vinílicos).

En el documento US 5.652.330 se describen policondensados de ácido cítrico que representan policondensados del ácido cítrico consigo mismos o en los que se condensan componentes alcohol en defectos con una relación molar de 100: 1 a 2,5: 1. Los policondensados descritos en ese documento se usan en agentes de lavado y de limpieza, en particular para evitar deposiciones.

En el documento WO 2012/028496 se describen poliésteres ramificados que contienen como componente estructural ácido cítrico, procedimientos para la preparación de tales poliésteres, así como su uso para la solubilización de principios activos farmacéuticos básicos difícilmente solubles.

El documento WO 92/16493 reivindica ésteres de ácido cítrico de compuestos polihidroxi tales como poliglicerina o alcoholes de azúcar y su uso en agentes de lavado y de limpieza.

El documento US-B 8.182.796 desvela poliésteres ramificados modificados de forma hidrófoba basados en ácido cítrico que poseen cadenas de éster con dos pesos moleculares diferentes. A este respecto, una de las cadenas de éster es sólida y la otra es líquida, lo que da como resultado un polímero sólido con propiedades de flujo particulares. Los poliésteres desvelados se usan como sustancias aditivas en productos de cuidado corporal tales como protectores solares.

Los polímeros que se podrán obtener mediante polimerización por radicales a partir de monómeros que contienen grupos carboxilo y/o grupos ácido sulfónico son un constituyente importante desde hace algunos años de agentes para lavado a máquina de la vajilla que contienen fosfato y sin fosfato. Gracias a su efecto de dispersión de la suciedad y de inhibición de la deposición, realizan una considerable aportación al rendimiento de limpieza y de aclarado de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla. Así, sirven para que sobre el material de lavado no queden deposiciones de sal de los iones de calcio y magnesio que conforman la dureza. Para este fin, se emplean con frecuencia homopolímeros del ácido acrílico o copolímeros del ácido acrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

Estos polímeros se usan también en sistemas que conducen agua como agente para evitar las deposiciones minerales tales como por ejemplo sulfato de calcio y magnesio, como hidróxido de magnesio, como sulfato de calcio y bario y fosfato de calcio sobre superficies de transmisión de calor o en conductos tubulares. Como sistemas que conducen agua, cabe mencionar en este caso, entre otros, sistemas de agua de refrigeración y de agua de alimentación de caldera y aguas de procesamiento industriales. Pero también en la desalinización de agua marina o salobre mediante destilación y mediante procedimientos de membrana, tales como ósmosis inversa o electrodiálisis, se emplean estos polímeros como inhibidores de deposición.

Una desventaja de estos polímeros que se pueden obtener mediante polimerización por radicales a partir de monómeros que contienen grupos carboxilo y grupos ácido sulfónico es que no son biológicamente degradables. Sin embargo, los polímeros biológicamente degradables tales como, por ejemplo, poli (ácido aspártico) han resultado, por motivos de los elevados costes de producción, que solo se pueden introducir con dificultad en el mercado.

Por tanto, el objetivo de la invención era poner a disposición sustancias que se pudiesen emplear para fines de limpieza, en particular como aditivo para formulaciones de limpiador que contienen fosfato y sin fosfato para la limpieza a máquina de la vajilla y para el fin de la inhibición de deposiciones en sistemas que conducen agua y que fuesen biológicamente degradables. Otro objetivo de la invención era poner a disposición sustancias que se pudiesen incorporar fácilmente en formulaciones para fines de limpieza en sus distintas formas de presentación.

Estos y otros objetivos se resuelven, tal como se desprende del contenido de la divulgación de la presente invención, mediante las distintas formas de realización de la invención, en particular gracias al uso de poliésteres ramificados que se pueden obtener mediante policondensación de

- a. ácido cítrico (componente A) con
- b. al menos un polialcohol con al menos 2 y hasta 6 grupos hidroxilo (componente B) y
- c. opcionalmente un componente de poli (ácido carboxílico) (componente C) y opcionalmente reacción con
- d. al menos un componente D seleccionado del grupo compuesto por: ácidos alquil-o alquénil carboxílicos C6-C30, alcoholes B alquilo-o alquénilo C6-C30, alquil-o alquénilaminas C6-C30, isocianatos alifáticos C6-C30 durante la policondensación o posteriormente

como aditivo en detergentes como agentes de la limpieza, como agentes del lavado o una formulación para el tratamiento de agua, presentando los poliésteres ramificados un peso molecular M_n de 400 a 5000 g/mol, como un peso molecular M_w de 500 a 50 000 g/mol, un índice de acidez de 60 a 600 mg KOH/g de polímero y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -50 a +50 °C, ascendiendo la relación molar de ácido cítrico a polialcohol a 3,5 : 1,0 hasta 1,0 : 1,5 y ascendiendo, dado el caso, la proporción de poli (ácido carboxílico) como máximo al 30 % en moles con respecto a la cantidad empleada de ácido cítrico.

En otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, se emplean poliésteres ramificados con modificación hidrófoba.

Por poliésteres ramificados con modificación hidrófoba se entiende en el marco de la presente invención poliésteres modificados de ácido cítrico y al menos un compuesto polihidroxi y opcionalmente un poli (ácido carboxílico), en los que los grupos hidroxilo y/o carboxilo que se pueden obtener están modificados adicionalmente al menos en parte, es decir, se han hecho reaccionar con reactivos que modifican las propiedades de los poliésteres modificados de este modo. A este respecto, son propiedades solubilidad, capacidad de dispersión e hidrofobicidad.

La modificación del poliéster se realiza preferentemente con los poliésteres de acuerdo con la invención de ácido cítrico y compuestos polihidroxi, tal como se han descrito anteriormente.

Se pueden obtener poliésteres ramificados con modificación hidrófoba de ácido cítrico y compuestos polihidroxi mediante la adición de ácidos alquil-o alquénilcarboxílicos, de alcoholes alquílicos o alquénílicos, de alquil-o alquénilaminas y/o de isocianatos alifáticos durante la reacción de condensación o mediante una reacción posterior.

Los poliésteres modificados de forma hidrófoba resultan ventajosos en la limpieza de piezas de vajilla muy ensuciadas con grasas domésticas. Adicionalmente, se pueden convertir fácilmente en formas sólidas. Se facilita en particular la producción de granulados gracias a la etapa de hidrofobización.

Es particularmente preferente el uso de poliésteres ramificados con modificación hidrófoba que se obtienen mediante la adición de ácidos alquil- o alquénilcarboxílicos durante la reacción de condensación o en una etapa posterior de reacción.

Para conseguir un carácter anfifílico, los poliésteres altamente funcionales muy ramificados de ácido cítrico y compuestos polihidroxi se pueden hacer reaccionar (durante la reacción de condensación o posteriormente) también con agentes hidrófobos e hidrófilos, por ejemplo con ácidos alquil- o alquénilcarboxílicos de alcoholes alquílicos o alquénílicos, alquil- o alquénilaminas o isocianatos de cadena larga y al mismo tiempo con alcoholes, aminas, ácidos o isocianatos que presentan cadenas de polietilenglicol monofuncionales, difuncionales o de mayor funcionalidad.

Son adecuados preferentemente poliésteres hiperramificados. Por poliésteres hiperramificados se entiende en el marco de la presente invención poliésteres no reticulados con grupos hidroxilo y carboxi que no son unitarios tanto estructural como molecularmente. En el marco del presente documento, no reticulado significa que existe un grado de reticulación de menos del 15 % en peso, preferentemente de menos del 10 % en peso, determinado a través de la parte insoluble del polímero.

Los poliésteres hiperramificados pueden estar estructurados por un lado partiendo de una molécula central de forma análoga a dendrímeros, sin embargo con una longitud no unitaria de cadena de las ramas. Por otro lado, también pueden estar estructurados de forma lineal, con grupos laterales funcionales o, como combinación de los dos extremos, presentar partes de moléculas lineales y ramificadas. Para la definición de dendrímeros y polímeros 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.

Por "hiperramificado" se entiende en relación con la presente invención que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB) asciende a del 10 al 99,9 %, preferentemente del 20 al 99 %, de forma particularmente preferente al 20-95 %. A este respecto, el grado de ramificación DB se define como $DB (\%) = (T + Z) / (T + Z + L) \times 100$, con

T cantidad media de las unidades de monómero unidas en el extremo,
Z cantidad media de las unidades de monómero que forman ramificaciones,
L cantidad media de las unidades de monómero unidas de forma lineal.

