

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 822 131**

51 Int. Cl.:

C02F 5/10 (2006.01)

C02F 5/08 (2006.01)

C11D 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2011 PCT/FR2011/051461**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12001276**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011 E 11738017 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 2588420**

54 Título: **Destartarización de oxalatos con composiciones ácidas**

30 Prioridad:

29.06.2010 US 359483 P

29.06.2010 FR 1055183

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

29.04.2021

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes , FR**

72 Inventor/es:

**LAFFITTE, JEAN-ALEX y
SRINIVAS, VIJAY R.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 822 131 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

Destartarización de oxalatos con composiciones ácidas

5 La presente invención se refiere al sector de la limpieza en general, y en particular al de la limpieza industrial y limpieza doméstica. Más, específicamente, la invención apunta a la eliminación del tártaro, principalmente del tártaro oxalatado, es decir a la eliminación de residuos que comprenden sales del ácido oxálico y, principalmente, las sales minerales del ácido oxálico, tales como los oxalatos de metales alcalinos y acalínóterreos, típicamente los oxalatos de calcio, sodio, potasio y otros.

10 Las sales del ácido oxálico, en particular las sales alcalinóterreas y especialmente el oxalato de calcio, son conocidas por ser sólidas, poco solubles en agua y en la mayoría de los composiciones detergentes conocidas. Es necesario utilizar ácidos, lo más frecuentemente ácidos minerales fuertes y a concentraciones relativamente elevadas para llegar a disolver y, así, eliminar estas sales que son especialmente responsables de la formación de tártaro en sectores muy numerosos.

15 Sin embargo, los ácidos utilizados hoy en día resultan poco eficaces o no suficientemente eficaces, o bien además poco respetuosos del medio ambiente. Así, el ácido clorhídrico, que presenta una eficacia un tanto satisfactoria, conduce frecuentemente a una oxidación prematura de los aceros inoxidable y, sobre todo, a una corrosión por picaduras, lo cual no se puede aceptar en la industria agroalimentaria.

El ácido sulfámico y el ácido fosfórico, que no contienen iones cloruro, se agregan para el tratamiento de instalaciones en contacto con productos alimentarios. Se evita el ácido sulfúrico porque conduce a la formación de sulfato de calcio muy poco soluble.

20 El ácido metanosulfónico (designado también por la abreviatura AMS) se preconiza para la eliminación de los tártaros carbonatados y oxalatados y su poder destartante es generalmente superior a la de los ácidos corrientemente utilizados en estas aplicaciones.

25 Los oxalatos se presentan en sectores muy numerosos, particularmente en todos los sectores en los cuales se presentan microorganismos vivos y, especialmente, en la industria agroalimentaria, en la preparación, el almacenamiento y transporte de productos que pueden o son susceptibles de sufrir una fermentación o degradaciones debidas a la fermentación de dichos microorganismos.

30 Así, los tártaros oxalatados se presentan en la suciedad que se encuentra habitualmente en las industrias lechera, quesera, en las industrias en donde se preparan bebidas fermentadas, especialmente las industrias cerveceras, en el sector del almacenamiento, del transporte y de la transformación de primicias, verduras, frutas, carnes, pescados, y otros.

Los oxalatos son igualmente responsables de la formación de tártaros en las industrias de la preparación de la pasta de papel, de la fabricación de azúcar a partir de remolacha azucarera, del almacenamiento, la transformación y el tratamiento de las habas de cacao, del té, y otros.

35 Los tártaros oxalatados son igualmente la causa de las suciedades presentes en los sanitarios (cocinas, cuartos de baño, duchas y retretes) domésticos y de colectividades.

Los oxalatos conducen así, por acumulación, a la formación de residuos sólidos difícilmente eliminables, que provocan un fenómeno de formación de tártaros que especialmente pueden taponar parcial o totalmente las canalizaciones, y/o formar una capa de protección para el desarrollo de bacterias que, por consiguiente, no se podrán eliminar incluso durante el lavado con agentes desinfectantes o biocidas.

40 Este fenómeno de formación de tártaros representa así verdaderos problemas en términos de rendimiento de producción, higiene y salud.

Es por lo tanto importante y necesario disponer de composiciones de limpieza de los tártaros oxalatados cada vez más eficaces, más respetuosos del medio ambiente y de acción rápida, que requieran volúmenes de composiciones limpiadoras menos importantes.

