



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2011/06/24  
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2012/01/05  
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2017/08/22  
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2012/12/05  
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2011/051461  
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2012/001276  
(30) **Priorités/Priorities:** 2010/06/29 (FR1055183);  
2010/06/29 (US61/359,483)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C11D 7/60** (2006.01),  
**C02F 5/08** (2006.01), **C02F 5/10** (2006.01),  
**C11D 7/08** (2006.01), **C11D 7/34** (2006.01)  
(72) **Inventeurs/Inventors:**  
LAFFITTE, JEAN-ALEX, FR;  
SRINIVAS, VIJAY R., US  
(73) **Propriétaire/Owner:**  
ARKEMA FRANCE, FR  
(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : COMPOSITIONS ACIDES POUR L'ELIMINATION DES OXALATES**  
(54) **Title: ACID COMPOSITIONS FOR THE REMOVAL OF OXALATES**

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne le domaine du nettoyage en général, et en particulier celui du nettoyage industriel et du nettoyage domestique. Plus spécifiquement l'invention vise l'élimination du tartre, oxalaté, comprenant des sels de l'acide oxalique, et principalement des sels minéraux de l'acide oxalique, au moyen d'un mélange d'acides comprenant au moins un acide alcane-sulfonique et au moins un autre acide minéral.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 janvier 2012 (05.01.2012)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/001276 A3**

(51) Classification internationale des brevets :  
C02F 5/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2011/051461

(22) Date de dépôt international :  
24 juin 2011 (24.06.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
61/359,483 29 juin 2010 (29.06.2010) US  
1055183 29 juin 2010 (29.06.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne  
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
LAFFITTE, Jean-Alex [FR/FR]; 26, Boulevard des  
Pyrénées, F-64000 Pau (FR). SRINIVAS, Vijay R. [US/  
US]; 508 Colfelt Court, Chester, Exton, Pennsylvania  
19341 (US).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; Arkema France, (drd-  
dpi), 420 Rue d'Estienne d'Orves, F-92705 COLOMBES  
cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale :

22 mars 2012

(54) Title : ACID COMPOSITIONS FOR THE REMOVAL OF OXALATES

(54) Titre : COMPOSITIONS ACIDES POUR L'ÉLIMINATION DES OXALATES

(57) Abstract : The invention relates to the field of cleaning in general and, in particular, that of industrial cleaning and domestic cleaning. More specifically, the invention is intended for the removal of oxalate scale comprising oxalic acid salts, mainly mineral salts of oxalic acid, using a mixture of acids including at least one alkane sulfonic acid and at least one other mineral acid.

(57) Abrégé : La présente invention concerne le domaine du nettoyage en général, et en particulier celui du nettoyage industriel et du nettoyage domestique. Plus spécifiquement l'invention vise l'élimination du tartre, oxalaté, comprenant des sels de l'acide oxalique, et principalement des sels minéraux de l'acide oxalique, au moyen d'un mélange d'acides comprenant au moins un acide alkane-sulfonique et au moins un autre acide minéral.



WO 2012/001276 A3

## COMPOSITIONS ACIDES POUR L'ÉLIMINATION DES OXALATES

**[0013]** La présente invention concerne le domaine du nettoyage en général, et en particulier celui du nettoyage industriel et du nettoyage domestique. Plus  
5 spécifiquement l'invention vise l'élimination du tartre, principalement du tartre oxalaté, c'est-à-dire l'élimination de résidus comprenant des sels de l'acide oxalique, et principalement des sels minéraux de l'acide oxalique, tels que les oxalates de métaux alcalins et alcalino-terreux, typiquement les oxalates de  
10 calcium, de sodium, de potassium et autres.

**[0014]** Les sels de l'acide oxalique, en particulier les sels alcalino-terreux et notamment l'oxalate de calcium, sont connus pour être des solides peu solubles dans l'eau, et dans la plupart des compositions détergentes connues. Il est  
15 nécessaire d'utiliser des acides, le plus souvent des acides minéraux forts et à des concentrations relativement élevées, pour parvenir à solubiliser et ainsi éliminer ces sels qui sont notamment responsables de la formation de tartre dans de très nombreux domaines.

**[0015]** Cependant les acides utilisés aujourd'hui se montrent peu efficaces, ou pas suffisamment efficaces, ou bien encore peu respectueux de l'environnement. Ainsi, l'acide chlorhydrique, qui présente une efficacité pourtant satisfaisante, conduit souvent à une oxydation prématurée des aciers inoxydables, et surtout une  
20 corrosion par piqûres, ce qui ne peut être accepté dans l'industrie agro-alimentaire.

**[0016]** L'acide sulfamique et l'acide phosphorique, qui ne contiennent pas d'ions  
25 chlorure, sont agréés pour le traitement des installations en contact avec les denrées alimentaires. L'acide sulfurique est évité car il conduit à la formation de sulfate de calcium très peu soluble.

**[0017]** L'acide méthanesulfonique (désigné aussi par l'abréviation AMS) est préconisé pour l'élimination des tartres carbonatés et oxalates, et son pouvoir

détartrant est généralement supérieur à celui des acides couramment utilisés dans ces applications.

**[0006]** Les oxalates sont présents dans de très nombreux domaines, en particulier dans tous les domaines où sont présents des micro-organismes vivants, et notamment dans l'industrie agro-alimentaire, dans la préparation, le stockage et le transport des produits mettant en œuvre, ou susceptibles de subir, une fermentation ou des dégradations dues à la fermentation desdits micro-organismes.