Por "dendrímero" se entiende en relación con la presente invención que el grado de ramificación asciende al 99,9-100 %. En cuanto a la definición del "Degree of Branching", véase H. Frey y col., Acta Polym. 1997, 48, 30 – 35.

Componente A

Por ácido cítrico se entiende de acuerdo con la invención ácido cítrico al hidrato así como los hidratos del ácido cítrico, tales como por ejemplo ácido cítrico monohidrato.

Componente B

- 5 Como polialcoholes son adecuados alcoholes de acuerdo con la invención con al menos dos grupos hidroxilo y hasta seis grupos hidroxilo. Preferentemente se consideran dioles o trioles o mezclas de distintos dioles y/o trioles. Son polialcoholes adecuados, por ejemplo, polieteroles. Los polieteroles se pueden obtener mediante reacción con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. En particular son adecuados polieteroles a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Se pueden emplear también mezclas de tales polieteroles.
- 10 Como dioles son adecuados por ejemplo etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,2-diol, butan-1,3-diol, butan-1,4-diol, butan-2,3-diol, pentan-1,2-diol, pentan-1,3-diol, pentan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, pentan-2,3-diol, pentan-2,4-diol, hexan-1,2-diol, hexan-1,3-diol, hexan-1,4-diol, hexan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-2,5-diol, heptan-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-
- 15 ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis (hidroximetil) ciclohexano, 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, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ o polipropilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, en la que n es un número entero y $n \geq 4$, polietilenpolipropilenglicoles, pudiendo ser la secuencia de las unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno por bloques o estadística, politetrametilenglicoles, preferentemente hasta un peso molecular de hasta 5000 g/mol, poli-1,3-propanodiones, preferentemente con un peso molecular de hasta 5000 g/mol, policaprolactonas o mezclas de dos o más representantes de los compuestos anteriores. Por ejemplo, se pueden emplear de uno a seis, preferentemente de uno a cuatro, de forma particularmente preferente de uno a tres, de forma muy particularmente preferente uno a dos y en particular un diol. A este respecto, uno o incluso ambos grupos hidroxilo en los dioles que se han mencionado anteriormente se pueden sustituir por grupos SH. Son dioles que se emplean preferentemente etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,3- y 1,4-bis (hidroximetil) ciclohexano, así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y polietilenglicoles con un peso molecular medio entre 200 y 1000 g/mol.
- 20 Los polialcoholes dihidroxílicos pueden contener opcionalmente también otras funcionales tales como por ejemplo carbonilo, carboxi, alcocixarbonilo o sulfonilo, tal como por ejemplo ácido dimetilolpropiónico o ácido dimetilolbutírico así como sus ésteres de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, sin embargo, preferentemente los alcoholes no presentan ninguna funcionalidad adicional.
- 25 Son dioles preferentes etilenglicol, dietilenglicol y polietilenglicol con un peso molecular medio entre 200 y 1000 g/mol.
- 30 Como trioles o polialcoholes de mayor funcionalidad son adecuados por ejemplo glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, bis (trimetilolpropano), trimetilolbutano, trimetilolpentano, 1,2,3-,butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, tris (hidroximetil) amina, tris (hidroximetil) amina, tris (hidroxipropil) amina, pentaeritritol, diglicerina, triglicerina o productos de condensación superiores de la glicerina, di (trimetilolpropano), di (pentaeritritol), tris (hidroximetil) isocianurato, tris (hidroximetil) isocianurato, (THEIC), tris (hidroxipropil) isocianurato y N-[1,3-bis (hidroximetil)-2,5-dioxo-4-imidazolidinil]-N,N'-bis (hidroximetil) urea.
- 35 Son trioles preferentes trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina, diglicerina y triglicerina así como sus polieteroles a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Además, son adecuados también 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, isomalt o inositol.
- 40 Además, son adecuados polieteroles trifuncionales o de mayor funcionalidad a base de alcoholes trifuncionales o de mayor funcionalidad que se obtienen mediante reacción con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno o mezclas de tales productos de reacción.
- 45 Es posible también emplear mezclas de polialcoholes al menos trifuncionales. Por ejemplo, se puede emplear de uno a seis, preferentemente de uno a cuatro, de forma particularmente preferente de uno a tres, de forma muy particularmente preferente uno a dos y en particular al menos un alcohol trifuncional.
- 50 A este respecto, se prefieren etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicol con un peso molecular medio entre 200 y 1000 g/mol, glicerina, diglicerina, triglicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, di (trimetilolpropano), 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol o ácido glucárico así como sus polieteroles a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno o una mezcla de los mismos como componente B.
- 55

Son particularmente preferentes dietilenglicol o polietilenglicol con un peso molecular medio entre 200 y 1000 g/mol, trimetilolpropano, glicerina o diglicerina, triglicerina, así como sus polieteroles a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno o una mezcla de los mismos.

Componente C

- 5 Adicionalmente al ácido cítrico se pueden introducir mediante condensación otros poli (ácidos carboxílicos), en particular di (ácidos carboxílicos) saturados, debiendo ascender la proporción de poli (ácidos carboxílicos) adicionales como máximo al 30 % en moles con respecto a la cantidad empleada de ácido cítrico. Preferentemente, los poli (ácidos carboxílicos) del componente C no contienen ningún grupo sulfonato.

- 10 Como di (ácidos carboxílicos) saturados son adecuados por ejemplo di (ácidos carboxílicos) alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecano- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecano- 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. Los di (ácidos carboxílicos) saturados mencionados también pueden estar 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} , como por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, 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 forma particularmente preferente fenilo.

- 25 Como representantes ilustrativos de di (ácidos carboxílicos) 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 y ácido octadecenilsuccínico. Los di (ácidos carboxílicos) se pueden emplear o bien como tales o bien en forma de derivados.

- 30 Por derivados se entienden preferentemente los correspondientes anhídridos en forma monomérica o incluso polimérica, mono- o dialquilesteres, preferentemente mono- o di-alquil- C_1 - C_4 -ésteres, de forma particularmente preferente mono- o dimetilesteres o los correspondientes mono- o dietilesteres así como ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con diferentes componentes de alquilo C_1 - C_4 , de forma particularmente preferente metilesteres mixtos.

- 35 Entre estos se prefieren los anhídridos y los mono- o di-alquilesteres, se prefieren en particular los anhídridos y los mono- o di-alquil- C_1 - C_4 -ésteres y son muy particularmente preferentes los anhídridos.

En el marco del presente documento, alquilo C_1 - C_4 se refiere a metilo, etilo, *iso*-propilo, n-propilo, n-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, preferentemente metilo, etilo y n-butilo, de forma particularmente preferente metilo y etilo y de forma muy particularmente preferente metilo.

- 40 De forma particularmente preferente se emplea ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, anhídrido de ácido octadecenilsuccínico, ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos (ácidos hexahidroftálicos como compuestos cis o trans o sus mezclas).

Otros ácidos dicarboxílicos preferentes son ácido glucárico y ácido tartárico.

- 45 La cantidad de ácido dicarboxílico asciende a no más del 30 % en moles con respecto a la cantidad empleada de ácido cítrico, preferentemente a no más del 20 %, como de forma muy particularmente preferente a no más del 15 %.

Componente D

- 50 Como componente D son adecuados ácidos alquil- o alquenoilcarboxílicos, tales como por ejemplo ácidos carboxílicos de cadena larga, lineales o ramificados con 6 a 30 átomos de C, preferentemente 8 a 22 átomos de C, en particular 10 a 18 átomos de C en el resto alquilo o alquenoilo, tales como ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido hexadecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico o sus sales de Li, Na, K, Cs, Ca o de amonio. Se pueden emplear también mezclas. Se usan preferentemente ácido oleico, ácido palmítico, ácido linoleico, ácido esteárico, ácido láurico y ácido ricinoleico.

- 55 Los ácidos alquil- o alquenoilcarboxílicos se pueden emplear también en forma de sus ésteres de alquilo de ácido carboxílicos. Preferentemente se usan los ésteres de metilo.

