

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 118**

51 Int. Cl.:

C23F 14/02 (2006.01)

C02F 5/12 (2006.01)

C02F 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2013 PCT/FR2013/050484**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13132193**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2013 E 13715277 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2823086**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un producto antisarro**

30 Prioridad:

07.03.2012 FR 1252062

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.10.2017

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%)**

**3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR;**

**UNIVERSITÉ ABDERRAHMANE MIRA (33.3%) y
ODYSSEE ENVIRONNEMENT (33.3%)**

72 Inventor/es:

GAMBY, JEAN;

BELARBI, ZINEB;

CHAAL, LILA;

CHAUSSEC, FABRICE, GUÉNOLÉ;

MAKHLOUFI, LAID;

SAIDANI, BOUALEM;

TRIBOLLET, BERNARD y

SOTTA, BRUNO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 638 118 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

Procedimiento de fabricación de un producto antisarro

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un producto llamado "antisarro", es decir destinado a retrasar la aparición de sarro.

5 Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de tal producto antisarro a base de extractos de plantas destinado a retrasar la aparición de sarros en los conductos de flujo de agua.

El uso del agua es común hoy en día en numerosos aparatos o instalaciones, tanto a nivel doméstico como a nivel industrial. Estos aparatos o instalaciones contienen numerosos elementos en contacto con el agua durante su utilización.

10 Tales elementos son, por ejemplo, cañerías, tuberías de alimentación o de desagüe, griferías o similares, en el marco de las lavadoras de ropa o de los lavavajillas para aplicaciones domésticas o incluso en los circuitos de refrigeración industrial cerrados o semi-abiertos.

Sin embargo, el contacto del agua con estos elementos es a menudo perjudicial a largo plazo, siendo estos elementos objeto de depósitos de sarros incrustantes a lo largo de su utilización.

15 Los depósitos incrustantes, en lo sucesivo y más comúnmente llamados sarros, están esencialmente constituidos de sales de metales alcalinotérreos (calcio y magnesio) y su formación está ligada a numerosos parámetros. Entre estas sales, el carbonato de calcio es el principal elemento perturbador en numerosas instalaciones inmobiliarias corrientes, tales como las instalaciones de producción y de distribución de agua fría y/o caliente, las instalaciones municipales o departamentales de distribución de agua, los sistemas de enfriamiento de agua para torres de refrigeración, etc.

Estos sarros tienen muchos efectos perjudiciales sobre las instalaciones. Entre ellos, los considerables sobrecostes económicos generados por la necesidad regular de limpieza, así como la degradación progresiva que provocan.

25 Por otra parte, la acumulación de sarros constituye un obstáculo para el agua en circulación, donde se produce esta acumulación y reduce así progresivamente las secciones de paso del agua o de cualquier otro fluido que deba circular por el sitio de esta acumulación. Esta acumulación puede llegar a veces hasta obstruir por completo la sección de paso, pudiendo causar una disfunción y una degradación de la instalación.

Para luchar contra este fenómeno, existen numerosos métodos destinados a eliminar estos depósitos y a limpiar las instalaciones. Estos métodos conocidos se basan en tratamientos tales como tratamientos físicos, tratamientos magnéticos o incluso tratamientos químicos a base de inhibidores.

30 Estos tratamientos presentan numerosos inconvenientes, en particular los tratamientos físicos y magnéticos que no siempre son fáciles de realizar y que no siempre garantizan una limpieza eficaz.

Más comúnmente, se utilizan los tratamientos químicos a base de inhibidores que se añaden directamente al agua en circulación en las instalaciones, de manera que se impide el depósito en origen.

35 Sin embargo, estos tratamientos químicos son, por definición, poco ecológicos y representan un riesgo para el medio ambiente (véase el protocolo REACH establecido por la Comisión Europea, sobre la autorización y comercialización de sustancias químicas, que entró en vigor el 01/06/2007). Además, es poco ventajoso eliminar un depósito en la instalación mediante la generación de otro depósito, asociando los residuos de dicho depósito en la instalación y los residuos del tratamiento químico utilizado, a la salida de la instalación.

40 Existen tratamientos antisarros derivados de extractos de plantas como por ejemplo los tratamientos descritos en las publicaciones científicas de S. Suharso et al. 2011, A. M. Abdel Gaber et al. 2008 et A.M. Abdel Gaber et al 2011, sin embargo su eficacia alcanza como máximo el 85 %.

Por consiguiente, la presente invención tiene por objeto dar a conocer un procedimiento de tratamiento contra el sarro que sea ecológico, que incorpora un inhibidor ecológico, o "inhibidor verde" que sea respetuoso con el medio ambiente, a la vez que retrasa, impide o elimina la presencia de tales depósitos de sarros.