**[0007]** Ainsi, les tartres oxalatés sont présents dans les salissures habituellement rencontrées dans les industries laitière, fromagère, dans les industries où sont préparées des boissons fermentées notamment les industries brassicoles, dans les domaines du stockage, du transport, et de la transformation des primeurs, légumes, fruits, viandes, poissons, et autres.

**[0008]** Les oxalates sont également responsables d'entartrage dans les industries de la préparation de la pâte à papier, de la fabrication de sucre à partir de betterave sucrière, du stockage, de la transformation et le traitement des fèves de cacao, du thé, et autres.

**[0009]** Les tartres oxalatés sont également la cause des salissures présentes dans les sanitaires (cuisines, salles de bain, douches et toilettes) domestiques et des collectivités.

**[0010]** Les oxalates conduisent ainsi, par accumulation, à la formation de résidus solides difficilement éliminables, provoquant un phénomène d'entartrage, pouvant notamment boucher partiellement ou totalement les canalisations, et/ou former une couche de protection pour le développement des bactéries qui ne pourront par conséquent ne pas être éliminées, même lors du lavage par des agents désinfectants ou biocides.

**[0011]** Ce phénomène d'entartrage représente ainsi de véritables problèmes en termes de rendements de production, d'hygiène et de santé.

**[0012]** Il est donc important et nécessaire de disposer de compositions de nettoyage des tartres oxalatés toujours plus efficaces, plus respectueuses de l'environnement, et d'action rapide, nécessitant des volumes de compositions nettoyantes moins importants.

**[0018]** Les inventeurs ont maintenant découvert que l'efficacité des acides minéraux ou organiques, en particulier des acides minéraux vis-à-vis de l'élimination des tartres oxalatés, peut être fortement augmentée lorsqu'ils sont utilisés en association avec au moins un acide alcane-sulfonique, ceci permettant  
5 d'atteindre, en totalité ou en partie, les objectifs précités.

**[0019]** Ainsi, il a été trouvé que l'association d'au moins un acide alcane-sulfonique avec au moins un acide minéral conduit à une efficacité de dissolution des oxalates organiques ou minéraux, et en particulier des oxalates minéraux, tel que l'oxalate de calcium, beaucoup plus importante que lorsque lesdits acides  
10 minéraux sont utilisés seuls.

**[0020]** L'invention a donc pour principal objet une composition de détartrage des oxalates comprenant, ou consistant en, un mélange d'au moins un acide alcane-sulfonique avec au moins un autre acide minéral.

**[0015a]** Selon un mode réalisation, l'invention a pour objet une composition de  
15 détartrage des oxalates comprenant, ou consistant en, un mélange d'au moins un acide alcane-sulfonique avec l'acide nitrique, ledit au moins un acide alcane-sulfonique étant l'acide méthanesulfonique et la composition comprenant entre 5% et 30% en poids d'acide méthanesulfonique et entre 95% et 70% en poids d'acide nitrique.

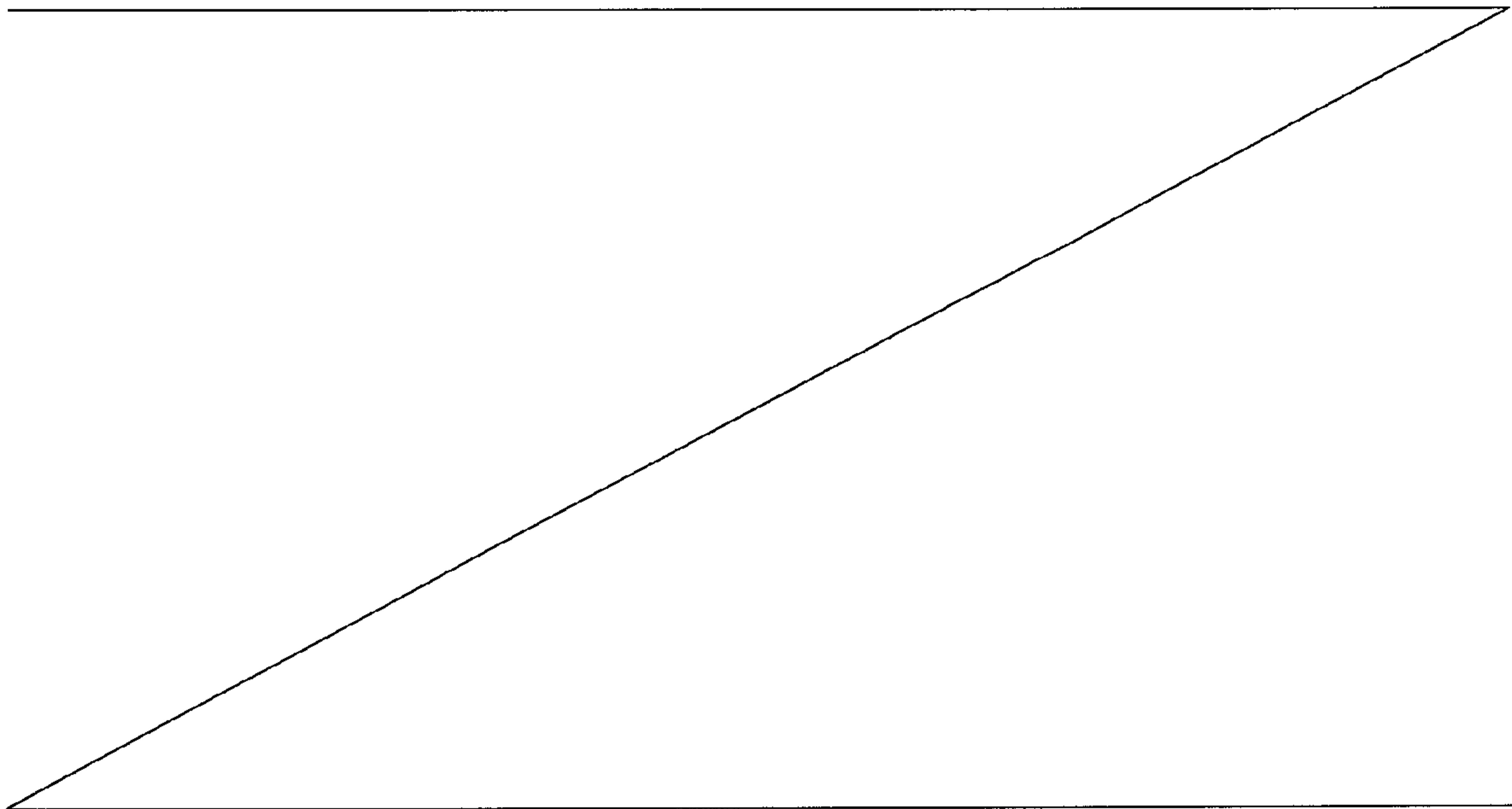
**[0015b]** Selon un autre mode réalisation, l'invention a pour objet un procédé de  
20 détartrage, de nettoyage ou de dissolution de tout type de tartre comprenant au moins un sel minéral ou organique de l'acide oxalique, sous forme de résidus, écailles, dépôts, secs ou encore humides, ledit procédé comprenant au moins une étape de mise en contact d'une quantité efficace d'au moins une composition  
25 d'acides selon l'invention, sous forme de formulation aqueuse, organique ou hydro-organique, sous forme de solution, de gel ou de gel moussant, avec ledit sel minéral ou organique d'acide oxalique à éliminer, par contact, immersion, aspersion, pulvérisation, application d'une couche plus ou moins épaisse.

