

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 611**

51 Int. Cl.:

**C08B 37/00** (2006.01)

**C11D 3/22** (2006.01)

**C11D 17/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2015 PCT/EP2015/055056**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15144438**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2015 E 15708839 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 3122786**

54 Título: **Éster de carboxilato de polisacárido**

30 Prioridad:

**25.03.2014 EP 14161502**

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

**16.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHABELINA, NATALIA;  
WITTELER, HELMUT;  
DETERING, JÜRGEN;  
SCHNEIDER, ULRICH y  
NEUMANN, JESSICA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 663 611 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

Éster de carboxilato de polisacárido

5 La invención se refiere a éster de carboxilato de polisacárido caracterizado porque posee enlaces éster con anhídrido trimelítico y es soluble en agua. La invención se refiere además a procedimientos para la fabricación de estos ésteres de polisacáridos y a su uso en formulaciones de tejidos y productos para el cuidado en el hogar.

Debido a la creciente demanda de polímeros sostenibles y respetuosos con el medio ambiente, el desarrollo de polímeros biodegradables en el área del cuidado de tejidos, en el área del cuidado en el hogar y también en el área del tratamiento de agua se ha vuelto cada vez más importante. Los polímeros típicos del estado de la técnica para aplicaciones de lavado de ropa o de lavado automático de vajillas no son biodegradables. Los polímeros obtenibles mediante polimerización por radicales libres y compuestos de monómeros que contienen grupos carboxi y/o grupos ácido sulfónico han sido un constituyente importante de las formulaciones para el cuidado de tejidos y el cuidado en el hogar, que contienen fosfatos y no contienen fosfatos, durante muchos años. En virtud de su efecto de dispersión del suelo y de inhibición de depósitos, contribuyen de forma considerable al rendimiento de limpieza y de enjuague de las formulaciones para el cuidado de tejidos y del hogar. Por ejemplo, aseguran que no queden depósitos de sal de los iones de calcio y de magnesio formadores de dureza en la vajilla o en el tejido. Estos polímeros se usan también en sistemas de transporte de agua como agentes para prevenir depósitos minerales tales como, por ejemplo, sulfato de calcio y magnesio, hidróxido de magnesio, sulfato de calcio y bario y fosfato de calcio sobre superficies de transferencia de calor o en tuberías. Los sistemas de transporte de agua que se mencionarán en la presente memoria son, entre otros, sistemas de agua de alimentación de refrigeración y de calefacción y aguas de procesos industriales. Sin embargo, estos polímeros se usan también como inhibidores de incrustaciones en la desalinización de agua de mar o agua salobre mediante destilación y mediante procesos de membrana tales como ósmosis inversa o electrodiálisis.

Una desventaja de estos polímeros obtenibles mediante polimerización por radicales libres y compuestos de monómeros que contienen grupos carboxi y/o grupos ácido sulfónico es que no son biodegradables.

25 Se han realizado muchos intentos para encontrar alternativas biodegradables a los dispersantes y anti-incrustantes basados en ácido acrílico:

El documento WO 01/00771 A1 informa acerca de la esterificación de fructanos con anhídrido acético en agua y su uso como activador de blanqueo. El grado de sustitución del fructano acetilado obtenido está comprendido en el intervalo de 0,4 a 2,5.

30 El documento US 5.877.144 describe ésteres de carboxilato alifáticos de inulina que tienen al menos seis unidades monosacáridas unidas entre sí en los que la inulina se esterifica con anhídridos de ácidos carboxílicos tales como anhídrido acético, anhídrido láurico, anhídrido palmítico. Los ésteres de inulina tienen un grado de sustitución menor de 0,5 y se proponen como tensioactivos.

35 Makromol. Chem. 187, 125-131 (1986) se refiere a derivados de inulina mediante esterificación con anhídrido succínico y el uso de 4-dimetilaminopiridina y 1-metil-imidazol como catalizadores de acilación.

Carbohydrate Polymers 64 (2006) 484-487 describe la esterificación de almidón con anhídrido succínico en agua y en disolventes orgánicos tales como dimetilsulfóxido y la formación de hidrogeles biodegradables.

40 El documento US 2011/0257124 A1 se refiere a un polisacárido osmótico que comprende monómeros de monosacáridos que están esterificados con un ácido dicarboxílico y/o tricarboxílico. El ácido tricarboxílico es ácido cítrico. El osmótico se usa en una solución de diálisis para el tratamiento de diálisis peritoneal.

El documento EP 1 939 219 A1 describe polisacáridos solubles en agua, altamente citratados, no reticulados, su procedimiento de preparación en un disolvente orgánico y su uso en formulaciones cosméticas y farmacéuticas.

45 El documento EP 0 703 243 A1 describe un procedimiento para preparar polisacáridos con una o más cadenas laterales hidrófobas en una mezcla que comprende como máximo el 25% en peso de agua. Las cadenas laterales hidrófobas son compuestos alqu(en)ilo C6-C24, resultantes de la esterificación de almidón, por ejemplo, con anhídrido alqu(en)il succínico C8-C24.

El documento US 6.063.914 se refiere a un procedimiento para producir maleatos de almidón haciendo reaccionar almidón con anhídrido de ácido maleico en agua. El pH se mantiene constante entre 7 y 11, preferentemente entre 8 y 9, durante la reacción del anhídrido con el almidón.

50 Aunque muchos de los polisacáridos esterificados descritos son biodegradables, muchos no exhiben un rendimiento aceptable en lo que se refiere a su capacidad de inhibición de carbonato de calcio. La inhibición de

incrustaciones inorgánicas como el carbonato de calcio es un parámetro muy importante cuando se trata de aplicaciones en el campo del cuidado de tejidos y del cuidado en el hogar. La inhibición de incrustaciones inorgánicas permite un control de la dureza del agua, aumentando de esta manera la eficiencia de los agentes de lavado tales como los tensioactivos. La inhibición de incrustaciones orgánicas previene también la re-deposición del suelo y tiene un impacto sobre el enjuague, permitiendo de esta manera una reducción de las manchas de agua y una mejora del brillo sobre superficies como los vidrios. Además, los ésteres de polisacáridos biodegradables normalmente se hidrolizan fácilmente a un pH básico: esto representa un problema para su aplicación en lavado de ropa y en el lavado automático de vajillas donde el pH del líquido de lavado está comprendido generalmente en el intervalo de 8 a 11. Además, la estabilidad a largo plazo de dichos ésteres de polisacáridos formulaciones líquidas para el cuidado de tejidos y para el cuidado doméstico se ve afectada por su insuficiente estabilidad frente a la hidrólisis. En particular, para aquellos ésteres de polisacáridos biodegradables que exhiben un rendimiento aceptable en lo que se refiere a su capacidad de inhibición de carbonato de calcio, su falta de estabilidad conduce a una reducción e incluso a una ausencia de inhibición de incrustación inorgánica efectiva.

Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar sustancias que al mismo tiempo sean biodegradables y puedan usarse ventajosamente para propósitos de limpieza o para el propósito de la inhibición de incrustaciones en sistemas de transporte de agua y que sean estables frente a la hidrólisis a pH básico. Un objeto adicional de la invención es proporcionar sustancias que puedan incorporarse fácilmente en formulaciones para propósitos de limpieza en sus diversas formas de presentación.

Sorprendentemente, se ha encontrado que estos objetos se consiguen, como es evidente a partir de la divulgación de la presente invención, mediante un éster carboxilato de polisacárido, en el que el polisacárido se esterifica con anhídrido trimelítico y en el que el grado de sustitución del polisacárido está comprendido en el intervalo de 1 a 2,5. El polisacárido es preferentemente un polisacárido soluble en agua tal como inulina, maltodextrina, xiloglucano, alginato, almidón o una mezcla de los mismos. Preferentemente, el polisacárido es inulina o maltodextrina. Cabe señalar que los polisacáridos solubles en agua de bajo peso molecular tales como inulina y maltodextrina son también solubles en ciertos disolventes orgánicos tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido y piridina.

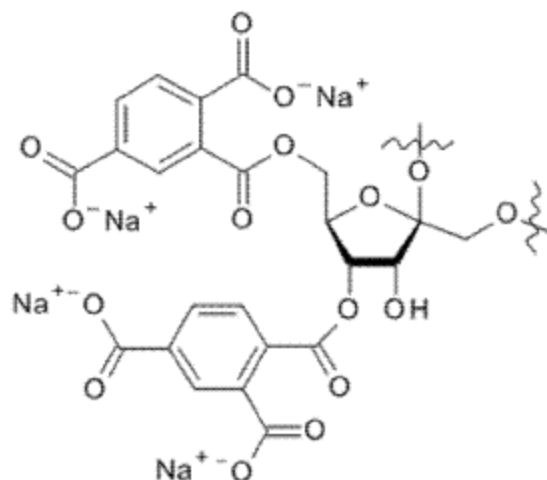
El almidón es una mezcla de amilosa y amilopectina, en el que la cantidad de amilosa está presente en la mezcla en una cantidad del 20 al 30% en peso y la amilopectina está presente en la mezcla en una cantidad del 70 al 80% en peso. La amilosa es un polisacárido lineal que consiste en unidades D-glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -1,4. La amilopectina es un polisacárido de alto peso molecular con la misma cadena principal que la amilosa, pero con puntos de ramificación unidos por enlaces  $\alpha$ -1,6 cada 24 a 30 unidades de glucosa.

La maltodextrina es un polisacárido producido mediante hidrólisis parcial de almidón y consiste en unidades D-glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -1,4.

El xiloglucano tiene una cadena principal de residuos de glucosa unidos por enlaces  $\beta$ -1,4, la mayoría de los cuales está sustituido con cadenas laterales de xilosa unidas por enlaces 1-6. Frecuentemente, los residuos de xilosa están terminados con un residuo de galactosa. El alginato es un copolímero lineal que comprende bloques homopoliméricos de residuos D-manuronato y residuos  $\alpha$ -L-guluronato unidos por enlaces  $\beta$ -1,4, unidos covalentemente en diferentes secuencias o bloques. La inulina es un polisacárido polidisperso lineal y consiste en una cadena de unidades fructosa furanoide unidas por enlaces  $\beta$ -2,1 que está terminada en el extremo reductor por una molécula  $\alpha$ -D glucosa. Las fuentes más importantes de inulina son las achicorias (*Cichorium intybus*), las dalias (*Dahlia Pinuata Cav.*) y las alcachofas de Jerusalén (*Helianthus tuberosis*). La distribución de pesos moleculares y la longitud de cadena promedio depende del tipo de planta desde la que se aísla, de las condiciones climáticas durante el crecimiento de la planta y de la edad de la planta. La longitud de cadena promedio de inulina puede variar de 3 a 100. Tal como se usa en la presente memoria, la longitud de cadena promedio de inulina que varía de 6 a 100 unidades de fructosa se entenderá como "inulina que tiene de 6 a 100 unidades de fructosa unidas mutuamente".

En una realización preferente de la presente invención, el polisacárido es inulina y la longitud de cadena promedio de la inulina está comprendida en el intervalo de 3 a 100 unidades de fructosa. Preferentemente, el polisacárido es inulina y la longitud de cadena promedio de la inulina está comprendida en el intervalo de 5 a 50 unidades de fructosa, incluso más preferentemente la longitud de cadena promedio de la inulina está comprendida en el intervalo de 10 a 40 unidades de fructosa.

Preferentemente, el éster de carboxilato de polisacárido de la invención está presente como un carboxilato aniónico (representado por ejemplo por la Fórmula A) y forma una sal con contraiones catiónicos tales como contraiones de sodio, potasio, magnesio o calcio.

Fórmula Al

El éster de carboxilato de polisacárido de la invención es soluble en agua, las condiciones de reacción se seleccionan de manera que solo la función anhídrido del anhídrido trimelítico reaccione con el polisacárido. La función ácida del anhídrido trimelítico no reacciona con el polisacárido. Esto conduce a productos que no están reticulados y que no forman geles.

El éster de carboxilato de polisacárido de la invención puede prepararse mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- i) mezclar el polisacárido con anhídrido trimelítico y un catalizador en un disolvente orgánico, en el que la relación molar de anhídrido trimelítico a unidad de monosacárido está comprendida en el intervalo de 1:2 a 4:1,
- ii) agitar la solución obtenida en la etapa i) a una temperatura comprendida entre 20°C y 100°C durante 1 a 10 horas,
- iii) precipitar el polímero esterificado obtenido en la etapa ii) mediante la adición de una mezcla de hidróxido de sodio y metanol a la mezcla de reacción obtenida en la etapa ii).