45 Los inventores han descubierto ahora que la eficacia de los ácidos minerales u orgánicos, en particular los ácidos minerales, frente a la eliminación de los tártaros oxalatados se puede aumentar fuertemente cuando se utilizan en asociación con al menos un ácido alcanosulfónico, lo cual permite alcanzar en su totalidad o en parte los objetivos anteriormente citados.

50 Así, se ha encontrado que la asociación de al menos un ácido alcanosulfónico con al menos un ácido mineral conduce a una eficacia de disolución de los oxalatos orgánicos o minerales y, en particular, de los oxalatos minerales tal como el oxalato de calcio, mucho más importante que cuando dichos ácidos minerales se utilizan solos.

Se describe una composición para la destartarización de los oxalatos, que comprende, o consiste en una mezcla de al menos un ácido alcanosulfónico con al menos otro ácido mineral. La invención tiene por objeto un procedimiento de destartarización, de limpieza o disolución de cualquier tipo de tártaro que comprenda al menos una sal mineral u orgánica del ácido oxálico y, en particular, al menos de una sal de metal alcalinotérreo del ácido oxálico, más particularmente al menos un oxalato de calcio, en forma de residuos, escamas, depósitos, secos o también húmedos, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de puesta en contacto de una cantidad eficaz de al menos una composición de ácidos, en forma de formulación acuosa, orgánica o hidroorgánica, en forma de solución, gel o gel espumante, con dicha sal mineral u orgánica de ácido oxálico a eliminar, por contacto, inmersión, aspersión, pulverización, aplicación de una capa más o menos espesa, siendo seguida dicha etapa de puesta en contacto eventualmente de una o varias etapas de aclarado y/o secado, comprendiendo dicha composición de ácidos:

- entre 40% y 85% en peso de ácido metanosulfónico y entre 60% y 15% en peso de ácido fosfórico, por ejemplo aproximadamente 75% en peso de ácido metanosulfónico y aproximadamente 25% en peso de ácido fosfórico, o también aproximadamente 50% en peso de ácido metanosulfónico y aproximadamente 50% en peso de ácido fosfórico, o bien

- entre 5% y 30% en peso de ácido metanosulfónico y entre 95% y 70% en peso de ácido nítrico, preferentemente aproximadamente 10% en peso de ácido metanofosfórico y aproximadamente 90% en peso de ácido nítrico.

Por ácido mineral se entiende el ácido fosfórico o el ácido nítrico.

Se entiende por ácido alcanosulfónico preferentemente los ácidos alcanosulfónicos de fórmula $R-SO_3H$ en donde R representa una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

Los ácidos alcanosulfónicos incluyen el ácido metanosulfónico, el ácido etanosulfónico, el ácido n-propanosulfónico, el ácido iso-propanosulfónico, el ácido n-butanosulfónico, el ácido iso-butanosulfónico, el ácido sec-butanosulfónico, el ácido terc-butanosulfónico, y las mezclas entre sí de dos o varios de ellos en todas las proporciones.

Según la invención el ácido utilizado es el ácido metanosulfónico.

Así, la presente invención utiliza preferentemente al menos ácido metanosulfónico (AMS) tal como el comercializado por la sociedad Arkema bajo la denominación Scaleva® o también por la sociedad B.A.S.F. bajo la denominación Lutropur®.

Por "tártaro oxalatado" en el sentido de la presente invención se entiende cualquier tipo de residuo sólido o pastoso, mineral u orgánico, que comprende al menos una sal orgánica o mineral del ácido oxálico y, en particular, al menos una sal de metal alcalinotérreo del ácido oxálico, más particularmente al menos un oxalato de calcio.

En la presente invención, las expresiones "destartarización de los oxalatos", "limpieza del tártaro oxalatado" y "disolución de la suciedad oxalatada" significan la limpieza, decapado de todo tipo de superficies sucias, enducidas, recubiertas, en su totalidad o en parte por residuos, escamas, depósitos, secos o también húmedos, los cuales comprenden al menos una sal del ácido oxálico definida anteriormente, por eliminación, disolución de dichos residuos, escamas o depósitos.

Estas expresiones engloban igualmente la eliminación parcial o total de los residuos sólidos o pastosos que comprenden al menos una sal del ácido oxálico, como se ha definido más arriba, que son responsables de las suciedades, depósitos, aglomeraciones no previstas o no deseables, y que habitualmente se retiran/eliminan por medios químicos y/o físicos.

Se ha descubierto de manera realmente sorprendente que la asociación de al menos un ácido alcanosulfónico con al menos un ácido mineral según la reivindicación 1 conduce a una composición ácida destartante mucho más eficaz que la composición ácida que no contiene ácido alcanosulfónico.