Como alcoholes de cadena larga son adecuados por ejemplo alcoholes lineales o ramificados con 6 a 30 átomos de C, preferentemente 8 a 22 átomos de C, en particular 10 a 18 átomos de C en el resto alquilo lineal o ramificado tal como octan-1-ol, decan-1-ol, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, eicosanol, alcohol behenílico, 9-hexadecen-1-ol y 9-octadecen-1-ol.

- 5 Preferentemente se emplean alcohol laurílico y alcohol estearílico.

Como representantes ilustrativos de alquil- o alquenilaminas cabe mencionar:

alquilaminas lineales o ramificadas con 6 a 30 átomos de C, preferentemente 8 a 22 átomos de C, en particular 10 a 18 átomos de C en el resto alquilo lineal o ramificado, tal como hexilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina y sus mezclas.

- 10 Como isocianatos de cadena larga se consideran isocianatos lineales o ramificados con 6 a 30 átomos de C, preferentemente 8 a 22 átomos de C, en particular 10 a 18 átomos de C en el resto de alquilo lineal o ramificado, tal como octilo isocianato, dodecil isocianato, estearil isocianato y sus mezclas.

La relación molar de (componente A + componente B) a componente D asciende preferentemente a desde 10 : 0,1 hasta 0,5 : 0,1, de forma particularmente preferente de 5 : 0,1 a 1 : 0,1.

- 15 Otro objeto de la presente invención son poliésteres ramificados hidrofobizados tal como se ha descrito anteriormente y el procedimiento para su preparación.

Procedimiento para la preparación

El procedimiento para la preparación de los poliésteres ramificados a base de ácido cítrico se puede llevar a cabo en sustancia o en presencia de un disolvente orgánico. Como disolventes son adecuados por ejemplo hidrocarburos tales como parafinas o compuestos aromáticos. Son parafinas particularmente adecuadas n-heptano y ciclohexano. Son compuestos aromáticos particularmente adecuados tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además, son adecuados muy en particular como disolventes en ausencia de catalizadores ácidos éteres tales como por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano y cetonas tales como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutilcetona.

- 25 La cantidad de disolvente añadido asciende al menos al 0,1 % en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida que se van a hacer reaccionar empleados, preferentemente al menos al 1 % en peso y de forma particularmente preferente al menos al 10 % en peso. Se pueden emplear también excesos de disolvente, con respecto a la masa de los materiales de partida que se van a hacer reaccionar empleados, como por ejemplo de 1,01 a 10 veces.

- 30 Preferentemente, la reacción se lleva a cabo sin adición de disolvente.

Para la realización del procedimiento se puede trabajar en presencia de un agente de extracción de agua como aditivo que se añade al comienzo de la reacción. Son adecuados, por ejemplo, tamices moleculares, en particular tamiz molecular 4Å, MgSO_4 y Na_2SO_4 . También se puede añadir durante la reacción más agente que extraiga agua o se puede sustituir agentes que extraen agua por agentes que extraen agua fresca. También se puede destilar el agua o alcohol formados durante la reacción y emplear por ejemplo un separador de agua en el que se retira el agua con ayuda de un agente de arrastre.

- 35 Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de catalizadores. Pero el procedimiento se puede llevar a cabo también en presencia de al menos un catalizador. Como catalizadores preferentes se pueden emplear catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos ácidos o mezclas de varios catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos ácidos.

En el marco del presente documento, se consideran catalizadores ácidos los ácidos de Lewis, es decir, aquellos compuestos de acuerdo con Römpps Chemie-Lexikon, entrada "término ácido-base", que pueden recoger un par de electrones de la capa de valencia de uno de sus átomos.

- 45 Como catalizadores inorgánicos ácidos cabe mencionar por ejemplo ácido sulfúrico, sulfatos e hidrógenosulfatos, tales como hidrogenosulfato de sodio, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosfórico, sulfato de aluminio hidrato, alumbre, gel de sílice ácido ($\text{pH} \leq 6$, en particular ≤ 5) y óxido de aluminio ácido. Además, se pueden emplear por ejemplo compuestos de aluminio de fórmula general $\text{Al}(\text{OR}^1)_3$ y titanatos de fórmula general $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ como catalizadores inorgánicos ácidos, en la que los restos R^1 en cada caso pueden ser iguales o distintos y están seleccionados independientemente entre sí de restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, como 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 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Preferentemente, los restos R^1 en $Al(OR^1)_3$ o $Ti(OR^1)_4$ en cada caso son iguales y están seleccionados de n-butilo, isopropilo, 2-etihexilo, n-octilo, decilo o dodecilo.

Preferentemente, se emplea tetrabutolato de titanio (IV).

- 5 Los catalizadores organometálicos ácidos preferentes están seleccionados por ejemplo de óxidos de dialquilestaño $(R^1)_2SnO$ o diésteres de dialquilestaño $(R^1)_2Sn(OR^2)_2$, en la que R^1 es como se ha definido anteriormente y puede ser igual o distinto.

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

- 10 Son ejemplos de catalizadores de órganoestaño n-octanoato de estaño (II), hexanoato de 2-etilo 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 orgánicos de antimonio, bismuto o aluminio.

Son representantes particularmente preferentes de catalizadores organometálicos ácidos óxido de dibutilestaño, óxido de difenilestaño y dilaurato de dibutilestaño.

- 15 Son catalizadores orgánicos ácidos preferentes los compuestos orgánicos ácidos con, por ejemplo, grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Son particularmente preferentes ácidos sulfónicos tales como, por ejemplo, ácido para-toluenosulfónico. Se pueden emplear también intercambiadores 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.

- 20 Se pueden emplear también combinaciones de dos o varios de los catalizadores que se han mencionado anteriormente. También es posible emplear tales catalizadores orgánicos u organometálicos o incluso inorgánicos que están presentes en forma de moléculas discretas, en forma inmovilizada, por ejemplo, en gel de sílice o en zeolitas.

- 25 Si se desea emplear catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos ácidos, entonces se emplea preferentemente de 1 a 10 000 ppm en peso de catalizador, de forma particularmente preferente de 2 a 5000 ppm en peso con respecto a la masa total de los compuestos que contienen grupos hidroxilo y carboxilo.

Si se desea utilizar catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos ácidos, entonces el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas de 60 a 140 °C. Preferentemente, se trabaja a temperaturas de 80 a 140, de forma particularmente preferente de 100 a 130 °C.

- 30 También es posible emplear como catalizadores enzimas, aunque su empleo es menos preferente.

Las enzimas que se pueden emplear para ello están seleccionadas por ejemplo de hidrolasas (E.C. 3.-.-.-), y entre las mismas en particular de las esterasas (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, esterasas o proteasas y de forma particularmente preferente esterasas (E.C. 3.1.-.-). Se prefiere muy en particular

35 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 prefiere lipasa de *Candida antarctica* B o de *Burkholderia* sp.

El contenido de enzimas en el medio de reacción se encuentra por norma general en un intervalo de aproximadamente del 0,1 al 10 % en peso con respecto a la suma de los componentes empleados.

- 40 Si se desea emplear como catalizadores enzimas, entonces se lleva a cabo el procedimiento a temperaturas de 20 y hasta 120 °C, preferentemente de 20 a 100 °C y de forma particularmente preferente no más de 20-80 °C.

El procedimiento se lleva a cabo preferentemente en atmósfera de gas inerte, es decir, en un gas inerte en condiciones de reacción, por ejemplo, con dióxido de carbono, gases de combustión, nitrógeno o gases nobles, entre los que cabe mencionar en particular argón.

- 45 El procedimiento se lleva a cabo a temperaturas de 60 a 140 °C. Preferentemente, se trabaja a temperaturas de 80 a 140, de forma particularmente preferente de 100 a 130 °C.

Las condiciones de presión del procedimiento por norma general no son críticas. Se puede trabajar a una presión claramente reducida, por ejemplo, de 10 a 500 mbar. El procedimiento se puede llevar a cabo también a presiones por encima de 500 mbar. Preferentemente, por motivos de simplicidad, la reacción es a presión atmosférica; pero es posible también una realización a presión ligeramente aumentada, por ejemplo, hasta 1200 mbar. Se puede trabajar también a presión claramente aumentada, por ejemplo, a presiones de hasta 10 bar. Preferentemente, la reacción es a presión reducida o atmosférica, de forma particularmente preferente a presión atmosférica.