3a

**[0021]** Par acide minéral, on entend tous les acides minéraux connus et en particulier ceux communément utilisés par l'homme du métier pour l'élimination/la dissolution des oxalates, plus particulièrement les acides minéraux choisis parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide sulfamique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique, et autres, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions. Les acides minéraux préférés dans le cadre de la présente invention sont les acides phosphorique et nitrique, ainsi que leurs mélanges.

**[0022]** Dans la présente invention, on entend par acide alcane-sulfonique préférentiellement les acides alcane-sulfoniques de formule  $R-SO_3H$ , où R représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

**[0023]** Les acides alcane-sulfoniques utilisables dans le cadre de la présente invention sont particulièrement choisis parmi l'acide méthane-sulfonique, l'acide éthane-sulfonique, l'acide n-propane-sulfonique, l'acide *iso*-propane-sulfonique, l'acide n-butane-sulfonique, l'acide *iso*-butane-sulfonique, l'acide *sec*-butane-sulfonique, l'acide *tert*-butane-sulfonique, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.



**[0019]** Selon un mode de réalisation préféré, l'acide alcane-sulfonique utilisé dans le cadre de la présente invention est l'acide méthane-sulfonique ou l'acide éthane-sulfonique, de manière tout à fait préférée l'acide utilisé est l'acide méthane-sulfonique.

5 **[0020]** Ainsi, la présente invention met en œuvre au moins un acide alcane-sulfonique choisi parmi les acides alcane-sulfoniques à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence au moins de l'acide méthane-sulfonique (AMS), tel que commercialisé par la société Arkema sous la dénomination Scaleva<sup>®</sup>, ou encore par la société B.A.S.F. sous la dénomination  
10 Lutropur<sup>®</sup>.

**[0021]** Par « tartre oxalaté » au sens de la présente invention, on entend tout type de résidu solide ou pâteux, minéral ou organique comprenant au moins un sel organique ou minéral de l'acide oxalique, et en particulier au moins un sel de  
15 métal alcalino-terreux de l'acide oxalique, plus particulièrement au moins un oxalate de calcium.

**[0022]** Dans la présente invention, les expressions « détartrage des oxalates », « nettoyage de tartre oxalaté », et « dissolution des salissures oxalatées » signifient le nettoyage, le décapage de tous types de surfaces souillées, enduites,  
20 recouvertes, en totalité ou en partie par des résidus, écailles, dépôts, secs ou encore humides, comprenant au moins un sel de l'acide oxalique défini précédemment, par élimination, dissolution, desdits résidus, écailles ou dépôts.

**[0023]** Ces expressions englobent également l'élimination partielle ou totale des résidus solides ou pâteux comprenant au moins un sel d'acide oxalique, comme  
25 défini plus haut, qui sont responsables des salissures, dépôts, colmatages non prévus ou non souhaitables, et qui sont habituellement retirés/éliminés par des moyens chimiques et/ou physiques.

**[0024]** Il a été découvert de manière tout à fait surprenante que l'association d'au  
30 moins un acide alcane-sulfonique avec au moins un acide minéral conduit à une composition acide détartrante beaucoup plus efficace que la composition acide ne contenant pas d'acide alcane-sulfonique.

**[0025]** Selon un premier mode de réalisation préférée, la présente invention concerne une solution de détartrage des oxalates comprenant de l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) et un acide alcane-sulfonique, de préférence l'acide méthanesulfonique (AMS).

5 **[0026]** Il a été observé qu'une quantité équivalente de cette association  $H_3PO_4$ /AMS par rapport à la même quantité d' $H_3PO_4$ , permet la dissolution d'une plus grande quantité de tartre oxalaté, notamment d'oxalate de calcium.