Según un primer modo de realización preferido, la presente invención se refiere a una solución para la destartarización de los oxalatos, que comprende ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido metanosulfónico (AMS).

Se ha observado que una cantidad equivalente de esta asociación H_3PO_4 /AMS en relación a la misma cantidad de H_3PO_4 permite la disolución de una mayor cantidad de tártaro oxalatado, especialmente de oxalato de calcio.

Además, cuando la asociación comprende entre 40% y 85% de AMS y entre 60% y 15% de H_3PO_4 , por ejemplo, aproximadamente 75% de AMS y aproximadamente 25% de H_3PO_4 , o también entre aproximadamente 50% de AMS y aproximadamente 50% de H_3PO_4 , se observa una sinergia, es decir que dicha asociación H_3PO_4 /AMS permite una disolución más eficaz que la que se alcanza teóricamente por cálculo para disolver el oxalato de calcio.

Los porcentajes (%) indicados en la descripción de la presente invención se expresan en peso, salvo mención especial contraria. El ácido metanosulfónico utilizado en la presente invención es ácido metanosulfónico al 70% en agua. El ácido fosfórico es ácido fosfórico al 85% en agua y el ácido nítrico es ácido nítrico al 68% en agua.

Según un segundo modo de realización preferido, la presente invención se refiere a una solución para la destartarización de los oxalatos que comprende ácido nítrico (HNO_3) y ácido metanosulfónico.

5 Se ha observado, además, que cuando la asociación comprende entre 5% y 30% de AMS y entre 95% y 70% de HNO_3 , preferentemente aproximadamente 10% de AMS y aproximadamente 90% de HNO_3 , se ha observado una sinergia, es decir que dicha asociación HNO_3/AMS permite una disolución más eficaz que el HNO_3 utilizado solo, pero también más eficaz que el AMS utilizado solo, para disolver el oxalato de calcio,

10 Así, las composiciones según la invención están muy particularmente bien adaptadas para la limpieza y disolución de los tártaros oxalutados. Gracias a su carácter ácido, estas asociaciones son además convenientes para la eliminación de todos los demás tipos de suciedades igualmente presentes con los oxalatos, tanto si se trata de suciedades orgánicas o minerales, tal como el carbonato de calcio.

15 Las composiciones para la destartarización de los oxalatos según la invención se pueden utilizar puras o diluidas en cualquier medio acuoso, orgánico o hidroorgánico. Sin embargo, se prefieren las formulaciones acuosas, es decir diluidas en agua, por ejemplo a concentraciones totales de ácidos comprendidas entre 0,2% y 50% en relación al peso total de la formulación, preferentemente entre 0,5% y 20%, preferentemente también entre aproximadamente 0,5% y 10% en relación al peso total de la formulación.

La concentración de ácidos en la formulación depende de numerosos factores, entre los cuales se pueden citar la cantidad y naturaleza de los oxalatos a limpiar, la naturaleza y la forma de la superficie a limpiar, la temperatura a la cual se aplica la formulación, y otros. El experto en la materia sabrá adaptar la concentración de ácidos en la formulación sin excesivo esfuerzo.

20 Las composiciones ácidas según la invención se pueden formular en forma de mezclas concentradas, concentrados que se pueden diluir por el usuario final. Como variante, las formulaciones pueden ser igualmente formulaciones listas para usar, es decir que no necesitan ser diluidas. Por último, en el sentido de la presente invención las composiciones ácidas pueden estar constituidas exclusivamente por al menos un ácido alcanosulfónico y al menos un ácido mineral, eventual y preferentemente en solución acuosa, a diversas concentraciones.

25 Además, las composiciones ácidas para la destartarización, según la invención pueden estar formuladas por adición eventual de uno o varios aditivos tales como, por ejemplo, aquellos elegidos entre:

- disolventes, agentes hidrotropicos o solubilizantes (por ejemplo, alcoholes, ésteres, cetonas, amidas, y otros),
- biocidas, desinfectantes (ácido bromoacético, ácido peracético, ácido salicílico, agua oxigenada, y otros),
- 30 • agentes reológicos o de textura o espesantes o gelificantes (azúcares, polisacáridos, alginatos, sílice, sílice amorfa, gomas, y otros),
- retardadores de llama,
- conservantes
- 35 • tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros (tales como alcoholes y/o aminas etoxiladas, alquil- y/o aril-sulfonatos) emulsionantes, detergentes, jabones, y otros,
- ácidos orgánicos o minerales (por ejemplo sulfúrico, fosfórico, nítrico, sulfámico, acético, cítrico, fórmico, láctico, glicólico, oxálico, y otros),
- agentes espumantes, antiespumantes,
- anti-geles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol y otros);
- 40 • colorantes,
- perfumes, agentes odorantes,
- aditivos anti-corrosión,
- y otros aditivos conocidos por el experto en la materia.