Se entiende que la relación molar de anhídrido trimelítico a unidad monosacárida significa la relación molar entre el anhídrido trimelítico a la unidad anhidroglucosa AGU (por ejemplo, en el caso en que el polisacárido es maltodextrina) o la relación molar de anhídrido trimelítico a unidad anhidrofructosa AFU (por ejemplo, en el caso en el que el polisacárido es inulina).

El disolvente orgánico puede ser piridina, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, acetonitrilo, tetrahidrofurano, acetona o una mezcla de los mismos. Preferentemente, el disolvente orgánico es piridina, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o una mezcla de los mismos.

El catalizador acelera la reacción de esterificación y es preferentemente un catalizador nucleofílico, en particular, piridina, 4-dimetilaminopiridina, 1-metilimidazol o una mezcla de los mismos. Los expertos en la técnica están familiarizados con otros catalizadores que tienen una actividad similar. El catalizador puede ser también una base tal como trietilamina. Aunque la piridina se usa como disolvente, ésta desempeña también un papel como catalizador.

El catalizador presente se añade a la solución preferentemente en una cantidad de 0,0001 a 1 mol por AGU (o por AFU).

Preferentemente, la reacción de esterificación de la etapa ii) se lleva a cabo mezclando la solución obtenida en la etapa i) a una temperatura comprendida en el intervalo de 40°C a 100°C, preferentemente durante 4 a 6 horas. La relación molar de anhídrido trimelítico a unidad monosacárida está comprendida en el intervalo de 1:2 a 4:1, preferentemente de 1:1,5 a 3:1, todavía más preferentemente de 1:1 a 3:1.

A continuación, el éster de carboxilato de polisacárido de la invención se separa de la solución por precipitación mediante la adición de una mezcla de hidróxido de sodio y un alcohol. El alcohol es preferentemente metanol, etanol, propanol, isopropanol, incluso más preferentemente metanol.

En una realización preferente, el precipitado obtenido en la etapa iii) se filtra, se lava con metanol y se seca a una temperatura de 20°C a 100°C a presión normal o inferior.

En otra realización preferente, el éster de carboxilato de polisacárido de la invención puede prepararse mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- 5 i) mezclar el polisacárido con agua y con una solución alcalina acuosa que opcionalmente comprende 1-metilimidazol,
- ii) agitar la solución obtenida en la etapa i) con anhídrido trimelítico a una temperatura comprendida entre 0°C y 50°C durante 1 a 10 horas, en el que el pH de la solución se mantiene a un pH de 8 a 9 mediante la adición de una solución alcalina acuosa y en el que la relación molar de anhídrido trimelítico a unidad de monosacárido está comprendida en el intervalo de 1:2 a 4:1,
- 10 iii) precipitar opcionalmente el polímero obtenido en la etapa ii) por liofilización, secado por pulverización o granulación por pulverización.

15 La esterificación en medio acuoso es el enfoque más respetuoso con el medio ambiente. La esterificación de polisacáridos se produce por la reacción de sustitución nucleófila entre grupos hidroxilo ionizados de polisacárido y el anhídrido. Al mismo tiempo que la reacción de esterificación, puede observarse algún producto secundario de hidrólisis, como la sal de ácido trimelítico formado a partir del anhídrido. En condiciones acuosas, es importante considerar que la hidrólisis y la esterificación son reacciones competitivas. Todas las reacciones conducen a la reducción del pH. Por lo tanto, es importante mantener la reacción constante a un pH entre 8 y 9. Un aumento adicional del pH conduce a la hidrólisis del semiéster.

20 Preferentemente, la reacción de esterificación de la etapa ii) se lleva a cabo mezclando la solución obtenida en la etapa i) a una temperatura comprendida en el intervalo de 0°C a 30°C, preferentemente durante 5 a 8 horas.

La relación molar de anhídrido trimelítico a unidad monosacárida está comprendida en el intervalo de 1:2 a 4:1, preferentemente de 1:1,5 a 3:1, todavía más preferentemente de 1:1 a 3:1.

25 El pH puede mantenerse constante mediante la adición de una solución alcalina acuosa. Los hidróxidos alcalinos y los hidróxidos alcalino-térreos, así como los óxidos y los carbonatos de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos, son especialmente útiles, como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio, carbonato de sodio. Preferentemente, se usa hidróxido de sodio en solución acuosa para mantener constante el pH de la solución. El secado por pulverización puede llevarse a cabo en un secador por pulverización, por ejemplo, una cámara de pulverización o una torre de pulverización. La solución obtenida según la etapa ii) con una temperatura preferentemente superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 95°C, se introduce en el secador por pulverización a través de una o más boquillas de pulverización a una corriente de entrada de gas caliente, para ejemplo, nitrógeno o aire, la solución se convierte en gotitas y el agua se evapora. La corriente de entrada de gas caliente puede tener una temperatura comprendida en el intervalo de 125 a 350°C.

35 En otra realización de la presente invención, se usa un recipiente de secado, por ejemplo, una cámara de pulverización o una torre de pulverización, en la que se está llevando a cabo un procedimiento de granulación por pulverización usando un lecho fluidizado. Dicho recipiente de secado se carga con un lecho fluidizado de una mezcla sólida de éster de carboxilato de polisacárido de la invención, obtenido mediante cualquier procedimiento de secado, como el secado por pulverización descrito anteriormente, y se pulveriza una solución o suspensión de mezcla sólida de éster de carboxilato de polisacárido de la invención sobre o en dicho lecho fluidizado junto con una corriente de gas caliente. La corriente de entrada de gas caliente puede tener una temperatura comprendida en el intervalo de 125 a 350°C, preferentemente de 160 a 220°C.

45 En otra realización preferente, el éster de carboxilato de polisacárido de la invención puede prepararse haciendo reaccionar el polisacárido con anhídrido trimelítico en una extrusora o una amasadora en ausencia de un disolvente y en presencia de un catalizador y en el que la relación molar de anhídrido trimelítico a la unidad monosacárida está comprendida en el intervalo de 1:2 a 4:1. La reacción puede tener lugar también en presencia de un tensioactivo, preferentemente en una cantidad del 10% en peso al 60% en peso en base al peso total de los productos de reacción, incluso más preferentemente en una cantidad del 20 al 50% en base al peso total de los productos de reacción. El tensioactivo preferente es un tensioactivo no iónico tal como alcoholes alifáticos, lineales o ramificados, alcoxilados (por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados) o copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. En otra realización, la reacción puede tener lugar también en presencia de polietilenglicol con un peso molecular de 500 g/mol a 12.000 g/mol.