- 50

La duración de la reacción del procedimiento asciende habitualmente a de 10 minutos a 5 días, preferentemente de 30 minutos a 48 horas y de forma particularmente preferente de 1 a 12 horas.

Después de finalizar la reacción, los polímeros ramificados altamente funcionales se pueden aislar fácilmente, por ejemplo, mediante filtración del catalizador y dado el caso retirada del disolvente, llevándose a cabo la retirada del disolvente habitualmente a presión reducida. Otros procedimientos de tratamiento bastante adecuados son precipitación del polímero después de la adición de agua y posterior lavado y secado.

En caso necesario, la mezcla de reacción se puede someter a una decoloración, por ejemplo, mediante tratamiento con carbón activado u óxidos de metal tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de circonio, óxido de boro o mezclas de los mismos, en cantidades de, por ejemplo, del 0,1-50 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 25 % en peso, de forma particularmente preferente del 1 %-10 % en peso a temperaturas de, por ejemplo, de 10 a 140 °C, preferentemente de 20 a 130 °C y de forma particularmente preferente de 30 a 120 °C.

Esto se puede realizar mediante adición del agente decolorante en forma de polvo o granulado a la mezcla de reacción y posterior filtración o haciendo pasar la mezcla de reacción sobre un granulado del agente decolorante en forma de cuerpos conformados adecuados discrecionales.

La decoloración de la mezcla de reacción se puede realizar en un punto discrecional del procedimiento de tratamiento, por ejemplo, en el nivel de la mezcla de reacción en bruto o después del prelavado realizado dado el caso, neutralización, lavado o retirada de disolvente.

La mezcla de reacción se puede someter además a un prelavado y/o una neutralización y/o un lavado posterior, con preferencia únicamente a una neutralización. También se puede cambiar en el orden dado el caso la neutralización y el prelavado.

De la fase acuosa del lavado y/o neutralización se pueden recuperar, al menos en parte, y emplear de nuevo los productos valiosos contenidos mediante acidificación y extracción con un disolvente.

En cuanto a la técnica del procedimiento, se puede emplear para un lavado o neutralización en el procedimiento todos los procedimientos y aparatos en sí conocidos de extracción y lavado, por ejemplo, los que están descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, capítulo: Liquid - Liquid Extraction - Apparatus. Por ejemplo, esto pueden ser extracciones de uno o varios pasos, preferentemente de un paso así como los procedimientos en forma de trabajo en el mismo sentido o a contracorriente, preferentemente forma de trabajo a contracorriente.

Sin embargo, en una realización preferente se puede prescindir de un lavado, neutralización y decoloración.

Los poliésteres ramificados presentan pesos moleculares M_n de 400 a 5000 g/mol, preferentemente de 400 a 3000 g/mol, de forma particularmente preferente de 500 a 2500 g/mol y pesos moleculares M_w de 500 a 50 000 g/mol, preferentemente de 700 a 25 000 g/mol, de forma particularmente preferente de 700 a 15 000.

Los pesos moleculares de los poliésteres ramificados se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) (eluyente: THF; patrón: PMMA, detector: detector de índice de refracción).

Los poliésteres ramificados presentan índices de acidez de 60 a 600 mg KOH/g de polímero, preferentemente de 80 a 500 mg KOH/g de polímero y de forma particularmente preferente de 100 a 450 mg de KOH/g de polímero. Los índices de acidez se determinaron de acuerdo con la normativa DIN 53402.

Los poliésteres ramificados presentan temperaturas de transición vítrea en un intervalo de -50 a +50 °C, preferentemente de -40 a +40 °C y de forma más particularmente preferente de -30 a +40 °C. La determinación de la temperatura de transición vítrea se realiza mediante DSC (calorimetría de barrido diferencial) con una velocidad de calentamiento de 20 K/min.

Formulaciones de limpiador

Otra forma de realización de la invención se da por mezclas de los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención. Tales mezclas contienen, aparte de los poliésteres ramificados de la invención, otros constituyentes tales como disolventes o tensioactivos.

En el caso de estas mezclas, se trata preferentemente de agentes de limpieza, detergentes o agentes de lavado o mezclas para el tratamiento de agua. Los poliésteres ramificados de la invención se pueden incorporar según procedimientos conocidos por el experto en la materia directamente a las formulaciones (mezclas) en sus distintas formas de presentación. En este caso, cabe mencionar formulaciones sólidas tales como polvos, pastillas y formulaciones líquidas.

Por tanto, otro objeto de la invención es el uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención o sus mezclas en detergentes, agentes de limpieza o agentes de lavado, en particular en detergentes lavavajillas.

De forma particularmente ventajosa, se pueden emplear en agentes para lavado a máquina de la vajilla. Se caracterizan a este respecto sobre todo por su efecto inhibidor de deposiciones con respecto a deposiciones tanto inorgánicas como orgánicas. En particular, inhiben las deposiciones de carbonato de calcio y magnesio y fosfatos y fosfonatos de calcio y magnesio. Además, evitan deposiciones que proceden de los constituyentes de la suciedad del baño de lavado, tales como deposiciones de grasa, proteína y almidón.

Las formulaciones de limpieza a máquina de acuerdo con la invención se pueden facilitar en forma líquida o sólida, mono- o multifásica, como pastillas o en forma de otras unidades de dosificación, de forma envasada o no envasada.

Los poliésteres ramificados se pueden emplear tanto en sistemas de productos de varios componentes (empleo por separado de limpiador, agente de aclarado y sal de regeneración) como en los detergentes lavavajillas en los que están combinadas las funciones de limpiador, agente de aclarado y sal de regeneración en un producto (productos 3 en 1, productos 6 en 1, productos 9 en 1 o productos todo en uno).

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

- a) del 1 al 20 % en peso de al menos un polímero de acuerdo con la invención,
- b) del 0 al 50 % en peso de complejantes,
- c) del 0 al 70 % en peso de fosfatos,
- d) del 0 al 60 % en peso de otros adyuvantes y coadyuvantes,
- e) del 0,1 al 20 % en peso de tensioactivos no iónicos,
- f) del 0,1 al 30 % en peso de agentes de blanqueo y, dado el caso, activadores de blanqueo,
- g) del 0 al 8 % en peso de enzimas,
- h) del 0 al 50 % en peso de uno o varios aditivos adicionales tales como tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, catalizadores de blanqueo, portadores de álcali, dispersantes poliméricos, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, cargas, disgregantes de comprimidos, disolventes orgánicos, coadyuvantes de formación de comprimidos, agentes de disgregación, espesantes, mediadores de solubilidad y agua,

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

Como componente b), las formulaciones de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios complejantes. Los complejantes preferentes están seleccionados del grupo compuesto por ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético y ácido metilglicindiacético, ácido diacético de ácido glutámico, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiaminodisuccínico, ácido diacético de ácido aspártico así como sus sales. Son complejantes b) particularmente preferentes ácido metilglicinodiacético y sus sales.

Como componente c), el agente de limpieza de acuerdo con la invención puede contener fosfatos. Si el agente de limpieza contiene fosfatos, contiene los mismos en general en cantidades del 1 al 70 % en peso, preferentemente del 5 al 60 % en peso, de forma particularmente preferente del 20 al 55 % en peso.

Entre los múltiples fosfatos disponibles en el mercado, los fosfatos de metal alcalino, con particular preferencia de trifosfato de pentasodio o de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o de potasio) tienen la mayor importancia en la industria de los agentes de lavado y de limpieza.

Son adecuados como fosfatos para agentes para la limpieza de la vajilla en particular los fosfatos de metal alcalino y los fosfatos de metal alcalino poliméricos que pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio o potasio alcalinas, neutras o ácidas. Son ejemplos de tales fosfatos fosfato trisódico, difosfato tetrasódico, dihidrogenodifosfato disódico, tripolifosfato pentasódico, denominado hexametafosfato sódico, fosfato trisódico oligomérico con un grado de oligomerización de 5 a 1000, preferentemente de 5 a 50, y las correspondientes sales de potasio o mezclas de hexametafosfato sódico y las correspondientes sales de potasio, o mezclas de las sales de sodio y potasio. En particular se prefieren las sales de tripolifosfato. Las mismas se emplean en cantidades del 30 al 65 % en peso, preferentemente del 35 al 60 % en peso, expresado como sustancia activa anhidra y con respecto a toda la formulación de limpieza.