45 Según una variante, las composiciones ácidas de la presente invención se formulan en forma de gel. En efecto, se ha observado que las formulaciones en forma de gel pueden resultar muy eficaces para la eliminación de suciedades a base de tártaro oxalutado, no solamente en razón del propio gel que permite una acción más prolongada del principio activo (el gel se "adhiera" durante más tiempo sobre las superficies, en relación a una formulación acuosa), pero también en razón del poder de limpieza mejorado en relación a otras formulaciones de geles).

Los agentes gelificantes y los tensioactivos utilizables en las formulaciones en forma de gel pueden ser de cualquier tipo conocido por el experto en la materia que sabrá, sin dificultad particular e inspirándose en los ejemplos siguientes, elegir y adaptar la naturaleza de los agentes gelificantes y de los tensioactivos apropiados.

5 Según otro aspecto, la presente invención se refiere a una formulación en forma de gel espumante. Los geles espumantes son efectivamente muy particularmente interesantes puesto que producen una espuma pegadiza, dicho de otro modo una espuma que se adhiere a las superficies contaminadas, al tiempo que requieren un menor consumo de material activo ácido de limpieza y presentan la ventaja de un mejor aclarado, es decir una eliminación más sencilla y más eficaz, necesitando una menor cantidad de agua.

10 Según el sector y el modo de aplicación, los geles espumantes se pueden formular en forma de concentrado y con una viscosidad apropiada, más diluidos antes del empleo hasta obtener la eficacia esperada en cuanto a la viscosidad y el poder espumante.

En las formulaciones de gel espumante descritas anteriormente el agente espumante se puede elegir entre los agentes espumantes corrientemente utilizados por el experto en la materia y, preferentemente, entre los óxidos de aminas, como por ejemplo:

- 15
- los óxidos de dimetilalquilamina, siendo la cadena alquilo una cadena "grasa", que contiene, por ejemplo, de 10 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 22 átomos de carbono;
 - los óxidos de aminas etoxiladas; y
 - las mezclas de dos o varias de ellas.

20 La utilización de al menos un óxido de amina etoxilada, tal como a título no limitativo el Cecajel® OX100 de la sociedad CECA, el Aromox® T12 de la sociedad Akzo solo o en asociación con al menos un óxido de dimetilalquilamina permite, por ejemplo, aportar estabilidad al gel espumante.

Los agentes espumantes y en particular aquellos descritos anteriormente forman generalmente geles cuando se mezclan con agua, es decir que aumentan la viscosidad de la formulación sin que sea necesario añadir un agente gelificante. Sin embargo, la adición de un tal agente gelificante no está excluida de la presente invención.

25 Entre los agentes solubilizantes o hidrótopos utilizables en el marco de la presente invención se pueden citar, como ejemplo y de manera no limitativa, los xileno- o cumeno-sulfonatos de sodio. Tales agentes no son sin embargo indispensables en las composiciones ácidas según la invención.

30 Las composiciones ácidas según la presente invención que estén en forma de líquidos, de geles o de geles espumantes, concentradas o diluidas, se pueden aplicar según cualquier método conocido por el experto en la materia y, en particular, a presión o también con ayuda de una pistola pulverizadora.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de una composición de ácidos tal como se ha definido anteriormente para la destartarización, la limpieza o la disolución de todo tipo de tártaro que comprenda al menos una sal mineral u orgánica del ácido oxálico y, particularmente, al menos una sal de metal alcalinotérreo, más particularmente al menos un oxalato de calcio.

35 Además, según otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la destartarización, limpieza o disolución de todo tipo de tártaro que comprenda al menos una sal mineral u orgánica del ácido oxálico definido anteriormente, presente por ejemplo en forma de residuos, escamas, depósitos, secos o también húmedos, el cual comprende al menos una etapa de puesta en contacto de una cantidad eficaz de al menos una composición de ácidos según la invención, en forma de formulación acuosa, orgánica o hidroorgánica, en forma de solución, gel o gel espumante, tal como acaban de ser descritas, con dicha sal mineral u orgánica del ácido oxálico a eliminar, por contacto, inmersión, aspersion, pulverización, aplicación de una capa más o menos espesa, eventualmente con útiles apropiados conocidos por el experto en la materia (pinceles, brochas, espátulas, y otros), siendo seguida dicha etapa de puesta en contacto eventualmente por una o varias etapas de aclarado y/o secado.