45 La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un producto antisarro, que comprende al menos las siguientes etapas:

- una etapa de preparación de materia vegetal que comprende saponósidos, osas y holósidos y flavonoides,
- una etapa de infusión de dicha materia vegetal,
- una etapa de filtración de dicha infusión,

- una etapa de preparación de solución antisarro a partir de un filtrado obtenido durante la etapa de filtración, caracterizado porque la etapa de infusión se realiza con ayuda de agua a ebullición y porque la materia vegetal proviene de plantas de al menos una de las siguientes familias: Caryophyllaceae, Asteraceae, Illecebraceae o Urticaceae y porque comprende una etapa de fraccionamiento polar inicial realizado a partir del filtrado obtenido durante la etapa de filtración.

5

La etapa de preparación de la materia vegetal permite obtener dicha materia vegetal bajo la forma más adecuada para su tratamiento posterior. En este caso, esta etapa incluye una pluralidad de sub-etapas con el fin de obtener la materia vegetal bajo la forma de materia vegetal molida que se conserva para utilización posterior.

10

Según un modo ventajoso de realización del procedimiento de fabricación según la invención, la materia vegetal se obtiene a partir de plantas de tipo *Parietaria* que pertenecen a una de las siguientes familias: Caryophyllaceae tal como la *Paronychia argentae* Lam, Asteraceae tal como la *inula viscosa*, Illecebraceae, Urticaceae o Anacardiaceae.

Según una característica, la materia vegetal comprende catecoles.

15

La materia vegetal recolectada a partir de estas familias de plantas se muele en una primera etapa de preparación. Por razones de facilidad de recolección, y según la planta seleccionada, la materia vegetal se subdivide en 3 partes: sumidades floridas, flores y hojas. Cada una de las partes de la materia vegetal así molida (independientemente o conjuntamente) se somete a infusión a continuación en proporciones y tiempos seleccionados, y después se filtra con el fin de conservar una solución que contiene los componentes antisarro sin contener los residuos de la infusión.

20

Los extractos acuosos, eventualmente procedentes de cada una de las partes de la planta, así obtenidos, comprenden los principios activos de la materia vegetal que constituyen el agente inhibidor del tratamiento. Cada extracto acuoso se añade él mismo a las soluciones o a las aguas susceptibles de generar los depósitos de sarros con el fin de inhibir el efecto incrustante. Por ejemplo, la solución incrustante utilizada en las redes puede ser complementada con el extracto acuoso en proporciones de 1 mL de extracto acuoso por 99 mL de la solución incrustante.

25

El producto antisarro, obtenido por el procedimiento de la invención a partir de materias vegetales naturales, no presenta efectos nocivos para el medio ambiente. Además, dicho producto inhibe la formación de sarro de manera eficaz, como lo demuestran los resultados de los ensayos presentados en esta memoria más adelante.

30

Con el fin de optimizar los resultados obtenidos por el filtrado y de aislar los principios activos que actúan como agentes inhibidores, el procedimiento según la invención comprende una etapa de fraccionamiento polar inicial realizado a partir del filtrado obtenido durante la etapa de filtración, más particularmente del extracto acuoso (a partir de infusiones de flores o de sumidades floridas o de hojas) obtenido durante la etapa de filtración. Tal fraccionamiento inicial se realiza preferiblemente sobre una columna de fraccionamiento de sílice inversa C18, columna rellena de sílice inversa o minicolumna comercial de fraccionamiento SEP PAK C18.

35

El fraccionamiento inicial tiene la ventaja de proceder a la exclusión de todos los compuestos retenidos en la columna C18 y que corresponden a los compuestos menos polares. Este fraccionamiento inicial puede ser considerado como una fase preparatoria de la cromatografía denominada "preparativa" de exclusión, porque las biomoléculas que permanecen enganchadas a la columna C18 son en una buena parte, especies que no tienen ningún efecto inhibidor de los sarros o incluso son perjudiciales para esta inhibición.

40

La fracción denominada F, que corresponde al filtrado no retenido por la columna C18, se conserva y constituye un primer filtrado que presenta los efectos inhibidores deseados.

La fracción F contiene los compuestos polares del filtrado obtenido durante la etapa de filtración. Esta fracción F permite inhibir la incrustación, en condiciones experimentales idénticas, en comparación con la infusión cruda o el extracto acuoso solo. En tales experimentos, se entiende por tiempo de incrustación el tiempo necesario para el recubrimiento total de un electrodo en una solución incrustante por el carbonato de calcio.

45

Entre los compuestos más polares de la fracción F, es decir, de la solución no retenida por la columna C18, no todos participan en la inhibición del sarro y pueden incluso disminuir la acción del compuesto o compuestos que desempeñan un papel en el mecanismo general de inhibición.

50

Para evitar esto, el procedimiento comprende una etapa de fraccionamiento secundario realizada a partir de una fracción polar obtenida durante la etapa de fraccionamiento inicial. La separación de los compuestos efectuada durante la etapa de fraccionamiento secundario se hace según el gradiente de polaridad.