Como componente d), el agente de limpieza de acuerdo con la invención puede contener adyuvantes y coadyuvantes. Los adyuvantes y coadyuvantes son sustancias solubles en agua o insolubles en agua, cuya función principal consiste en la unión de iones calcio y magnesio.

Esto puede ser ácidos carboxílicos de bajo peso molecular así como sus sales tales como citratos de metal alcalino, en particular citrato trisódico anhidro o citrato trisódico dihidrato, succinatos de metal alcalino, malonatos de metal alcalino, sulfonatos de ácido graso, oxidisuccinato, disuccinatos de alquilo o alquenilo, ácidos glucónicos, oxadiacetatos, carboximetiloxisuccinatos, monosuccinato de tartrato, disuccinato de tartrato, monoacetato de tartrato, diacetato de tartrato y ácido α -hidroxipropiónico.

Otra clase de sustancias con propiedades de coadyuvante que pueden estar contenidas en los agentes de limpieza de acuerdo con la invención los representan los fosfonatos. A este respecto, se trata en particular de fosfonatos de hidroxialcano o aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano, el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP) es de particular importancia como coadyuvante. Se emplea preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal disódica de forma neutra y la sal tetrasódica, de forma alcalina (pH 9). Como fosfonatos de aminoalcano se consideran preferentemente tetrametilenfosfonato de etilendiamina (EDTMP), pentametilenfosfonato de dietilentriamina (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se emplean preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de forma neutra, por ejemplo, como sal hexasódica del EDTMP o como sal hepta- y octa-sódica del DTPMP. Como adyuvantes se usa a este respecto de la clase de los fosfonatos preferentemente HEDP. Además, los fosfonatos de aminoalcano poseen una capacidad excelente de unión de metales pesados. Por consiguiente, en particular cuando los agentes contienen también blanqueador, puede ser preferente emplear fosfonatos de aminoalcano, en particular DTPMP, o usar mezclas de los fosfonatos mencionados.

Otra clase de sustancias en el sistema de adyuvantes son los silicatos. Pueden estar contenidos filosilicatos cristalinos con la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, en la que son valores particularmente preferentes para x 2,3 o 4 e y es un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Además se pueden emplear silicatos de sodio amorfos con una relación de $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ de 1 a 3,5, preferentemente de 1,6 a 3 y en particular de 2 a 2,8.

Además, se emplean carbonatos e hidrogenocarbonatos, de los cuales se prefieren las sales de metal alcalino, en particular las sales de sodio. Son cantidades preferentes del 5 al 50 % en peso, de forma particularmente preferente del 10 al 40 % en peso y en especial del 15 al 30 % en peso.

Como componente e), las formulaciones de limpieza de acuerdo con la invención contienen tensioactivos no iónicos de débil o poca formación de espuma. Estos están contenidos en general en proporciones del 0,1 a 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 %, de forma particularmente preferente del 0,25 al 10 % en peso.

Los tensioactivos no iónicos adecuados comprenden los tensioactivos de la fórmula general (III)



en la que R^{18} es un resto alquilo lineal o ramificado con 8 a 22 átomos de C, R^{17} y R^{19} son independientemente entre sí hidrógeno o un resto alquilo lineal o ramificado con 1-10 átomos de C o H, siendo R^{17} preferentemente metilo, p y m son independientemente entre sí 0 a 300. Preferentemente, $p = 1 - 100$ y $m = 0 - 30$.

Los tensioactivos de fórmula (III) pueden ser tanto copolímeros estadísticos como copolímeros de bloques, preferentemente son copolímeros de bloques.

Además, se pueden emplear copolímeros de dibloque y multibloque, estructurados a partir de óxido de etileno y óxido de propileno, que están disponibles en el mercado por ejemplo con la denominación Pluronic® (empresa BASF SE) o Tetronic® (empresa BASF Corporation). Además, se pueden usar productos de reacción de ésteres de sorbitano con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Asimismo, son adecuados óxidos de amina o alquil glucósidos. El documento EP-A 851 023 así como el documento DE-A 198 19 187 proporcionan una compilación de tensioactivos no iónicos adecuados.

Pueden estar contenidas también mezclas de varios tensioactivos no iónicos distintos.

Las formulaciones pueden contener además tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, preferentemente mezclados con tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos aniónicos y zwitteriónicos adecuados están mencionados asimismo en el documento EP-A 851 023 así como en el documento DE-A 198 19 187.

Como componente f), las formulaciones de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener agentes de blanqueo y, dado el caso, activadores de blanqueo.

Los agentes de blanqueo se clasifican en agentes de blanqueo de oxígeno y agentes de blanqueo que contienen cloro. Se usan como agentes de blanqueo de oxígeno los perboratos de metal alcalino y sus hidratos así como percarbonatos de metal alcalino. En este sentido, son agentes de blanqueo preferentes perborato sódico en forma de mono- o tetrahidrato, percarbonato de sodio o los hidratos de percarbonato de sodio.

Se pueden emplear asimismo como agentes de blanqueo de oxígeno persulfatos y peróxido de hidrógeno.

Los agentes de blanqueo de oxígeno típicos son también perácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido perbenzoico, ácido peroxi-alfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxycaproico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico o ácido 2-decilodiperoxibutano-1,4-diólico.

Además se pueden usar también los siguientes agentes de blanqueo de oxígeno en la formulación de limpiador:

peroxiácidos catiónicos que están descritos en las solicitudes de patente US 5.422.028, US 5.294.362 así como US 5.292.447 y los peroxiácidos de sulfonilo que están descritos en la solicitud de patente US 5.039.447.

Los agentes de blanqueo de oxígeno se emplean en cantidades de, en general, del 0,5 al 30 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso, de forma particularmente preferente del 3 a 15 % en peso, con respecto a toda la formulación de limpiador.

Se pueden usar asimismo agentes de blanqueo que contienen cloro así como la combinación de agente de blanqueo que contiene cloro con agentes de blanqueo que contienen peróxido. Son agentes de blanqueo que contienen cloro conocidos, por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoína, N-clorosulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N, N'-diclorobenzoilurea, p-toluenosulfon-dicloroamida o tricloroetilamina. Son agentes de blanqueo que contienen cloro preferentes hipoclorito sódico, hipoclorito cálcico, hipoclorito potásico, hipoclorito de magnesio, dicloroisocianurato de potasio o dicloroisocianurato de sodio.

Los agentes de blanqueo que contienen cloro se emplean en cantidades de, en general, del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,3 al 8 % en peso, con respecto a toda la formulación de limpiador.

Además, se pueden añadir en menores cantidades estabilizantes de agente de blanqueo tales como, por ejemplo, fosfonatos, boratos, metaboratos, metasilicatos o sales de magnesio.

Los activadores de blanqueo son compuestos que dan en condiciones de perhidrólisis ácidos peroxicarboxílicos alifáticos con, preferentemente, 1 a 10 átomos de carbono, en particular 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico sustituido. Son adecuados compuestos que contienen uno o varios grupos N- u O-acilo y/o dado el caso grupos benzoilo sustituidos, por ejemplo, sustancias de la clase de los anhídridos, ésteres, imidas, imidazoles acilados u oximas. Son ejemplos tetraacetiltilendiamina (TAED), tetraacetilmetilendiamina (TAMD), tetraacetilglicolurilo (TAGU), tetraacetilhexilendiamina (TAHD), N-acilimidas, tales como, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, tales como, por ejemplo, sulfonatos de n-nonanoil o isononanoiloxibenceno (n- o iso- NOBS), pentaacetilglucosa (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT) o anhídrido diácido isatoico (ISA). Son adecuados asimismo como activadores de blanqueo nitriloquat tales como, por ejemplo, sales de N-metil-morfolinio-acetonitrilo (sales de MMA) o sales de trimetilamonio acetnitrilo (sales de TMAQ).