45 La duración de puesta en contacto puede variar en grandes proporciones, en función de la concentración y cantidad de ácidos utilizados, de la naturaleza del tártaro oxalato a disolver, de la naturaleza de la superficie a limpiar, y otros. Esta etapa de puesta en contacto puede ir seguida de un tiempo de reacción necesario para la disolución del tártaro oxalato que se desea eliminar, pudiendo variar este tiempo de reacción desde algunos segundos a algunas horas, incluso algunos días según la temperatura a la cual se efectúa la limpieza, la presión de aplicación de los ácidos, la cantidad de tártaro a eliminar, su grado de incrustación, así como la naturaleza de las superficies a tratar.

50 Sin embargo, se ha observado que las asociaciones de ácidos anteriormente citadas y que forman uno de los objetos de la presente invención permiten reducir notablemente el tiempo de acción en relación a un procedimiento similar que utiliza un solo ácido, sin ácido alcanosulfónico.

La temperatura a la cual se efectúa el procedimiento descrito anteriormente puede variar en grandes proporciones y está comprendida generalmente entre -20°C y 150°C, preferentemente entre 0°C y 80°C, más preferentemente entre

10°C y 80°C. Según un modo de realización preferido, la temperatura de utilización es la temperatura ambiente o también una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y aproximadamente 80°C.

5 Así, se puede considerar el poner a temperatura la composición de ácidos y la superficie a tratar, pudiendo ser esta temperatura idéntica o diferente o también poner a temperatura bien sea la composición de ácidos o bien la superficie a tratar.

Por último, después de la etapa de tratamiento(s) y de aclarado(s) eventual(es), la superficie limpiada, dado el caso y si fuera necesario, puede ser secada según cualquier método conocido por el experto en la materia, por ejemplo, con aire, bajo corriente de aire más o menos caliente, en estufa, por calefacción (eléctrica, lámparas calefactoras), secado (papeles o textiles absorbentes), y otros.

10 Esta operación de eliminación del tártaro oxalato se puede repetir una o varias veces según la cantidad de tártaro a eliminar y su grado de incrustación sobre las superficies a tratar.

El tratamiento por la composición de ácidos tal como se acaba de definir puede ir acompañada y/o seguida eventualmente de una o varias operaciones mecánicas (agitación, raspado, cepillado, y otras) con el fin de mejorar la acción química ácida si fuera necesario.

15 Por último, el tratamiento puede ir seguido eventualmente de una o varias operaciones de aclarado, por ejemplo con agua clara, disolvente(s) o mezcla(s) de agua/disolvente(s).

20 Hay que advertir, además, que las composiciones según la invención y especialmente las composiciones sinérgicas que comprenden ácido nítrico, siendo más eficaces que el ácido nítrico utilizado solo, permiten reducir las cantidades eficaces de ácido nítrico y, por consiguiente, la aparición de fenómenos de corrosión, especialmente durante la limpieza de superficies metálicas, corrosión que se observa frecuentemente sobre dichas superficies metálicas durante la utilización de ácido nítrico solo.

25 Así, las composiciones ácidas según la presente invención encuentran utilidades realmente interesantes en todos los sectores de utilización, industriales, domésticas o de colectividades, confrontadas a problemas de aparición de tártaro oxalato resultante de la formación de sales insolubles del ácido oxálico y, especialmente las sales alcalinotérricas y, en particular, oxalato de calcio.

30 Por consiguiente, las composiciones ácidas según la presente invención pueden reemplazar ventajosamente los ácidos minerales corrientemente utilizados para la destartarización del tártaro oxalato que se puede encontrar, por ejemplo, en las industrias lecheras y queseras, en las industrias en las que se preparan bebidas fermentadas, especialmente las industrias cerveceras, en los sectores del almacenamiento o transporte y de la transformación de primicias, verduras (espinacas por ejemplo), frutas (haba del cacao, té, remolacha azucarera, y otras), carnes, pescados, y otros, pero también para la limpieza de sanitarios (fregaderos, lavabos, bañeras, duchas, retretes) e igualmente en la industria papelera y, por regla general, en todo tipo de industria confrontada a problemas de acumulación de tártaro oxalato.