50 El catalizador es un catalizador nucleofílico, preferentemente 4-dimetilaminopiridina, piridina o 1-metilimidazol.

El éster de carboxilato de polisacárido de la invención según la invención puede estar disponible como una solución en un disolvente acuoso u orgánico, como un polvo o como un gránulo. Para los propósitos de la presente invención, los materiales en forma de polvo que comprenden el éster de carboxilato de polisacárido de la invención tienen un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 1  $\mu$ m a 0,1 mm y los materiales en forma de gránulos que comprenden el éster de carboxilato de polisacárido de la invención tienen un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 0,1 mm a 2 mm.

### Composiciones que comprenden el éster de carboxilato de polisacárido de la invención

Se proporciona una realización adicional de la invención mediante una solución acuosa o un polvo que comprende el éster de carboxilato de polisacárido según la invención.

Otra realización de la invención se refiere a agentes de limpieza que contienen el éster de carboxilato de polisacárido según la invención, como composición líquida de limpieza para lavado de ropa, composiciones de limpieza para superficies duras, composiciones para el tratamiento del agua, composiciones detergentes para lavavajillas automáticos o una composición en polvo para el lavado de ropa que contiene el éster carboxilato de polisacárido según la invención.

El término "agentes de limpieza" incluye composiciones para el lavado de vajillas, especialmente el lavado manual de vajillas y el lavado con lavavajillas y lavado de vajillas, y composiciones para la limpieza de superficies duras tales como, pero sin limitarse a, composiciones para limpieza de baños, limpieza de cocinas, limpieza de suelos, desincrustación de tuberías, limpieza de ventanas, limpieza de automóviles, incluyendo limpieza de camiones, además, limpieza de instalaciones abiertas, limpieza en el sitio, limpieza de metales, limpieza con desinfectantes, limpieza de granjas, limpieza a alta presión y, además, composiciones de detergentes para lavado de ropa.

Dichos agentes de limpieza pueden ser líquidos, geles o preferentemente sólidos a temperatura ambiente, siendo preferentes los agentes de limpieza de sólidos. Pueden estar en forma de un polvo o en forma de una dosis unitaria, por ejemplo, como una pastilla.

En una realización de la presente invención, el agente de limpieza es una composición de limpieza de lavado de ropa que comprende del 0,1% a aproximadamente el 10% en peso del éster de carboxilato de polisacárido de la invención y del 1% a aproximadamente el 70% en peso de uno o más tensioactivos.

En otra realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención que están determinados para ser usados para la limpieza de superficies duras pueden contener del 0,1 al 70% en peso de al menos un tensioactivo, seleccionado de entre tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y tensioactivos de óxido de amina. Preferentemente, el agente de limpieza de la invención es una composición detergente para lavavajillas que comprende del 0,1% a aproximadamente el 15% en peso del éster de carboxilato de polisacárido de la invención, del 0,1% al 30% en peso de blanqueadores y opcionalmente activadores de blanqueo y del 1% a aproximadamente el 30% en peso de uno o más tensioactivos.

El agente de limpieza puede contener un agente blanqueador, como compuestos peroxi. Los ejemplos de compuestos peroxi adecuados son perborato de sodio, anhidro o, por ejemplo, como monohidrato o tetrahidrato o el denominado dihidrato, percarbonato de sodio, anhidro o, por ejemplo, como monohidrato, peróxido de hidrógeno, persulfatos, perácidos orgánicos como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido peroxi- $\alpha$ -naftoico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido perbenzoico, ácido peroxiláurico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico, en cada caso como ácido libre o como sal de metal alcalino, en particular como sal de sodio, también sulfonilperoxiácidos y peroxiácidos catiónicos.

En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención pueden contener en el intervalo del 1 al 20% en peso del éster de carboxilato de polisacárido de la invención y en el intervalo del 0,5 al 30% en peso de blanqueador.

Los porcentajes se basan en el contenido de sólidos del agente de limpieza respectivo de la invención. Los agentes de limpieza de la invención pueden contener ingredientes adicionales tales como uno o más tensioactivos que pueden seleccionarse de entre tensioactivos no iónicos, zwitteriónicos, catiónicos y aniónicos. Otros ingredientes que pueden estar contenidos en los agentes de limpieza de la invención pueden seleccionarse de entre activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueador, inhibidores de corrosión, agentes secuestrantes, fragancias, colorantes, antiespumantes, mejoradores de la detergencia, coadyuvantes de mejora de detergencia y cargas, como sulfato de sodio.

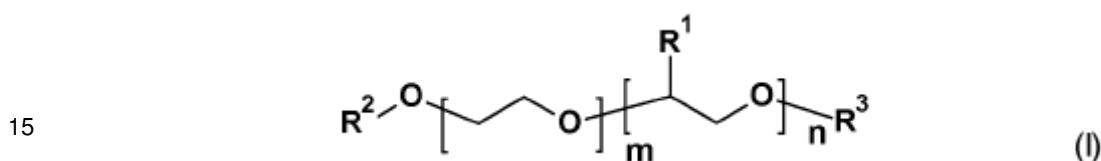
Los agentes de limpieza de la invención particularmente ventajosos pueden contener uno o más agentes complejantes. Los agentes complejantes preferentes se seleccionan de entre el grupo que consiste en ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético, ácido metilglicinodiacético, ácido glutámico ácido diacético, ácido iminodisuccínico,

ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiaminodisuccínico, ácido aspártico-ácido diacético y sales de los mismos. Los agentes complejantes particularmente preferentes son ácido metilglicinadiacético y ácido glutámico ácido diacético y sus sales, especialmente sales de sodio.

5 Una clase adicional de agentes complejantes son polímeros que tienen grupos complejantes, por ejemplo, como polietilenimina en la que del 20 al 90% molar de los átomos de N tienen al menos un grupo  $\text{CH}_2\text{COO}^-$ , y sus sales de metales alcalinos respectivas, especialmente sus sales de sodio.

Los agentes de limpieza de la invención pueden contener uno o más agentes tensioactivos, preferentemente uno o más agentes tensioactivos no iónicos.