Preferentemente, son adecuados activadores de blanqueo del grupo compuesto por alquilendiaminas poliaciladas, de forma particularmente preferente TAED, N-acilimidas, de forma particularmente preferente NOSI, fenolsulfonatos acilados, de forma particularmente preferente n- o iso-NOBS, MMA y TMAQ.

Los activadores de blanqueo se emplean en cantidades de, en general, el 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 9 % en peso, de forma particularmente preferente del 1,5 al 8 % en peso, con respecto a toda la formulación de limpiador.

Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar se pueden incorporar también los denominados catalizadores de blanqueo en las partículas de agente de aclarado. 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 manganeso-, hierro-, cobalto-, rutenio- o molibdeno-saleno o complejos de carbonilo. Se pueden usar también complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípede que contienen nitrógeno así como complejos de cobalto-, hierro-, cobre- y rutenio-amina se pueden usar como catalizadores de blanqueo.

Como componente g), las formulaciones de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener enzimas. Se pueden añadir al agente de limpieza entre el 0 y el 8 % en peso de enzimas, con respecto a toda la preparación para aumentar el rendimiento de los agentes de limpieza o para garantizar el rendimiento de limpieza en condiciones menos rigurosas con la misma calidad. A las enzimas usadas con mayor frecuencia pertenecen las lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. Además, se pueden emplear por ejemplo también esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidases.

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener, además, como componente i) otros aditivos tales como tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, catalizadores de blanqueo, soportes de álcali como inhibidores de la corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, cargas, disgregantes de comprimidos como disolventes orgánicos y agua.

Además, los agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener del 0 al 50 % en peso de uno o varios aditivos adicionales tales como soportes de álcali, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, cargas, disolventes orgánicos, coadyuvantes de formación de comprimidos, agentes de disgregación, mediadores de solubilidad y agua.

Como otros constituyentes de la formulación de limpiador pueden estar presentes soportes de álcali. Aparte de los carbonatos carbonatos de amonio o de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de amonio o de metal alcalino y

sesquicarbonatos de amonio o metal alcalino ya mencionados en las sustancias adyuvantes, se pueden emplear como soportes de álcali también hidróxidos de amonio o de metal alcalino, silicatos de amonio o de metal alcalino y metasilicatos de amonio o de metal alcalino así como mezclas de las sustancias que se han mencionado anteriormente.

- 5 Como inhibidores de la corrosión se pueden emplear agentes protectores de plata del grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bis-benzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de metales de transición.

10 Para evitar la corrosión vítrea que se hace notar por opacidades, iridiscencias, estrías y líneas sobre los cristales se emplean inhibidores de la corrosión vítrea. Los inhibidores de corrosión vítrea preferentes son del grupo de sales y complejos de magnesio-zinc y bismuto.

15 Se pueden emplear aceites de parafina y aceites de silicona opcionalmente como antiespumantes y para la protección de superficies de plástico y de metal. En general, los antiespumantes se emplean en proporciones del 0,001 % en peso al 5 % en peso. Además, se pueden añadir colorantes tales como, por ejemplo, azul patentado, conservantes tales como, por ejemplo, Kathon CG, perfumes y otras fragancias a la formulación de limpieza de acuerdo con la invención.

Una carga adecuada es, por ejemplo, sulfato de sodio.

Otro objeto de la invención es el uso de los poliésteres ramificados de acuerdo con la invención y sus mezclas como inhibidores de deposiciones en sistemas que conducen agua.

20 Los sistemas que conducen agua en los que se pueden usar los polímeros de acuerdo con la invención son procedimientos para el tratamiento de agua, en particular instalaciones desalinizadoras de agua marina y agua salobre, sistemas de agua de refrigeración y sistemas de agua de alimentación de caldera y aguas de procesamiento industrial. Las instalaciones desalinizadoras pueden ser de naturaleza térmica o basarse en procedimientos de membrana tales como osmosis inversa o electrodiálisis.

25 En general, se añaden los polímeros de acuerdo con la invención a los sistemas que conducen agua en cantidades de 0,1 mg/l a 100 mg/l. La dosificación óptima se rige según las necesidades de la respectiva aplicación o según las condiciones de funcionamiento del respectivo procedimiento. Así, en la desalinización térmica de agua marina se emplean los polímeros preferentemente en concentraciones de 0,5 mg/l a 10 mg/l. Las concentraciones de polímeros se aplican en hasta 100 mg/l en circuitos de refrigeración industriales o en sistemas de agua de alimentación de caldera. Con frecuencia se llevan a cabo análisis de agua para establecer la proporción de sales formadoras de depósitos y, por tanto, la dosificación óptima.

35 Se pueden añadir a los sistemas que conducen agua también formulaciones que pueden contener, aparte de los polímeros de acuerdo con la invención, en función de la exigencia, entre otros fosfonatos, polifosfatos, sales de cinc, sales de molibdato, inhibidores de la corrosión orgánicos tales como benzotriazol, toliltriazol, benzimidazol o alcoxilatos de etinilcarbonil, biosidas, complejantes y/o tensioactivos. Son ejemplos de fosfonatos ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y ácido etilendiaminatetra(metilenfosfónico) (EDTMP), que se usan en cada caso en forma de ácido en forma de sus sales de sodio.

40 La presente invención pone a disposición poliésteres ramificados que se pueden emplear para fines de limpieza y con el fin del tratamiento de agua y que, a pesar de esto, son biológicamente degradables. Estas sustancias de efecto poliméricas, que presentan una reducida toxicidad, se pueden preparar mediante un procedimiento técnicamente relativamente sencillo y económico y se pueden incorporar fácilmente en formulaciones para fines de limpieza en sus distintas formas de presentación.

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

Ejemplos

45 Preparación de los poliésteres de acuerdo con la invención

Notas generales:

Los pesos moleculares se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) (eluyente: THF; patrón: PMMA; detector: detector de índice de refracción).

Los índices de acidez (mg KOH/g de polímero) se determinaron de acuerdo con la norma DIN 53402.

50 Por TMP se entiende trimetilolpropano.

Por TMP x n OE se entiende trimetilolpropano alcoxlado con n moles de óxido de etileno, pudiendo ser n un valor medio (promedio en número).

Por PEG 200 se entiende un polietilenglicol con un peso molecular medio de 200 g/mol. Por poliglicerina 3 se entiende triglicerina.

Polímero 1: policondensado de ácido cítrico monohidrato/TMP 1,5:1,0

- 5 En un matraz redondo de 500 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente de recogida, se dispusieron 210,4 g (1,00 moles) de ácido cítrico monohidrato y 89,6 g (0,67 moles) de TMP, así como 0,1 g (400 ppm) de tetrabutilato de titanio (IV). Con exposición a gas de nitrógeno, la mezcla se calentó a 130 °C y se mantuvo con agitación durante 2 h a esta temperatura, separándose el agua de reacción y de cristalización que se liberaba a través del refrigerador descendente. A continuación, la reacción se terminó mediante enfriamiento a temperatura ambiente.
- 10 El producto se obtuvo en forma de una resina amarilla soluble en agua. Se determinaron los siguientes parámetros:

Índice de acidez = 345 mg KOH/g de polímero
 $M_n = 570$ g/mol, $M_w = 2580$ g/mol

Polímero 2: policondensado de ácido cítrico monohidrato/TMP 2,0:1,0

- 15 En un matraz redondo de 500 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente de recogida, se dispusieron 151,6 g (0,77 moles) de ácido cítrico monohidrato y 48,8 g (0,37 moles) de TMP, así como 0,06 g (300 ppm) de tetrabutilato de titanio (IV). Con exposición a gas de nitrógeno, la mezcla se calentó a 130 °C y se mantuvo con agitación durante 2 h a esta temperatura, separándose el agua de reacción y de cristalización que se liberaba a través del refrigerador descendente. A continuación, la reacción se terminó mediante enfriamiento a temperatura ambiente.
- 20 El producto se obtuvo en forma de una resina amarilla soluble en agua. Se determinaron los siguientes parámetros:

Índice de acidez = 398 mg KOH/g de polímero
 $M_n = 550$ g/mol, $M_w = 3990$ g/mol

- 25 Polímero 3: policondensado de ácido cítrico monohidrato/TMP/TMPx12,2 OE 1,7:0,5:0,5