35 En razón de su gran eficacia, las composiciones de ácidos de la presente invención resultan igualmente eficaces para limpiar cualquier tipo de suciedades tales como herrumbre, tártaro carbonatado, pero también cualquier tipo de suciedades orgánicas (deyecciones y estiércol de animales), y otros.

La presente invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos, sin presentar ningún carácter limitativo y que, por consiguiente, no se pueden considerar susceptibles de restringir el alcance de la invención que se reivindica.

40 **EXEMPLO 1** (comparativo)

Ensayo de disolución de carbonato de calcio con AMS / H₃PO₄

Los ensayos de disolución se realizan sobre 3 g de carbonato de calcio (cubo de mármol) sumergidos en 50 g de una composición de ácidos según la invención al 1% en agua.

45 Los ácidos utilizados son: ácido metanosulfónico (AMS) al 70% en agua de Sobegi, comercializado bajo el nombre de Scaleva®, y ácido fosfórico al 85% en agua, Normapur de VWR. Se preparan 3 mezclas en diferentes relaciones: H₃PO₄/AMS respectivamente 1/3, 1/1 y 3/1 en peso. Estas mezclas se diluyen a continuación en agua al 1% de ácidos totales.

En un frasco con cuello de 250 ml se introducen 50 g de una solución de ácidos al 1% en agua de material activo (ácidos), después 3 g de un cubo de mármol (carbonato de calcio). El frasco se cierra por medio de un tapón.

50 El frasco se dispone en un baño termostático a 70°C y se somete a agitación lateral (velocidad 100 con un aparato Politest® 20 de Bioblock Scientific) durante 5 minutos o 15 minutos.

A continuación, el cubo de mármol se retira del frasco, se seca con papel absorbente, después se sumerge en 3 baños sucesivos de cada uno 50 ml de agua ultrapura. El cubo se seca de nuevo con papel absorbente, se dispone en la estufa a 40°C durante 20 minutos. El cubo se pesa a continuación a temperatura ambiente con el fin de determinar la masa de carbonato de calcio disuelta.

5 Los resultados se indican en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Formulación de ácidos	Concentración de ácidos en agua (%)	Masa de Ca ²⁺ disueltos en 5 minutos (mg/L)	Masa de Ca ²⁺ disueltos en 15 minutos (mg/L)
H ₃ PO ₄	1,01	706	1457
AMS	1,00	1172	1961
H ₃ PO ₄ / AMS 1/1 en peso	1,01	936	1666
H ₃ PO ₄ / AMS 1/3 en peso	1,02	1082	1834
H ₃ PO ₄ / AMS 3/1 en peso	1,02	744	1513

10 Se constata que el AMS es siempre más activo que el ácido fosfórico para la disolución del carbonato de calcio. El AMS es aproximadamente 1,3 veces más activo que el ácido fosfórico después de 15 minutos y aproximadamente 1,7 veces más activo que el ácido fosfórico después de 5 minutos.

Además, la actividad de los ácidos no es proporcional al tiempo, la eficacia no es tres veces superior después de 15 minutos que después de 5 minutos.

Se concluye por lo tanto que la utilización de una mezcla de AMS y ácido fosfórico no conduce a una mejora notable de la disolución del carbonato de calcio.

15 **EJEMPLO 2** (según la invención):

Disolución de oxalato de calcio con una mezcla de AMS / H₃PO₄

Los ensayos de disolución del ejemplo 1 se realizan de nuevo reemplazando los 3 g de carbonato de calcio por 3 g de oxalato de calcio sumergidos en 50 g de una composición de ácidos según la invención, al 1% en agua.

20 La solubilización se mide por Plasma en Couplage Inductif ("Inductively Coupled Plasma" o ICP en lengua inglesa) y los resultados se indican por la concentración de iones Ca²⁺ en mg/L.

En un frasco con cuello de 250 ml se introducen 50 g de una solución de ácidos al 1% en agua de material activo (ácidos), después 3 g de oxalato de calcio. El frasco se cierra por medio de un tapón.

El frasco se dispone en un baño termostático a 70°C y se somete a agitación lateral (velocidad 100 con un aparato Politest® 20 de Bioblock Scientific) durante 5 minutos o 15 minutos.