**[0027]** En outre lorsque l'association comprend entre 40% et 85% d'AMS et entre 60% et 15% d' $H_3PO_4$ , par exemple environ 75% d'AMS et environ 25% d' $H_3PO_4$ ,  
10 ou encore environ 50% d'AMS et environ 50% d' $H_3PO_4$ , une synergie a été observée, c'est-à-dire que ladite association  $H_3PO_4$ /AMS permet une dissolution plus efficace que celle à laquelle on s'attend théoriquement par calcul, pour dissoudre de l'oxalate de calcium.

**[0028]** Les pourcentages (%) indiqués dans la description de la présente  
15 invention sont exprimés en poids, sauf mention expresse contraire. L'acide méthanesulfonique utilisé dans la présente invention est de l'acide méthanesulfonique à 70% dans l'eau. L'acide phosphorique est de l'acide phosphorique à 85% dans l'eau et l'acide nitrique est de l'acide nitrique à 68% dans l'eau.

20 **[0029]** Selon un deuxième mode de réalisation préféré, la présente invention concerne une solution de détartrage des oxalates comprenant de l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) et un acide alcane-sulfonique, de préférence l'acide méthane sulfonique.

**[0030]** Il a par ailleurs été observé que lorsque l'association comprend entre 5% et 30% d'AMS et entre 95% et 70% d' $HNO_3$ , de préférence environ 10% d'AMS et  
25 environ 90% d' $HNO_3$ , une synergie a été observée, c'est-à-dire que ladite association  $HNO_3$ /AMS permet une dissolution plus efficace que l' $HNO_3$  utilisé seul, mais aussi plus efficace que l'AMS utilisé seul, pour dissoudre de l'oxalate de calcium.

30 **[0031]** Les compositions selon l'invention sont ainsi tout particulièrement bien adaptées pour le nettoyage et la dissolution des tartres oxalates. Grâce à leur caractère acide, ces associations conviennent en outre pour l'élimination de tous

autres types de salissure également présentes avec les oxalates, qu'il s'agisse de salissures organiques ou minérales, telle que le carbonate de calcium.

**[0032]** Les compositions de détartrage des oxalates selon l'invention peuvent être utilisées pures ou diluées dans tout milieu aqueux, organique, ou hydro-  
5 organique. On préfère cependant les formulations aqueuses, c'est-à-dire diluées à l'eau par exemple à des concentrations totales d'acides comprises entre 0,2% et 50% par rapport au poids total de la formulation, de préférence entre 0,5% et 20%, de préférence encore entre environ 0,5% et 10% par rapport au poids total de la formulation.

10 **[0033]** La concentration en acides dans la formulation dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels on peut citer la quantité et la nature des oxalates à nettoyer, la nature et la forme de la surface à nettoyer, la température à laquelle est appliquée la formulation, et autres. L'homme du métier saura adapter la concentration en acides dans la formulation sans efforts excessifs.

15 **[0034]** Les compositions acides selon l'invention peuvent être formulées sous forme de mélanges concentrés, concentrés pouvant être dilués par l'utilisateur final. En variante, les formulations peuvent également être des formulations prêtes à l'emploi, c'est-à-dire qu'elles ne nécessitent pas d'être diluées. Enfin, au sens de la présente invention, les compositions acides peuvent être constituées  
20 exclusivement d'au moins un acide alcane-sulfonique et d'au moins un acide minéral, éventuellement et de préférence en solution dans l'eau, à diverses concentrations.

**[0035]** En outre, les compositions de détartrage acides selon l'invention peuvent être formulées par addition éventuelle d'un ou plusieurs additifs, tels que par  
25 exemple ceux choisis parmi :

- solvants, agents hydrotropes ou solubilisants (par exemple alcools, esters, cétones, amides, et autres),
- biocides, désinfectants (acide bromo-acétique, acide peracétique, acide salicylique, eau oxygénée, et autres),
- 30 • agents rhéologiques ou de texture ou épaississants ou gélifiants (sucres, polysaccharides, alginates, silice, silice amorphe, gommés et autres),

- retardateurs de flamme,
- conservateurs,
- tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères (tels que alcools et/ou amines éthoxylés, alkyl- et/ou aryl-sulfonates) émulsifiants, détergents, savons, et autres ;
- acides organiques ou minéraux (par exemple sulfurique, phosphorique, nitrique, sulfamique, acétique, citrique, formique, lactique, glycolique, oxalique et autres),
- agents moussants, antimoussants,
- anti-gels (par exemple éthylèneglycol, propylèneglycol, et autres) ;
- colorants,
- parfums, agents odorants,
- additifs anti-corrosion,
- et autres additifs connus de l'homme du métier.

15

**[0036]** Selon une variante, les compositions acides de la présente invention sont formulées sous forme de gel. Il a en effet été observé que les formulations sous forme de gels peuvent s'avérer très efficaces pour l'élimination des salissures à base de tartre oxalaté, non seulement en raison du gel lui-même qui permet une action plus longue du principe actif acide (le gel « adhère » plus longtemps sur les surfaces, par rapport à une formulation aqueuse), mais aussi en raison du pouvoir nettoyant amélioré, par rapport à d'autres formulations-gels.

20

**[0037]** Les agents gélifiants et les tensio-actifs utilisables dans les formulations sous forme de gel peuvent être de tout type connu de l'homme du métier qui saura, sans difficulté particulière et en s'inspirant des exemples qui suivent, choisir et adapter la nature des agents gélifiants et des tensio-actifs appropriés.

25

**[0038]** Selon un autre aspect, la présente invention concerne une formulation sous forme de gel moussant. Les gels moussants sont en effet tout particulièrement intéressants car ils produisent une mousse collante, autrement dit une mousse adhérente aux surfaces souillées, tout en requérant une

30

consommation moindre de matière active acide nettoyante, et présentent l'avantage d'une meilleure rinçabilité, c'est-à-dire une élimination plus simple et plus efficace, tout en nécessitant une moins grande quantité d'eau.