10 Los tensioactivos no iónicos preferentes son alcoholes alcoxilados, copolímeros di- y multibloque de óxido de etileno y óxido de propileno y productos de reacción de sorbitán con óxido de etileno u óxido de propileno, alquilpoliglicósidos (APG), éteres mixtos de hidroxialquilo y óxidos de amina. Los ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son, por ejemplo, compuestos de fórmula general (I)



en la que las variables se definen de la manera siguiente:

$\text{R}^1$  es idéntico o diferente y se selecciona de entre hidrógeno y alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  lineal, preferentemente en cada caso idéntico y etilo y de manera particularmente preferente hidrógeno o metilo,

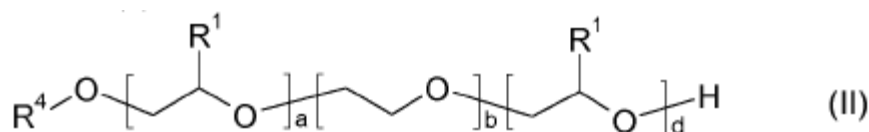
20  $\text{R}^2$  se selecciona de entre alquilo  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ , ramificado o lineal, por ejemplo,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ ,  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$  o  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ ,

$\text{R}^3$  se selecciona de entre alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *tert*-butilo, *n*-pentilo, isopentilo, *sec*-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, *n*-hexilo, isohexilo, *sec*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, 2-etilhexilo, *n*-nonilo, *n*-decilo o isodecilo,

25  $m$  y  $n$  están comprendidos en el intervalo de cero a 300, donde la suma de  $n$  y  $m$  es al menos uno, preferentemente en el intervalo de 3 a 50. Preferentemente,  $m$  está en comprendido el intervalo de 1 a 100 y  $n$  está comprendido en el intervalo de 0 a 30.

En una realización, los compuestos de la fórmula general (I) pueden ser copolímeros de bloques o copolímeros aleatorios, teniendo preferencia los copolímeros de bloques.

30 Otros ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados son, por ejemplo, compuestos de fórmula general (II)



35 en la que las variables se definen de la manera siguiente:

$\text{R}^1$  es idéntico o diferente y se selecciona de entre hidrógeno y alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  lineal, preferentemente idéntico en cada caso y etilo y de manera particularmente preferente hidrógeno o metilo,

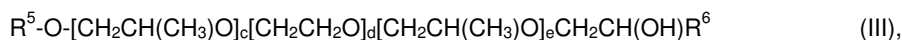
$\text{R}^4$  se selecciona de entre alquilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , ramificado o lineal, en particular  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ ,  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ ,  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ ,

40  $a$  es un número comprendido en el intervalo de cero a 10, preferentemente de 1 a 6,

$b$  es un número comprendido en el intervalo de 1 a 80, preferentemente de 4 a 20,

$d$  es un número comprendido en el intervalo de cero a 50, preferentemente de 4 a 25.

La suma a + b + d está comprendida preferentemente en el intervalo de 5 a 100, todavía más preferentemente en el intervalo de 9 a 50. Los ejemplos preferentes para éteres mixtos de hidroxialquilo son compuestos de fórmula general (III)



5 en la que R<sup>5</sup> es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos,

R<sup>6</sup> se refiere a un radical hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos,

c y e son valores comprendidos entre 0 y 40, y

10 d es un valor de al menos 15.

También son adecuados en el contexto de la presente invención los tensioactivos de fórmula (IV)



en la que R<sup>7</sup> es un radical alquilo ramificado o no ramificado con 8 a 16 átomos de carbono,

15 R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, independientemente uno del otro, son H o un radical alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 5 átomos de carbono,

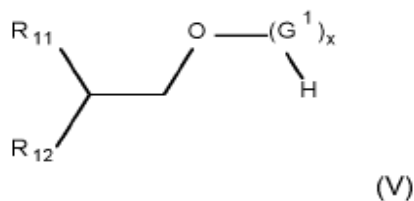
R<sup>10</sup> es un radical alquilo no ramificado con 5 a 17 átomos de carbono,

f, h, independientemente uno del otro, son un número de 1 a 5, y

g es un número de 13 a 35.

20 Los compuestos de fórmula general (II), (III) y (IV) pueden ser copolímeros de bloques o copolímeros aleatorios, siendo preferentes los copolímeros de bloques.

25 Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan de entre copolímeros di- y multibloque, compuestos de óxido de etileno y óxido de propileno. Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan de entre ésteres de sorbitán etoxilados o propoxilados. Los óxidos de amina o alquil poliglucósidos, especialmente alquil C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> poliglucósidos lineales y alquil C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> poliglucósidos ramificados tales como los compuestos de fórmula general promedio (V) son igualmente adecuados.



30 en la que los números enteros se definen de la manera siguiente:

R<sup>11</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular etilo, n-propilo o isopropilo,

R<sup>12</sup> es-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-R<sup>5</sup>,

G<sup>1</sup> se selecciona de entre monosacáridos con 4 a 6 átomos de carbono, especialmente de glucosa y xilosa,

35 x está comprendido en el intervalo de 1,1 a 4, siendo x un número promedio.

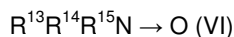
Puede encontrarse una descripción general de tensioactivos no iónicos adicionales adecuados en el documento EP-A 0 851 023 y en el documento DE-A 198 19 187. Puede haber presentes también mezclas de dos o más tensioactivos no iónicos diferentes.

40 Otros tensioactivos que pueden estar presentes se seleccionan de entre tensioactivos anfóteros (zwitteriónicos) y tensioactivos aniónicos y mezclas de los mismos.



5 Los ejemplos de tensioactivos anfóteros son aquellos que tienen una carga positiva y una carga negativa en la misma molécula bajo las condiciones de uso. Los ejemplos preferentes de tensioactivos anfóteros son los llamados tensioactivos de betaína. Muchos ejemplos de tensioactivos de betaína tienen un átomo de nitrógeno cuaternizado y un grupo ácido carboxílico por molécula. Un ejemplo particularmente preferente de tensioactivos anfóteros es la cocoamidopropilbetaína (lauramidopropilbetaína).