25 La solución se filtra a continuación por un Acridisc® 0,22 µm, después la muestra se analiza por ICP.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla 2:

Tabla 2

	H ₃ PO ₄ (g)	AMS (g)	Agua desmineralizada (q.s.p. en g)	% de ácidos	H ₃ PO ₄ (%)	AMS (%)	Ca ²⁺ (mg/L)
Después de 5 min	2,4	0,0	200,0	1,01	1,01	0,00	110
	0,0	2,9	203,2	1,00	0,00	1,00	250
	1,2	1,4	200,0	1,01	0,51	0,50	230

	0,6	2,2	200,0	1,02	0,26	0,76	280
	1,8	0,8	200,0	1,02	0,75	0,27	150
Después de 15 min	2,4	0,0	200,0	1,01	1,01	0,00	120
	0,0	2,9	203,2	1,00	0,00	1,00	270
	1,2	1,4	200,0	1,01	0,51	0,50	250
	0,6	2,2	200,0	1,02	0,26	0,76	320
	1,8	0,8	200,0	1,02	0,75	0,27	170

Estos resultados muestran primero que la disolución del oxalato de calcio es en general aproximadamente 5 veces menor que la disolución del carbonato de calcio, pero que el AMS es aproximadamente 2,3 veces más activo que el ácido fosfórico.

- 5 La actividad de cada ácido no es proporcional al tiempo: no es tres veces más importante después de 15 minutos que después de 5 minutos.

En todos los casos, la adición de AMS al ácido fosfórico permite mejorar considerablemente la eficacia del ácido fosfórico. Además, las mezclas de ácidos son más activas que el AMS solo, especialmente con las mezclas H₃PO₄/AMS 1/3 se obtiene una solubilización después de 5 minutos de 280 mg/L, mientras que la teoría muestra que se debería obtener una solubilización de 215 mg/L ($110 \times 0,25 + 250 \times 0,75 = 215$ mg/L. Se observa igualmente una sinergia con la mezcla H₃PO₄/AMS 1/1 (230 mg/L en lugar de 180 mg/L) y para la mezcla H₃PO₄/AMS 3/1 (150 mg/L en lugar de 90 mg/L).

EJEMPLO 3 (según la invención):

Disolución de oxalato de calcio con una mezcla AMS / HNO₃

- 15 Se reproducen los ensayos del ejemplo 2 reemplazando el ácido fosfórico por ácido nítrico y se comparan las eficacias de las mezclas H₃PO₄/HNO₃ en relación a las mezclas AMS/HNO₃. La concentración total de ácidos en agua desmineralizada (% de materia activa) es de 1,5% en peso (cantidad de agua añadida a las soluciones madre de mezclas de ácidos: 20 g).

Los resultados se indican en la siguiente tabla 3:

20

Tabla 3

	Cantidad de ácidos (g)			% de ácidos después de la dilución			
	H ₃ PO ₄ (g)	AMS (g)	HNO ₃ (g)	H ₃ PO ₄ (%)	AMS (%)	HNO ₃ (%g)	Ca ²⁺ (mg/L)
Después de 5 minutos	1,2	-	11,8	0,17	0,00	1,33	500
	-	1,4	12,0	0,00	0,16	1,35	830
	-	7,2	7,4	0,00	0,76	0,76	570
	-	-	13,3	0,00	0,00	1,50	525
	-	14,3	-	0,00	1,50	0,00	375
	1,1	-	-	1,50	0,00	0,00	165
Después de 15 minutos	1,2	-	11,8	0,17	0,00	1,33	500
	-	1,4	12,0	0,00	0,16	1,35	830
	-	7,2	7,4	0,00	0,76	0,76	550
	-	-	13,3	0,00	0,00	1,50	525
	-	14,3	-	0,00	1,50	0,00	375
	1,1	-	-	1,50	0,00	0,00	165

De manera sorprendente la cantidad de oxalato disuelta después de 15 minutos es similar a la cantidad de oxalato disuelta después de solamente 5 minutos.

- 5 Además, las mezclas de ácidos que comprenden AMS son siempre mucho más activas que las mezclas H₃PO₄/HNO₃ y, particularmente, las mezclas que comprenden aproximadamente 1,35% de HNO₃: 830 mg/L con AMS/HNO₃, y 500 mg/L con H₃PO₄/HNO₃.

10 Estos resultados muestran que contrariamente a las mezclas HNO₃/H₃PO₄, las mezclas HNO₃/AMS presentan una sinergia: el ensayo con la mezcla AMS 0,16% y HNO₃ 1,35% permite solubilizar 830 mg/L de oxalato contra solamente 525 mg/L con la del ácido nítrico solo a 1,5%.