**[0039]** Selon le domaine et le mode d'application, les gels moussants peuvent être formulés sous forme de concentré, et avec une faible viscosité appropriée, puis dilués avant emploi jusqu'à obtenir l'efficacité attendue, quant à la viscosité et au pouvoir moussant.

**[0040]** Dans les formulations de gel moussant décrites ci-dessus, l'agent moussant peut être choisi parmi les agents moussants couramment utilisés par l'homme du métier, et de préférence parmi les oxydes d'amines, comme par exemple :

- les oxydes de diméthylalkylamine, la chaîne alkyle étant une chaîne « grasse », contenant par exemple de 10 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone ;
- les oxydes d'amines éthoxylées ; et
- les mélanges de deux ou plusieurs d'entre elles.

**[0041]** L'utilisation d'au moins un oxyde d'amine éthoxylée, tel que, à titre non limitatif le Cecajel<sup>®</sup> OX100 de la société CECA, ou l'Aromox<sup>®</sup> T12 de la société Akzo seul ou association avec au moins un oxyde de diméthylalkylamine permet par exemple d'apporter de la stabilité au gel moussant.

**[0042]** Les agents moussants, et en particulier ceux décrits ci-dessus, forment généralement des gels lorsqu'ils sont mélangés à l'eau, c'est-à-dire qu'ils augmentent la viscosité de la formulation, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un agent gélifiant. Toutefois l'ajout d'un tel agent gélifiant n'est pas exclu de la présente invention.

**[0043]** Parmi les agents solubilisants ou hydrotropes utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer, à titre d'exemple et de manière non limitative les xylène- ou cumène-sulfonates de sodium. De tels agents ne sont toutefois pas indispensables dans les compositions acides selon l'invention.

**[0044]** Les compositions acides selon la présente invention, qu'elles soient sous forme liquides, de gels ou de gels moussants, concentrées ou diluées, peuvent

être appliquées selon toute méthode connue de l'homme du métier, et en particulier sous pression, ou encore à l'aide d'un pistolet pulvérisateur.

**[0045]** Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition d'acides telle que définie précédemment pour le détartrage, le nettoyage ou la dissolution de tout type de tartre comprenant au moins un sel minéral ou organique de l'acide oxalique, et en particulier au moins un sel de métal alcalino-terreux, plus particulièrement au moins un oxalate de calcium.

**[0046]** Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de détartrage, de nettoyage ou de dissolution de tout type de tartre comprenant au moins un sel minéral ou organique de l'acide oxalique défini ci-dessus présent par exemple sous forme de résidus, écailles, dépôts, secs ou encore humides, comprenant au moins une étape de mise en contact d'une quantité efficace d'au moins une composition d'acides selon l'invention, sous forme de formulation aqueuse, organique ou hydro-organique, sous forme de solution, de gel ou de gel moussant, telles qu'elles viennent d'être décrites, avec ledit sel minéral ou organique d'acide oxalique à éliminer, par contact, immersion, aspersion, pulvérisation, application d'une couche plus ou moins épaisse, éventuellement à l'aide d'outils appropriés connus de l'homme du métier (pinceaux, brosses, spatules, et autres), ladite étape de mise en contact étant éventuellement suivie d'une ou plusieurs étapes de rinçage et/ou de séchage.

**[0047]** La durée de mise en contact peut varier dans de grandes proportions, en fonction de la concentration et de la quantité d'acides utilisés, de la nature du tartre oxalaté à dissoudre, de la nature de la surface à nettoyer, et autres. Cette étape de mise en contact peut être suivie d'un temps de réaction nécessaire à la dissolution du tartre oxalaté que l'on souhaite éliminer, ce temps de réaction pouvant varier de quelques secondes à quelques heures, voire quelques jours, selon la température à laquelle est effectué le nettoyage, la pression d'application des acides, la quantité de tartre à éliminer, son degré d'incrustation, ainsi que la nature des surfaces à traiter.

**[0048]** Toutefois, il a été observé que les associations d'acides précités et qui forment un des objets de la présente invention permettent de réduire notablement la durée d'action par rapport à un procédé similaire mettant en œuvre un seul acide, sans acide alcane-sulfonique.

5 **[0049]** La température à laquelle est effectué le procédé décrit ci-dessus peut varier dans de grandes proportions et est généralement comprise entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$ , de préférence entre  $0^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$ , de préférence encore entre  $10^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$ . Selon un mode de réalisation préféré, la température d'utilisation est la température ambiante ou encore une température comprise entre la température  
10 ambiante et environ  $80^{\circ}\text{C}$ .

**[0050]** Il peut ainsi être envisagé de mettre en température la composition d'acides et la surface à traiter, cette température pouvant être identique ou différente, ou encore de mettre en température soit la composition d'acides, soit la surface à traiter.

15 **[0051]** Enfin, après l'étape de traitement(s), et de rinçage(s) éventuel(s), la surface nettoyée peut être, le cas échéant et si nécessaire, séchée, selon toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple à l'air, sous courant d'air plus ou moins chaud, en étuve, par chauffage (électrique, lampes chauffantes), essuyage (papiers ou textiles absorbants), et autres.

20 **[0052]** Cette opération d'élimination de tartre oxalaté peut être répétée une ou plusieurs fois selon la quantité de tartre à éliminer, et son degré d'incrustation sur les surfaces à traiter.

**[0053]** Le traitement par la composition d'acides tel qu'il vient d'être défini peut éventuellement être accompagné et/ou suivi d'une ou plusieurs opérations  
25 mécaniques (agitation, raclage, brossage, et autres), afin d'améliorer l'action chimique acide, si nécessaire.