- En un matraz redondo de 500 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente de recogida, se dispusieron 141,1 g (0,67 moles) de ácido cítrico monohidrato, 132,4 g (0,20 moles) de TMP x 12 OE y 26,5 g (0,20 mol) de TMP, así como 0,1 g (400 ppm) de tetrabutilato de titanio (IV). Con exposición a gas de nitrógeno, la mezcla se calentó a 130 °C y se mantuvo con agitación durante 2,5 h a esta temperatura, separándose el agua de reacción y de cristalización que se liberaba a través del refrigerador descendente. A continuación, la reacción se terminó mediante enfriamiento a temperatura ambiente.
- 30 El producto se obtuvo en forma de una resina amarilla soluble en agua. Se determinaron los siguientes parámetros:

- 35 Índice de acidez = 262 mg KOH/g de polímero
 $M_n = 1170$ g/mol, $M_w = 2260$ g/mol

Polímero 4: policondensado de ácido cítrico monohidrato/poliglicerina 3 – 3,0:1,0

- 40 En un matraz redondo de 500 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente de recogida, se dispusieron 217,4 g (1,03 moles) de ácido cítrico monohidrato y 82,4 g (0,34 moles) de poliglicerina 3 así como 0,015 g (50 ppm) de ácido sulfúrico. Con exposición a gas de nitrógeno, la mezcla se calentó a 130 °C y se mantuvo con agitación durante 4 h a esta temperatura, separándose el agua de reacción y de cristalización que se liberaba a través del refrigerador descendente. A continuación, la reacción se terminó mediante enfriamiento a temperatura ambiente.
- El producto se obtuvo en forma de una resina amarilla soluble en agua.

- 45 Se determinaron los siguientes parámetros:

Índice de acidez = 428 mg KOH/g de polímero
 $M_n = 1320$ g/mol, $M_w = 1600$ g/mol

Polímero 5: policondensado de ácido cítrico monohidrato/poliglicerina 3/TMP 4,0:1,0:1,0

- 50 En un matraz redondo de 500 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente de recogida, se dispusieron 207,5 g (1,00 moles) de ácido cítrico monohidrato 59,3 g (0,25 mol) de poliglicerina 3 y 33,1 g (0,25 moles) de TMP, así como 0,1 g (400 ppm) de tetrabutilato de titanio (IV). Con exposición a gas de nitrógeno, la mezcla se calentó a 130 °C y se mantuvo con agitación durante 3,5 h a esta temperatura, separándose el agua de reacción y de cristalización que se liberaba a través del refrigerador descendente. A continuación, la reacción se terminó mediante enfriamiento a temperatura ambiente.

ambiente.

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

Se determinaron los siguientes parámetros:

- 5 Índice de acidez = 378 mg KOH/g de polímero
 $M_n = 520 \text{ g/mol}$, $M_w = 700 \text{ g/mol}$

Polímero 6: policondensado de ácido cítrico monohidrato/dietilenglicol/TMP 1,7:0,5:0,5 (sin catalizador)

- 10 En un matraz redondo de 500 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente de recogida, se dispusieron 224,5 g (1,07 moles) de ácido cítrico monohidrato, 33,3 g (0,31 moles) de dietilenglicol y 42,2 g (0,31 moles) de TMP. Con exposición a gas de nitrógeno, la mezcla se calentó a 130 °C y se mantuvo con agitación durante 2,0 h a esta temperatura, separándose el agua de reacción y de cristalización que se liberaba a través del refrigerador descendente. A continuación, la reacción se terminó mediante enfriamiento a temperatura ambiente.

El producto se obtuvo en forma de una resina de color amarillo oscuro soluble en agua.

Se determinaron los siguientes parámetros:

- 15 Índice de acidez = 412 mg KOH/g de polímero
 $M_n = 1300 \text{ g/mol}$, $M_w = 3500 \text{ g/mol}$

Polímero 7: policondensado de ácido cítrico monohidrato/TMP/PEG 200 1,7:0,5:0,5 (sin catalizador)

- 20 En un matraz redondo de 1000 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente de recogida, se dispusieron 204,4 g (0,97 moles) de ácido cítrico monohidrato, 57,2 g (0,29 mol) de PEG 200 y 38,4 g (0,29 moles) de TMP. Con exposición a gas de nitrógeno, la mezcla se calentó a 130 °C y se mantuvo con agitación durante 8 h a esta temperatura, separándose el agua de reacción y de cristalización que se liberaba a través del refrigerador descendente. A continuación, la reacción se terminó mediante enfriamiento a temperatura ambiente.

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

- 25 Se determinaron los siguientes parámetros:

Índice de acidez = 347 mg KOH/g de polímero
 $M_n = 890 \text{ g/mol}$, $M_w = 2700 \text{ g/mol}$

Polímero 8: policondensado de ácido cítrico monohidrato/TMP/ácido oleico 1,5:1,0:0,2 (sin catalizador)

- 30 En un matraz redondo de 1000 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente de recogida, se dispusieron 186,9 g (0,88 moles) de ácido cítrico monohidrato, 79,6 g (0,593 moles) de trimetilolpropano y 33,5 g de ácido oleico (0,119 moles). Con exposición a gas de nitrógeno, la mezcla se calentó a 130 °C y se mantuvo con agitación durante 2 h a esta temperatura, separándose el agua de reacción y de cristalización que se liberaba a través del refrigerador descendente. A continuación, la reacción se terminó mediante enfriamiento a temperatura ambiente.

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

Se determinaron los siguientes parámetros:

Índice de acidez = 321 mg KOH/g de polímero
 $M_n = 1400 \text{ g/mol}$, $M_w = 2800 \text{ g/mol}$

Polímero 9: policondensado de ácido cítrico monohidrato/TMP/ácido oleico 1,5:0,5:0,1 (sin catalizador)

- 40 En un matraz redondo de 1000 ml, equipado con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de gas y refrigerador descendente con recipiente de recogida, se dispusieron 186,9 g (0,88 moles) de ácido cítrico monohidrato, 79,6 g (0,593 moles) de trimetilolpropano y 16,75 g de ácido oleico (0,06 moles). Con exposición a gas de nitrógeno, la mezcla se calentó a 130 °C y se mantuvo con agitación durante 2 h a esta temperatura, separándose el agua de reacción y de cristalización que se liberaba a través del refrigerador descendente. A continuación, la reacción se terminó mediante enfriamiento a temperatura ambiente.

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

Se determinaron los siguientes parámetros:

Índice de acidez = 314 mg KOH/g de polímero
 $M_n = 1700 \text{ g/mol}$, $M_w = 3000 \text{ g/mol}$

50 Ensayo de inhibición de carbonato de calcio

Se agitó una solución de NaHCO_3 , Mg_2SO_4 , CaCl_2 y polímero durante 2 h a 70 °C en un baño de agua. Después de la filtración de la solución aún caliente a través de un filtro Milex de 0,45 μm , se establece el contenido de Ca del filtrado mediante complejometría o mediante un electrodo con selectividad de Ca^{2+} y se establece mediante comparación antes/después la inhibición de CaCO_3 en % (véase la Fórmula I).

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	5 mg/l
Temperatura	70 °C
Tiempo	2 horas
pH	8,0-8,5

$$\text{Inhibición de CaCO}_3 (\%) = \frac{\text{mg (Ca}^{2+}\text{) tras 24 h} - \text{mg (Ca}^{2+}\text{) valor ciego tras 24 h}}{\text{mg (Ca}^{2+}\text{) valor cero} - \text{mg (Ca}^{2+}\text{) valor ciego tras 24 h}} \times 100$$

Tabla 1

	Inhibición [%]
Ejemplo	
1	40,9
2	48,5
3	55,4
4	32,1
5	36,7
6	28,2
7	34,1
8	44,1
9	30,5

- 5 Los polímeros se ensayaron en las siguientes formulaciones sin fosfato PF1 y PF2, así como la formulación basada en fosfato P1.