Se remarca así que es posible utilizar una menor cantidad de ácido nítrico cuando se asocia al AMS para solubilizar una mayor cantidad de oxalato de calcio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de destartarización, limpieza o disolución de cualquier tipo de tártaro que comprenda al menos una sal mineral u orgánica del ácido oxálico y, en particular, al menos de una sal de metal alcalinotérreo del ácido oxálico, más particularmente al menos un oxalato de calcio, en forma de residuos, escamas, depósitos, secos o también húmedos, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de puesta en contacto de una cantidad eficaz de al menos una composición de ácidos, en forma de formulación acuosa, orgánica o hidroorgánica, en forma de solución, gel o gel espumante, con dicha sal mineral u orgánica de ácido oxálico a eliminar, por contacto, inmersión, aspersión, pulverización, aplicación de una capa más o menos espesa, siendo seguida dicha etapa de puesta en contacto eventualmente de una o varias etapas de aclarado y/o secado, comprendiendo dicha composición de ácidos:
- 5 - entre 40% y 85% en peso de ácido metanosulfónico y entre 60% y 15% en peso de ácido fosfórico, por ejemplo aproximadamente 75% en peso de ácido metanosulfónico y aproximadamente 25% en peso de ácido fosfórico, o también aproximadamente 50% en peso de ácido metanosulfónico y aproximadamente 50% en peso de ácido fosfórico, o bien
- 15 - entre 5% y 30% en peso de ácido metanosulfónico y entre 95% y 70% en peso de ácido nítrico, preferentemente aproximadamente 10% en peso de ácido metanosulfónico y aproximadamente 90% en peso de ácido nítrico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en la cual la composición de ácidos es pura o está diluida en cualquier medio acuoso, orgánico, hidroorgánico, preferentemente diluida en agua a concentraciones totales de ácidos comprendidas entre 0,2% y 50% en peso en relación al peso total de la formulación, preferentemente entre 0,5% y 20%, más preferentemente entre aproximadamente 0,5% y 10% en peso en relación al peso total de la formulación.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la cual la composición de ácidos comprende además uno o varios aditivos elegidos entre:
- disolventes, agentes hidrotrópicos o solubilizantes (por ejemplo, alcoholes, ésteres, cetonas, amidas, y otros),
 - 25 - biocidas, desinfectantes (ácido bromoacético, ácido peracético, ácido salicílico, agua oxigenada, y otros),
 - agentes reológicos o de textura o espesantes o gelificantes (azúcares, polisacáridos, alginatos, sílice, sílice amorfa, gomas, y otros),
 - retardadores de llama,
 - conservantes
 - 30 - tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros (tales como alcoholes y/o aminas etoxiladas, alquil- y/o aril-sulfonatos) emulsionantes, detergentes, jabones, y otros,
 - ácidos orgánicos o minerales (por ejemplo sulfúrico, fosfórico, nítrico, sulfámico, acético, cítrico, fórmico, láctico, glicólico, oxálico, y otros),
 - agentes espumantes, antiespumantes,
 - 35 - anti-geles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, y otros);
 - colorantes,
 - perfumes, agentes odorantes, y
 - aditivos anti-corrosión,
4. Utilización de una composición de ácidos que comprende:
- 40 - entre 40% y 85% en peso de ácido metanosulfónico y entre 60% y 15% en peso de ácido fosfórico, por ejemplo aproximadamente 75% en peso de ácido metanosulfónico y aproximadamente 25% en peso de ácido fosfórico, o también 50% en peso de ácido metanosulfónico y aproximadamente 50% en peso de ácido fosfórico, o bien
- 45 - entre 5% y 30% en peso de ácido metanosulfónico y entre 95% y 70% en peso de ácido nítrico, preferentemente aproximadamente 10% en peso de ácido metanosulfónico y aproximadamente 90% en peso de ácido nítrico, para la destartarización, limpieza o disolución de cualquier tipo de tártaro que comprenda al menos una sal mineral u orgánica del ácido oxálico y, particularmente al menos una sal de metal alcalinotérreo del ácido oxálico, más particularmente al menos un oxalato de calcio.
5. Utilización según la reivindicación 4 para la eliminación del tártaro oxalato en las industrias lecheras y queseras, en las industrias en las que se preparan bebidas fermentadas, especialmente las industrias cerveceras, en el sector

de la almacenamiento, transporte y transformación de primicias, verduras (espinacas por ejemplo), frutas (haba de cacao, té, remolacha azucarera, y otras), carnes, pescados y otros, pero también para la limpieza de sanitarios, lavabos, bañeras, duchas, retretes) e igualmente en la industria papelera y, por regla general cualquier tipo de industria confrontada al problema de acumulación de tártaro oxalatado.

5