**[0054]** Enfin, le traitement peut être éventuellement suivi d'une ou plusieurs opérations de rinçage, par exemple à l'eau claire, solvant(s) ou mélange(s) eau/solvant(s).

**[0055]** Il est en outre à noter que les compositions selon l'invention, et notamment les compositions synergiques comprenant de l'acide nitrique étant plus efficaces que l'acide nitrique utilisé seul, permettent de réduire les quantités efficaces d'acide nitrique et par conséquent l'apparition des phénomènes de corrosion, notamment lors  
5 du nettoyage de surfaces métalliques corrosion qui est fréquemment observée sur lesdites surfaces métalliques lors de l'utilisation d'acide nitrique seul.

**[0056]** Ainsi, les compositions d'acides selon la présente invention trouvent des utilisations tout à fait intéressantes dans tous les domaines d'utilisation, industriels, domestiques ou de collectivités, confrontés aux problèmes d'apparition de tartre  
10 oxalaté, résultant de la formation de sels insolubles de l'acide oxalique et notamment les sels alcalino-terreux et en particulier l'oxalate de calcium.

**[0057]** Les compositions d'acides selon la présente invention peuvent par conséquent avantageusement remplacer les acides minéraux couramment utilisés pour le détartrage de tartre oxalaté qui peut par exemple être trouvé dans les  
15 industries laitières et fromagères, dans les industries où sont préparées les boissons fermentées notamment les industries brassicoles, dans les domaines du stockage, du transport, et de la transformation des primeurs, légumes (épinards par exemple), fruits (fève de cacao, thé, betterave à sucre et autres), viandes, poissons, et autres, mais aussi pour le nettoyage des sanitaires (évier, lavabos, baignoires, douches,  
20 toilettes) et également dans l'industrie papetière, et en règle générale, tout type d'industrie confrontée au problème de l'accumulation de tartre oxalaté.

**[0058]** En raison de leur grande efficacité, les compositions d'acides de la présente invention s'avèrent également efficaces pour nettoyer tout type de salissures, telles que rouille, tartre carbonaté, mais aussi tous types de salissures organiques  
25 (déjections et fientes animales), et autres.

**[0059]** Les revendications ne doivent pas être limitées dans leur portée par les réalisations préférentielles illustrées dans les exemples, mais doivent recevoir l'interprétation la plus large qui soit conforme à la description dans son ensemble.

**EXEMPLE 1** (comparatif) :**Essai de dissolution de carbonate de calcium avec AMS / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

5 **[0060]** Les tests de dissolution sont réalisés sur 3 g de carbonate de calcium (cube de marbre) plongés dans 50 g d'une composition d'acides selon l'invention à 1% dans l'eau.

**[0061]** Les acides utilisés sont l'acide méthanesulfonique (AMS) à 70% dans l'eau de Sobegi, commercialisé sous le nom de Scaleva<sup>®</sup>, et l'acide phosphorique  
10 à 85% dans l'eau, Normapur de VWR. On prépare 3 mélanges de ratios différents : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AMS respectivement 1/3, 1/1, et 3/1 en poids. Ces mélanges sont ensuite dilués à 1% d'acides totaux dans l'eau.

**[0062]** Dans un flacon à col de 250 mL sont introduits 50 g d'une solution d'acides à 1% dans l'eau de matière active (acides), puis 3 g d'un cube de marbre  
15 (carbonate de calcium). Le flacon est fermé au moyen d'un bouchon.

**[0063]** Le flacon est placé dans un bain thermostaté à 70°C et mis sous agitation latérale (vitesse 100 sur appareil Politest<sup>®</sup> 20 de Bioblock Scientific) pendant 5 minutes ou 15 minutes.

**[0064]** Le cube de marbre est ensuite retiré du flacon, séché avec du papier absorbant, puis immergé dans 3 bains successifs de chacun 50 mL d'eau ultra-  
20 pure. Le cube est à nouveau séché sur papier absorbant, est placé à l'étuve à 40°C pendant 20 minutes. Le cube est ensuite pesé à température ambiante afin de déterminer la masse de carbonate de calcium dissous.

**[0065]** Les résultats sont présentés dans le tableau 1 suivant :

25

**-- Tableau 1 --**

<b>Formulation d'acides</b>	<b>Concentration d'acides dans l'eau (%)</b>	<b>masse de Ca<sup>2+</sup> dissous à 5 minutes (mg/L)</b>	<b>masse de Ca<sup>2+</sup> dissous à 15 minutes (mg/L)</b>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,01	706	1457
AMS	1,00	1172	1961
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / AMS 1/1 en poids	1,01	936	1666
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / AMS 1/3 en poids	1,02	1082	1834
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / AMS 3/1 en poids	1,02	744	1513

**[0066]** On constate que l'AMS est toujours plus actif que l'acide phosphorique pour la dissolution du carbonate de calcium. L'AMS est environ 1,3 fois plus actif que l'acide phosphorique, après 15 minutes et environ 1,7 fois plus actif que  
5 l'acide phosphorique après 5 minutes.

**[0067]** En outre, l'activité des acides n'est pas proportionnelle au temps, l'efficacité n'est pas trois fois supérieure après 15 minutes qu'après 5 minutes.

**[0068]** On conclut donc que l'utilisation d'un mélange d'AMS et d'acide phosphorique ne conduit pas à une amélioration notable de la dissolution de  
10 carbonate de calcium.