Los ejemplos de tensioactivos de óxido de amina son compuestos de fórmula general (VI)



10 en la que  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  y  $R^{15}$  se seleccionan independientemente unos de los otros de entre residuos alifático, cicloalifático o alquileo  $C_2-C_4$ - alquilamido  $C_{10}-C_{20}$ . Preferentemente,  $R^{13}$  se selecciona de entre alquilo  $C_8-C_{20}$  o alquileo  $C_2-C_4$  alquilamido  $C_{10}-C_{20}$  y  $R^{14}$  y  $R^{15}$  son ambos metilo.

Un ejemplo particularmente preferente es lauril dimetilaminóxido, a veces denominado también óxido de lauramina. Un ejemplo adicional particularmente preferente es el dimetilaminóxido de cocamidilpropilo, a veces denominado también óxido de cocamidopropilamina.

15 Los ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo  $C_8-C_{18}$ , de sulfatos de poliéter de alcohol graso  $C_8-C_{18}$ , de semiésteres de ácido sulfúrico de alquilfenoles  $C_4-C_{12}$  (etoxilación: de 1 a 50 moles de óxido de etileno/mol), ésteres alquílicos de ácido graso sulfo  $C_{12}-C_{18}$ , por ejemplo, de ésteres metílicos de ácido graso sulfo  $C_{12}-C_{18}$ , además de ácidos alquilsulfónicos  $C_{12}-C_{18}$  y de ácidos alquilarilsulfónicos  $C_{10}-C_{18}$ . Se da preferencia a las sales de metales alcalinos de los compuestos indicados anteriormente, de manera particularmente preferente las sales de sodio.

20 Ejemplos adicionales de tensioactivos aniónicos adecuados son jabones, por ejemplo, las sales de sodio o de potasio de ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, éter carboxilatos y alquiléter fosfatos.

Preferentemente, las composiciones detergentes para lavado de ropa contienen al menos un tensioactivo aniónico.

25 En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención que están determinados para ser usados como composiciones detergentes para lavado de ropa pueden contener del 0,1 al 70% en peso de al menos un tensioactivo, seleccionado de entre tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y tensioactivos de óxido de amina.

30 En una realización preferente, los agentes de limpieza de la invención no contienen ningún detergente aniónico. Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender uno o más catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo pueden seleccionarse de entre sales de metales de transición o complejos de metales de transición potenciadores del blanqueamiento tales como, por ejemplo, complejos de manganeso-, hierro-, cobalto-, rutenio- o molibdeno-salen o complejos de carbonilo. Pueden usarse también complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos de trípode que contienen nitrógeno y también complejos de cobalto-, hierro-, cobre- y rutenio-amina como catalizadores de blanqueo.

35 Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender uno o más activadores de blanqueo, por ejemplo, sales de N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de trimetilamonioacetonitrilo, N-acilimidazoles tales como, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida, n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonatos, 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o cuaternarios de nitrilo (sales de trimetilamonio acetonitrilo).

Otros ejemplos de activadores de blanqueo adecuados son tetraacetilendiamina (TAED) y tetraacetilhexilendiamina.

40 Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender uno o más inhibidores de corrosión. En el presente caso, debe entenderse que éstos incluyen aquellos compuestos que inhiben la corrosión del metal. Los ejemplos de inhibidores de corrosión adecuados son triazoles, en particular benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, también derivados de fenol tales como, por ejemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucinol o pirogalol.

45 En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención comprenden en total en el intervalo del 0,1 al 1,5% en peso de inhibidor de corrosión.

50 Los agentes de limpieza de la invención pueden contener uno o más mejoradores de la detergencia, coadyuvantes de mejora de detergencia. Los mejoradores de la detergencia, coadyuvantes de mejora de detergencia son sustancias solubles en agua o insolubles en agua, cuya tarea principal consiste en la unión de iones de calcio y de magnesio, reduciendo de esta manera la dureza del agua. Los coadyuvantes de mejora de detergencia son frecuentemente de naturaleza orgánica. Soportan la eficacia del sistema de mejorador de detergencia debido a sus

características secuestrantes o de eliminación y en el caso de los coadyuvantes de mejora de detergencia poliméricos debido a sus propiedades dispersantes y anti-incrustantes.

5 Estos pueden ser ácidos carboxílicos de bajo peso molecular y sus sales, tales como citratos de metales alcalinos, especialmente citrato trisódico anhidro y sus hidratos, succinatos de metales alcalinos, malonatos de metales alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, oxidisuccinato, disuccinatos de alquilo o alquenilo, monosuccinato de ácido tartárico, disuccinato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, diacetato de ácido tartárico y ácido  $\alpha$ -hidroxipropiónico.

10 Otra clase de sustancia con propiedades coadyuvantes de mejora de la detergencia que pueden estar presentes en los agentes de limpieza de la invención es la de los derivados de ácido fosfónico. Estos son especialmente hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos, por ejemplo, la sal disódica de ácido hidroxietan-1,1-difosfónico ("HEDP").

15 Otra clase de mejoradores de detergencia es la de fosfatos tales como STPP (tripolifosfato de pentasodio). Debido al hecho de que los fosfatos plantean problemas medioambientales, es preferente que los ventajosos agentes de limpieza de la invención estén libres de fosfato. En el contexto de la presente invención, debería entenderse que "libre de fosfato" significa que la suma de los contenidos de fosfato y de polifosfato está comprendida en el intervalo de 10 ppm al 0,2% en peso, determinada por gravimetría y con referencia al respectivo agente de limpieza de la invención.

Otra clase de mejoradores es la de los silicatos, en particular disilicato de sodio y metasilicato de sodio, zeolitas, silicatos laminares, en particular los de la fórmula  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  y  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

20 Además, se usan carbonatos e hidrogenocarbonatos, entre los cuales son preferentes las sales de metales alcalinos, especialmente sales de sodio.

En una realización de la presente invención, los coadyuvantes de mejora de detergencia orgánicos se seleccionan de entre policarboxilatos, por ejemplo, sales de metales alcalinos de homopolímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico, parcial o completamente neutralizados con álcali.

25 Los comonomeros adecuados para copolímeros de ácido (met)acrílico son ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero adecuado es en particular ácido poliacrílico, que preferentemente tiene un peso molecular medio  $M_w$  comprendido en el intervalo de 2.000 a 40.000 g/mol, preferentemente de 3.000 a 10.000 g/mol.