Tabla 2

	PF 1	PF 2	P1
Proteasa	2,5	2,5	1
Amilasa	1,0	1,0	0,2
Tensioactivo no iónico	5,0	5	3
Polímero	10	10	6,5
Percarbonato de sodio	10,5	10,5	14
Tetraacetiletilendiamina	4	4	4
Disilicato de sodio	2	2	2
Tripolifosfato de sodio			50
Carbonato de sodio	19,5	19,5	18,8
Citrato de sodio dihidrato	35		
Ácido metilglicildiacético	10	45	
Ácido hidroxietan-(1,1-difosfónico)	0,5	0,5	0,5

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

A este respecto, se observaron las siguientes condiciones de ensayo:

Lavavajillas:	Miele G 1222 SCL
Programa:	65 °C (con prelavado)
Material de lavado:	3 cuchillos (cuchillo de mesa WMF de Berlín, monobloque) 3 vasos Ámsterdam de 0,2 l 3 PLATOS DE DESAYUNO "OCEAN BLAU" (MELANIMA) 3 platos de porcelana: PLATOS CON BORDE PLANOS 19 CM
Disposición:	3 cuchillos en el cajón de los cubiertos, vasos en la cesta superior, platos clasificados en la cesta inferior
Detergente lavavajillas:	18 g
Adición de suciedad:	50 g de suciedad de carga se dosifican descongelados con la formulación después del prelavado, composición véase abajo
Temperatura de aclarado:	65 °C
Dureza del agua:	21° dH (Ca/Mg): HC03 (3:1) 1,35
Ciclos de enjuagado:	6; entremedias en cada caso 1 h de pausa (10 min puerta abierta, 50 min puerta cerrada)
Evaluación:	Visualmente después de 6 ciclos de lavado

- 5 La valoración el material de lavado se produjo después de 6 ciclos en una cámara oscurecida con luz detrás de un diagrama perforado usando una escala de puntuación de 10 (muy bien) a 1 (muy mal). Se dieron puntuaciones de 1-10 tanto para el manchado (muchas manchas intensas = 1 a ninguna mancha = 10) como para deposición (1 = deposición muy intensa, 10 = ninguna deposición).

Composición de la suciedad de carga:

- 10 Almidón: 0,5 % almidón de patata; 2,5 % de salsa de asado
Grasa: 10,2 % de margarina
Proteína: 5,1 % de yema de huevo, 5,1 % de leche
Otros: 2,5 % de ketchup de tomate, 2,5 % de mostaza, 0,1 % de ácido benzoico, 71,4 % de agua

Resultado:

- 15 Las formulaciones con polímeros se caracterizan en particular por su efecto de muy gran inhibición de deposición con respecto a deposiciones inorgánicas y orgánicas sobre vidrio, cuchillos, porcelana y piezas de plástico. Además, aumentan el poder de limpieza del detergente lavavajillas y favorecen que el agua se escurra del material de lavado.

En las siguientes tablas están indicadas las puntuaciones sumadas de formación de deposición y manchado sobre cuchillos y vasos.

Formulación sin fosfato PF 1

Polímero	Cuchillos (B + S)	Vasos (B + S)
2	17	13
3	18	11
5	18	11
8	16	12
sin	8	7

Formulación sin fosfato PF 2

Polímero	Cuchillos (B + S)	Vasos (B + S)
2	14	12
3	11	10
5	14	11
8	13	13
sin	7	8

REIVINDICACIONES

1. Uso de poliésteres ramificados que se pueden obtener mediante policondensación de
 - a. ácido cítrico (componente A) con
 - b. al menos un polialcohol con al menos 2 y hasta 6 grupos hidroxilo (componente B) y
 - 5 c. opcionalmente un componente de poli(ácido carboxílico) (componente C) y opcionalmente reacción con
 - d. al menos un componente D seleccionado de un grupo compuesto por: ácidos alquil- o alquénil carboxílicos C6-C30, alcoholes alquílicos o alquénlicos C6-C30, alquil- o alquénilaminas C6-C30, isocianatos alifáticos C6-C30 durante la policondensación o posteriormente
- 10 como aditivo en detergentes, agentes de limpieza, agentes de lavado o una formulación para el tratamiento de aguas, presentando los poliésteres ramificados un peso molecular M_n de 400 a 5000 g/mol, un peso molecular M_w de 500 a 50 000 g/mol, un índice de acidez de 60 a 600 mg KOH/g de polímero y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -50 a +50 °C,
- 15 ascendiendo a la relación molar de ácido cítrico a polialcohol a 3,5 : 1,0 a 1,0 : 1,5, y ascendiendo dado el caso la proporción de poli(ácido carboxílico) como máximo al 30 % en moles con respecto a la cantidad empleada de ácido cítrico.
2. Uso de poliésteres ramificados de acuerdo con la reivindicación 1 como inhibidores de deposiciones en sistemas de conducción de agua.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, ascendiendo la relación molar de (componente A + componente B) a componente D preferentemente a 10 : 0,1 a 0,5 : 0,1.
- 20 4. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, siendo el componente B: etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicol con un peso molecular medio entre 200 y 1000 g/mol, glicerina, diglicerina, triglicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, di(trimetilolpropano), 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol o ácido glucárico así como sus polieteroles a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno, o
- 25 una mezcla de los mismos.
5. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, siendo el componente B: dietilenglicol o polietilenglicol con un peso molecular medio de entre 200 y 1000 g/mol, trimetilolpropano, glicerina, diglicerina o triglicerina así como sus polieteroles a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno o una mezcla de los mismos.
- 30 6. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, siendo el componente C: ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, anhídrido de ácido octadecenilsuccínico, ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos (ácidos hexahidroftálicos como compuestos cis o trans o sus mezclas), ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus anhídridos o ésteres de mono- o dialquilo.
7. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, siendo el componente D: ácido oleico, ácido palmítico, ácido linoléico, ácido esteárico, ácido laurico o ácido ricinoleico.
- 35 8. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, siendo el detergente un detergente lavavajillas.
9. Procedimiento para la preparación de poliésteres ramificados con modificación hidrófoba definidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 3 a 7, que comprende
 - a. la policondensación de los componentes A, B y opcionalmente C hasta dar los poliésteres ramificados,
 - b. la reacción del componente D durante la policondensación o posteriormente.
- 40 10. Poliésteres ramificados con modificación hidrófoba según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9.
11. Formulaciones de limpiador para la limpieza a máquina de la vajilla que contiene como componentes, estando definido el poliéster ramificado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 3 a 7,
 - a) del 1 al 20 % en peso de al menos un poliéster ramificado que se puede obtener mediante policondensación de ácido cítrico (componente A); al menos un polialcohol (componente B), opcionalmente componente de
 - 45 poli(ácido carboxílico) (componente C) y opcionalmente componente D,
 - b) del 0 al 50 % en peso de complejante,
 - c) del 0 al 70 % en peso de fosfatos,
 - d) del 0 al 60 % en peso de otros adyuvantes y coadyuvantes,
 - e) del 0,1 al 20 % en peso de tensioactivos no iónicos,
 - 50 f) del 0,1 al 30 % en peso de agentes de blanqueo y, dado el caso, activadores de blanqueo,
 - g) del 0 al 8 % de enzimas,
 - h) del 0 al 50 % en peso de uno o varios aditivos adicionales tales como tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, catalizadores de blanqueo, soportes de álcali, agentes de dispersión poliméricos, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, cargas, disgregantes de pastillas, disolventes orgánicos, coadyuvantes

de formación de pastillas, agentes de disgregación, espesantes, mediadores de solubilidad y agua, dando la suma de los componentes a) a h) el 100 % en peso.

12. Formulaciones para el tratamiento de aguas que contienen como componentes

- 5 a) del 1 al 95 % en peso de al menos un poliéster ramificado que se puede obtener mediante policondensación de ácido cítrico (componente A) con al menos un polialcohol (componente B), opcionalmente un componente de poli(ácido carboxílico) (componente C) y opcionalmente componente D, estando definido el poliéster ramificado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 3 a 7,
- b) del 0 al 80 % en peso de fosfonatos,
- c) del 0 al 98 % en peso de agua,
- 10 d) del 0 al 50 % en peso de uno o varios aditivos adicionales tales como polifosfatos, sales de cinc, sales de molibdato, inhibidores de la corrosión orgánicos, biocidas, complejantes, tensioactivos o antiespumantes,

dando la suma de los componentes a) a d) el 100 % en peso y siendo la suma de los componentes b) y d) > 0.