**EXEMPLE 2** (selon l'invention) :

**Dissolution d'oxalate de calcium avec un mélange AMS / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

**[0069]** Les tests de dissolution de l'exemple 1 sont réalisés à nouveau en remplaçant les 3 g de carbonate de calcium par 3 g d'oxalate de calcium plongés dans 50 g d'une composition d'acides selon l'invention à 1% dans l'eau.  
15

**[0070]** La solubilisation est mesurée par Plasma à Couplage Inductif (« Inductively Coupled Plasma » ou ICP en langue anglais) et les résultats sont  
20 donnés par la concentration en ions Ca<sup>2+</sup> en mg/L.

**[0071]** Dans un flacon à col de 250 mL sont introduits 50 g d'une solution d'acides à 1% dans l'eau de matière active (acides), puis 3 g d'oxalate de calcium. Le flacon est fermé au moyen d'un bouchon.

**[0072]** Le flacon est placé dans un bain thermostaté à 70°C et mis sous agitation latérale (vitesse 100 sur appareil Politest<sup>®</sup> 20 de Bioblock Scientific) pendant  
25 5 minutes ou 15 minutes.

**[0073]** La solution est ensuite filtrée sur un Acridisc<sup>®</sup> 0,22 µm, puis l'échantillon est analysé par ICP.

**[0074]** Les résultats sont présentés dans le tableau 2 suivant :

**-- Tableau 2 --**

	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g)	AMS (g)	Eau déminéralisée (q.s.p. en g)	% d'acides	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%)	AMS (%)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
Après 5 minutes	2,4	0,0	200,0	1,01	1,01	0,00	<b>110</b>
	0,0	2,9	203,2	1,00	0,00	1,00	<b>250</b>
	1,2	1,4	200,0	1,01	0,51	0,50	<b>230</b>
	0,6	2,2	200,0	1,02	0,26	0,76	<b>280</b>
	1,8	0,8	200,0	1,02	0,75	0,27	<b>150</b>
Après 15 minutes	2,4	0,0	200,0	1,01	1,01	0,00	<b>120</b>
	0,0	2,9	203,2	1,00	0,00	1,00	<b>270</b>
	1,2	1,4	200,0	1,01	0,51	0,50	<b>250</b>
	0,6	2,2	200,0	1,02	0,26	0,76	<b>320</b>
	1,8	0,8	200,0	1,02	0,75	0,27	<b>170</b>

**[0075]** Ces résultats montrent tout d'abord que la dissolution de l'oxalate de calcium est en général environ 5 fois moindre que la dissolution du carbonate de calcium, mais que l'AMS est environ 2,3 fois plus actif que l'acide phosphorique.

**[0076]** L'activité de chaque acide n'est pas proportionnelle au temps : elle n'est pas trois fois plus importante après 15 minutes qu'après 5 minutes.

**[0077]** Dans tous les cas, l'ajout d'AMS dans l'acide phosphorique permet d'améliorer considérablement l'efficacité de l'acide phosphorique. En outre, les mélanges d'acides sont plus actifs que l'AMS seul, notamment avec les mélanges H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AMS 1/3, on obtient une solubilisation après 5 minutes de 280 mg/L, alors que la théorie montre que l'on devrait obtenir une solubilisation de 215 mg/L (110 x 0,25 + 250 x 0,75 = 215 mg/L). Une synergie est également observée avec le mélange H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AMS 1/1 (230 mg/L au lieu de 180 mg/L) et pour le mélange H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AMS 3/1 (150 mg/L au lieu de 90 mg/L).

**EXEMPLE 3** (selon l'invention) :**Dissolution d'oxalate de calcium avec un mélange AMS / HNO<sub>3</sub>**

**[0078]** On reproduit les essais de l'exemple 2 en remplaçant l'acide phosphorique par l'acide nitrique, et on compare les efficacités des mélanges H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> par rapport aux mélanges AMS/HNO<sub>3</sub>. La concentration totale d'acides dans l'eau déminéralisée (% de matière active) est de 1,5% en poids (quantité d'eau ajoutée dans les solutions mères de mélanges d'acides : 20 g).

**[0079]** Les résultats sont présentés dans le tableau 3 suivant :

**-- Tableau 3 --**

	<b>Quantité d'acides (g)</b>			<b>% d'acides après dilution</b>			<b>Ca<sup>2+</sup> (mg/L)</b>
	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (g)</b>	<b>AMS (g)</b>	<b>HNO<sub>3</sub> (g)</b>	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (%)</b>	<b>AMS (%)</b>	<b>HNO<sub>3</sub> (%g)</b>	
Après 5 minutes	1,2	-	11,8	0,17	0,00	1,33	<b>500</b>
	-	1,4	12,0	0,00	0,16	1,35	<b>830</b>
	-	7,2	7,4	0,00	0,76	0,76	<b>570</b>
	-	-	13,3	0,00	0,00	1,50	<b>525</b>
	-	14,3	-	0,00	1,50	0,00	<b>375</b>
	1,1	-	-	1,50	0,00	0,00	<b>165</b>
Après 15 minutes	1,2	-	11,8	0,17	0,00	1,33	<b>500</b>
	-	1,4	12,0	0,00	0,16	1,35	<b>830</b>
	-	7,2	7,4	0,00	0,76	0,76	<b>550</b>
	-	-	13,3	0,00	0,00	1,50	<b>525</b>
	-	14,3	-	0,00	1,50	0,00	<b>375</b>
	1,1	-	-	1,50	0,00	0,00	<b>165</b>

**[0080]** De manière surprenante, la quantité d'oxalate dissous après 15 minutes est similaire à la quantité d'oxalate dissous après seulement 5 minutes.

**[0081]** En outre, les mélanges d'acides comprenant l'AMS sont toujours beaucoup plus actifs que les mélanges H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, et en particulier les

mélanges comprenant environ 1,35% d' $\text{HNO}_3$  :830 mg/L avec AMS/ $\text{HNO}_3$ , et 500 mg/L avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$ / $\text{HNO}_3$ .