30 También es posible usar copolímeros de al menos un monómero de entre el grupo que consiste en ácidos monocarboxílico  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$  o ácido dicarboxílico  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$  monoetilénicamente insaturados o anhídridos de los mismos, tales como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, con al menos un monómero hidrófilo o hidrófobo como se enumeran a continuación. Los monómeros hidrófobos adecuados son, por ejemplo, isoprenol, isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno, olefinas con 10 o más átomos de carbono o mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno,  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_{22}$ , una mezcla de  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_{20}$ - $\text{C}_{24}$  y poliisobuteno que tiene en promedio de 12 a 100 átomos de carbono por molécula.

40 Los monómeros hidrófilos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, y también monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alquileo. A modo de ejemplo, pueden citarse: alcohol alílico, isoprenol, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de metoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de metoxipolibutilenglicol, (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (met)acrilato de etoxipolietilenglicol, (met)acrilato de etoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de etoxipolibutilenglicol y (met)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). Aquí, los polialquilenglicoles pueden comprender de 3 a 50, en particular de 5 a 40 y especialmente de 10 a 30 unidades de óxido de alquileo por molécula.

45 Los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico particularmente preferentes en la presente memoria son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido e-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaloioxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, 50 ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales de dichos ácidos, tales como sus sales de sodio, de potasio o de amonio.

Los monómeros que contienen grupos fosfonato particularmente preferentes son ácido vinilfosfónico y sus sales.

Además, el ácido poliaspártico y sus sales pueden usarse también como coadyuvante de mejora de detergencia.

Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender, por ejemplo, en total, en el intervalo del 5 al 70% en peso, preferentemente hasta el 50% en peso, de mejorador de la detergencia y coadyuvante de mejora de detergencia.

- 5 Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender uno o más antiespumantes, seleccionados por ejemplo de entre aceites de silicona y aceites de parafina.

En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención comprenden, en total, en el intervalo del 0,05 al 0,5% en peso de antiespumante.

- 10 Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender una o más enzimas. Los ejemplos de enzimas son lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, esterases, pectinasas, lactasas y peroxidasas.

En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención pueden comprender, por ejemplo, hasta el 5% en peso de enzima, preferentemente del 0,1 al 3% en peso. Dicha enzima puede estabilizarse, por ejemplo, con la sal de sodio de al menos un ácido carboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>. Son preferentes los formiatos, acetatos, adipatos y succinatos.

- 15 Para prevenir la corrosión del vidrio, que se manifiesta como opacidad, iridiscencia, rayas y líneas en el vidrio, se usan inhibidores de corrosión de vidrio. Los inhibidores de corrosión de vidrio preferentes son de entre el grupo de las sales y complejos de magnesio, zinc y bismuto.

Los agentes de limpieza de la invención son excelentes para limpiar superficies duras y fibras.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención y demuestran los beneficios asociados a la invención.

20 **Ejemplo 1**

- 25 Se disolvieron inulina de tubérculos de dalia (15 g, 1 eq) y anhídrido trimelítico (53,4 g, 3 eq) en DMF (150 g) y 1-metil-imidazol (0,78 g) y se agitó a 70°C durante 7 h. La mezcla de reacción se enfrió. Se añadió lentamente una solución de hidróxido sódico (44 g, solución al 50%) en metanol (750 g) a la mezcla de reacción. La precipitación formada se separó mediante filtración, se lavó con metanol (100 g) y se secó en un horno. El grado de sustitución DS 1,6 se determinó mediante <sup>13</sup>C RMN.

**Ejemplo 2**

- 30 Se disolvieron inulina de tubérculos de dalia (45 g, 1 eq) y anhídrido trimelítico (133,4 g, 2,5 eq) en DMF (450 g) y 1-metil-imidazol (2,3 g) y se agitó a 70°C durante 7 h. La mezcla de reacción se enfrió. Se añadió lentamente una solución de hidróxido sódico (56 g, solución al 50%) en etanol (1.300 g) a la mezcla de reacción. La precipitación formada se separó mediante filtración, se lavó con metanol (400 g) y se secó en un horno. El grado de sustitución DS 1,9 se determinó mediante <sup>13</sup>C RMN.

**Ejemplo 3**

- 35 Se suspendió inulina de tubérculos de dalia (30 g, 1 eq) en 70 ml de agua desionizada con agitación. Se añadió 1-metil-imidazol (0,15 g) a la suspensión. El pH se ajustó en las condiciones de reacción con un pH-metro mediante la adición de una solución de NaOH 10M. Se añadió lentamente anhídrido trimelítico (106,7 g, 3 eq) durante 5 horas a 25°C. El pH se mantuvo constante a 8,3-8,5 durante todo el tiempo de reacción. El final de la reacción se estableció 1 h después de que el pH se mantuvo constante. Después de la evaporación del agua, el producto se encontró como un polvo blanco. El grado de sustitución DS 1,7 se determinó mediante <sup>13</sup>C RMN.

**Ejemplo 4**

- 40 Se suspendió inulina de tubérculos de dalia (45 g, 1 eq) en 400 ml de agua desionizada bajo agitación y se enfrió a 0°C. El pH se ajustó en las condiciones de reacción con un pH-metro mediante la adición de una solución de NaOH 10M. Se añadió anhídrido trimelítico (106,7 g, 2 eq) lentamente durante 3 horas a 0°C. El pH se mantuvo constante a 8,0 durante todo el tiempo de reacción. El final de la reacción se estableció 1 h después de que el pH se mantuvo constante. Después de la evaporación del agua, el producto se encontró como un polvo blanco. El grado de sustitución DS 1,7 se determinó mediante <sup>13</sup>C RMN.

**Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo con ácido succínico)**

Se disolvió inulina de tubérculos de dalia (15 g, 1 eq) y anhídrido succínico (27,8 g, 3 eq) en DMF (150 g) y 1-metil-imidazol (0,78 g) y se agitó a 40°C durante 6 h. La mezcla de reacción se enfrió. Se añadió lentamente una solución

de hidróxido sódico (22 g, solución al 50%) en metanol (650 g) a la mezcla de reacción. La precipitación formada se separó mediante filtración, se lavó con metanol (100 g) y se secó en un horno. El grado de sustitución DS 2 se determinó mediante <sup>13</sup>C RMN.

**Ensayo de aplicación**

5 **Ensayo de inhibición de CaCO<sub>3</sub>**

Un anti-incrustante/dispersante polimérico ayuda a controlar la dureza del agua e inhibe la formación de incrustaciones inorgánicas. El ensayo de inhibición de CaCO<sub>3</sub> se realizó para todas las muestras de la manera siguiente:

10 Se preparó una solución sobresaturada de CaCO<sub>3</sub> en un vaso de PE añadiendo volúmenes conocidos de CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub> y soluciones de polímeros para producir una solución que contenía 215 mg/l de Ca(II), 43 mg/l de Mg(II), 1.220 mg/l de hidrogenocarbonato y 5 mg/l de polímero. El vaso de precipitados se tapó, a continuación, se colocó en un baño de agua y se agitó durante dos horas a 70°C. Después de la filtración de la solución caliente (filtro Milex, 0,45 µm), el filtrado se analizó para determinar el Ca(II) mediante titulación EDTA en presencia de un electrodo selectivo de Ca(II). El grado de inhibición se calculó usando la ecuación siguiente:

15 
$$\% \text{ de inhibición} = \frac{[\text{Ca(II)}]_s - [\text{Ca(II)}]_c}{[\text{Ca(II)}]_i - [\text{Ca(II)}]_c} \times 100 \%$$

*s muestra que contiene inhibidor de incrustaciones después de 2 h*

*c control después de 2 h*

*e inicialmente*

20 Condiciones:

[Ca <sup>2+</sup> ]	215 mg/l
[Mg <sup>2+</sup> ]	43 mg/l
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	1.220 mg/l
[Na <sup>+</sup> ]	460 mg/l
[Cl <sup>-</sup> ]	380 mg/l
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	170 mg/l
pH	8,0-8,5

25 Se preparó una solución acuosa al 1% en peso del Polímero 1 de la invención (inulina esterificada con anhídrido trimelítico, DS 1.6, Ejemplo 1). Después de ajustar el valor del pH a 10,5, la solución agitada se calentó hasta 60°C. Durante el calentamiento, el pH se mantuvo constante. Después de 0 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h y 5 h a 60°C, se tomaron muestras y se realizó el ensayo de inhibición de CaCO<sub>3</sub>. Se hizo lo mismo con el Polímero 5 (inulina esterificada con anhídrido succínico, DS 2, Ejemplo 5). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: resultados del ensayo de inhibición de CaCO<sub>3</sub> para el Polímero 1 y el Polímero 5

Tiempo (h)	Inhibición de CaCO <sub>3</sub> (%)	
	Polímero 5	Polímero 1
0	63,4	66,2
0,5	55,4	64,0
1	40,8	67,7
2	19,1	66,6

(Cont.)

3	7,0	68,7
4	3,0	63,9
5	0	61,5

Mientras que la capacidad de inhibición de calcio de la inulina succinada (Polímero 5) disminuye con el tiempo, el éster de inulina y el anhídrido trimelítico (Polímero 1) muestra un rendimiento estable.

**REIVINDICACIONES**

1. Un éster de carboxilato de polisacárido, en el que el polisacárido está esterificado con anhídrido trimelítico y en el que el grado de sustitución del polisacárido está comprendido en el intervalo de 1 a 2,5.
- 5 2. Éster de carboxilato de polisacárido según la reivindicación 1, en el que el polisacárido es inulina, maltodextrina, xiloglucano, alginato, almidón o una mezcla de los mismos.
3. Éster de carboxilato de polisacárido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el polisacárido es inulina y la longitud de cadena promedio de la inulina está comprendida en el intervalo de 3 a 100 unidades fructosa.
- 10 4. Éster de carboxilato de polisacárido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el polisacárido es inulina y la longitud de cadena promedio de la inulina está comprendida en el intervalo de 10 a 40 unidades fructosa.
5. Un procedimiento de preparación del éster de carboxilato de polisacárido según las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de:
  - 15 i) mezclar el polisacárido con anhídrido trimelítico y un catalizador en un disolvente orgánico, en el que la relación molar de anhídrido trimelítico a unidad monosacárida está comprendida en el intervalo de 1:2 a 4:1,
  - ii) agitar la solución obtenida en la etapa i) a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C durante 1 a 10 horas,
  - iii) precipitar el polímero esterificado obtenido en la etapa ii) mediante la adición de una mezcla de hidróxido de sodio y un alcohol a la mezcla de reacción obtenida en la etapa ii).
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el disolvente es piridina, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o una mezcla de los mismos.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que el catalizador es 1-metil-imidazol.
8. Procedimiento de preparación del éster de carboxilato de polisacárido según las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de:
  - 25 i) mezclar el polisacárido con agua y con una solución alcalina acuosa que opcionalmente comprende 1-metil-imidazol,
  - ii) agitar la solución obtenida en la etapa i) con anhídrido trimelítico a una temperatura comprendida entre 0 °C y 50 °C durante 1 a 10 horas, en el que la reacción se lleva a cabo a un pH de 8 a 9 y en el que la relación molar de anhídrido trimelítico a unidad monosacárida está comprendida en el intervalo de 1:2 a 4:1,
  - 30 iii) precipitar opcionalmente el polímero obtenido en la etapa ii) mediante liofilización, secado por pulverización o granulación por pulverización.
9. Procedimiento de preparación del éster de carboxilato de polisacárido según las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polisacárido se hace reaccionar con anhídrido trimelítico en una extrusora o una amasadora en presencia de un catalizador y en el que la relación molar de anhídrido trimelítico a unidad monosacárida está comprendida en el intervalo de 1:2 a 4:1.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el polisacárido se hace reaccionar en presencia de un tensioactivo no iónico.
11. Procedimiento según 9 o 10, en el que el catalizador es 1-metil-imidazol.
12. Una solución acuosa que comprende el éster de carboxilato de polisacárido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 40 13. Una composición de limpieza para lavado de ropa que comprende del 0,1% a aproximadamente el 10% en peso del éster de carboxilato de polisacárido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y del 1% a aproximadamente el 70% en peso de uno o más tensioactivos.
- 45 14. Un polvo que comprende éster de carboxilato de polisacárido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

15. Una composición detergente para lavavajillas automático que comprende del 0,1% a aproximadamente el 15% en peso del éster de carboxilato de polisacárido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, del 0,1% al 30% en peso de blanqueadores y opcionalmente activadores de blanqueo y del 1% a aproximadamente el 30% en peso de uno o más tensioactivos.