**[0082]** Ces résultats montrent que, contrairement aux mélanges  $\text{HNO}_3$ / $\text{H}_3\text{PO}_4$ , les mélanges  $\text{HNO}_3$ /AMS présentent une synergie : l'essai avec le mélange AMS  
5 0,16% et  $\text{HNO}_3$  1,35% permet de solubiliser 830 mg/L d'oxalate, contre seulement 525 mg/L avec de l'acide nitrique seul à 1,5%.

**[0083]** On remarque ainsi qu'il est possible d'utiliser une moins grande quantité d'acide nitrique, lorsqu'il est associé à de l'AMS pour solubiliser une plus grande quantité d'oxalate de calcium.

**REVENDEICATIONS**

1. Composition de détartrage des oxalates comprenant, ou consistant en, un mélange d'au moins un acide alcane-sulfonique avec l'acide nitrique, ledit au  
5 moins un acide alcane-sulfonique étant l'acide méthanesulfonique et la composition comprenant entre 5% et 30% en poids d'acide méthanesulfonique et entre 95% et 70% en poids d'acide nitrique.
2. Composition selon la revendication 1, comprenant environ 10% en poids  
10 d'AMS et environ 90% en poids d'HNO<sub>3</sub>.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, comprenant en outre de l'acide phosphorique.
- 15 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, pure ou diluée, dans tout milieu aqueux, organique, ou hydro-organique.
5. Composition selon la revendication 4, diluée à l'eau à des concentrations  
20 totales d'acides comprises entre 0,2% et 50% en poids par rapport au poids total de la formulation.
6. Composition selon la revendication 5, diluée à l'eau à des concentrations  
25 totales d'acides comprises entre 0,5% et 20% en poids par rapport au poids total de la formulation.
7. Composition selon la revendication 5 ou 6, diluée à l'eau à des concentrations totales d'acides comprises entre 0,5% et 10% en poids par rapport au poids total de la formulation.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant en outre un ou plusieurs additifs choisis parmi :
- solvants, agents hydrotropes ou solubilisants,
  - biocides, désinfectants,
  - 5 • agents rhéologiques ou de texture ou épaississants ou gélifiants,
  - retardateurs de flamme,
  - conservateurs,
  - tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères émulsifiants, détergents, savons,
  - 10 • acides organiques ou minéraux,
  - agents moussants, antimoussants,
  - anti-gels,
  - colorants,
  - parfums, agents odorants, et
  - 15 • additifs anti-corrosion.
9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle les solvants, les agents hydrophobes ou les solubilisants sont des alcools, des esters, des cétones ou des amides.
- 20
10. Composition selon la revendication 8, dans laquelle les biocides ou les désinfectants sont des acides bromo-acétiques, des acides peracétiques, des acides salicyliques ou de l'eau oxygénée.
- 25
11. Composition selon la revendication 8, dans laquelle les agents rhéologiques ou de texture ou épaississants ou gélifiants sont des sucres, des polysaccharides, des alginates, de la silice, de la silice amorphe ou des gommés.

12. Composition selon la revendication 8, dans laquelle les tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères sont des alcools et/ou amines éthoxylés, ou des alkyl- et/ou aryl-sulfonates.
- 5 13. Composition selon la revendication 8, dans laquelle les acides organiques ou minéraux sont des acides sulfuriques, des acides phosphoriques, des acides nitriques, des acides sulfamiques, des acides acétiques, des acides citriques, des acides formiques, des acides lactiques, des acides glycoliques, ou des acides oxaliques.
- 10 14. Composition selon la revendication 8, dans laquelle les anti-gels sont de l'éthylène glycol ou du propylène glycol.
- 15 15. Procédé de détartrage, de nettoyage ou de dissolution de tout type de tartre comprenant au moins un sel minéral ou organique de l'acide oxalique, sous forme de résidus, écailles, dépôts, secs ou encore humides, ledit procédé comprenant au moins une étape de mise en contact d'une quantité efficace d'au moins une composition d'acides selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, sous forme de formulation aqueuse, organique ou hydro-organique, sous forme de solution, de gel ou de gel moussant, avec ledit sel minéral ou organique d'acide oxalique à éliminer, par contact, immersion, aspersion, pulvérisation, application d'une couche plus ou moins épaisse.
- 20 16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel ladite étape de mise en contact est suivie d'une ou plusieurs étapes de rinçage et/ou de séchage.
- 25 17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, dans lequel ledit au moins un sel minéral ou organique de l'acide oxalique est un sel de métal alcalino-terreux de l'acide oxalique.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le sel de métal alcalino-terreux de l'acide oxalique est un oxalate de calcium.

5 19. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, pour le détartrage, le nettoyage ou la dissolution de tout type de tartre comprenant au moins un sel minéral ou organique de l'acide oxalique.

10 20. Utilisation selon la revendication 19, dans lequel ledit au moins un sel minéral ou organique de l'acide oxalique est un sel de métal alcalino-terreux de l'acide oxalique.

21. Utilisation selon la revendication 20, dans lequel le sel de métal-alcalino-terreux de l'acide oxalique est un oxalate de calcium.

15

22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, pour l'élimination de tartre oxalaté dans les industries laitières et fromagères, dans les industries où sont préparées les boissons fermentées, dans les domaines du stockage, du transport, et de la transformation des primeurs, légumes, fruits,  
20 viandes, poissons, mais aussi pour le nettoyage des sanitaires et également dans l'industrie papetière.

23. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, pour l'élimination de tartre oxalaté dans les industries brassicoles.