El fraccionamiento secundario se realiza sobre columna de carbono. Este segundo fraccionamiento sobre columna de carbono permite afinar la purificación del filtrado obteniendo una solución que comprende principalmente los únicos elementos que tienen un efecto inhibidor de los sarros. Cuando la fracción F procedente de la columna C18 se introduce en la columna de carbono, los elementos más polares de dicha fracción F son retenidos por dicha columna de carbono. Típicamente, la introducción en la columna de carbono de la fracción F, obtenida ella misma

por la introducción del extracto crudo en la columna C18, permite una selección de los elementos del extracto crudo que tienen una polaridad intermedia, siendo separados los otros elementos de la solución y no pudiendo así perturbar la capacidad inhibidora de los sarros de la solución según la invención. Esta etapa de fraccionamiento secundario se puede hacer sobre una columna rellena de carbones activos o de mini-columnas comerciales a base de carbono.

Este fraccionamiento secundario va seguido por una etapa de selección de los elementos de polaridad intermedia procedentes de la etapa de fraccionamiento secundario, es decir una selección de los filtrados no retenidos por esta columna. Durante esta etapa de selección, se retienen preferiblemente dos fracciones, una primera fracción se denomina fracción C0 y corresponde al filtrado no retenido sobre la columna de carbono después de la inserción de la fracción F en la misma y una segunda fracción denominada en lo sucesivo fracción C100 se recoge después de la introducción de un eluato compuesto de 100 % de isopropanol en la columna de carbono después de haber recogido la fracción C0.

Las fracciones C0 y C100 obtenidas después de esta etapa de selección permiten obtener resultados óptimos, siendo la inhibición de la incrustación con un tratamiento procedente de tales soluciones más eficaz que con el tratamiento obtenido por simple filtración de las materias vegetales.

En un perfeccionamiento, que permite la exclusión de otros compuestos presentes en las fracciones C0 y C100 que no presentan interés para la fórmula final del inhibidor o de los inhibidores, el procedimiento incluye una etapa de decantación de las fracciones obtenidas por el fraccionamiento secundario y una etapa de selección del sobrenadante obtenido durante esta decantación. Una etapa de decantación recogiendo la fracción C100 o la fracción C0 permite aislar los compuestos del principio o principios activos de la solución.

Se realiza una selección sobre la decantación obtenida y se conserva sólo el sobrenadante según la invención. Este sobrenadante constituye la fase metanólica de dicha decantación. Los sobrenadantes obtenidos después de liofilización (a partir de la decantación en 1 mL de metanol en C0 y después en C100) permiten mejorar sensiblemente la inhibición del sarro. Preferiblemente, la fórmula empírica del compuesto mayoritario es $C_7H_{13}N_2O_2$. Esta fórmula incluye ventajosamente los compuestos minoritarios de las fórmulas empíricas $C_9H_{17}O_2$, $C_8H_{13}O_3$ (absorbancia alrededor de 30 y 18 % respectivamente), y de los compuestos muy minoritarios de las fórmulas empíricas $C_{10}H_{21}O$ y $C_{10}H_9N_2$ (absorbancia inferior a 5 %).

En una variante de realización, la invención prevé una purificación de la fracción C100 sobre columna de intercambio iónico. Esta purificación mejora también la selección de los únicos elementos inhibidores de sarros según la invención. Tal purificación de la fracción C100 se efectúa, por ejemplo, sobre una resina de intercambio iónico de lecho mixto (Mix Bed Resin AG 501 -X8, Bio Rad). Esta resina está compuesta de una mezcla de la fase de intercambio de aniones de tipo AG 1 -X8 y de la fase de intercambio de cationes de tipo AG 50-X8. Los disolventes utilizados son, preferiblemente, la etanolamina y la trietanolamina.

Una variante de procedimiento de separación por intercambio iónico utiliza una columna rellena de gel Sephadex (Sephadex LH 20) equilibrado en metanol. En esta variante, el eluato es preferiblemente una mezcla de agua (10 %) y de metanol (90 %) después del fraccionamiento de C0 y C100, incluso un eluato de agua (20 %) - metanol (80 %).

Preferiblemente, la fracción C100 se purifica sobre una columna de intercambio iónico AG501 X8 utilizando como eluyente etanolamina 1 M a pH 11,6. Esta purificación permite obtener una solución que presenta un efecto inhibidor importante.

Ventajosamente, el disolvente utilizado durante esta purificación comprende aminas. Así, el disolvente más adecuado para eluir la molécula activa es la etanolamina o la trietanolamina.

La presencia de estas aminas mejora de forma consecuente la inhibición del sarro. Además, estas aminas permiten obtener una solución capaz de luchar a la vez contra el sarro y contra la corrosión en las instalaciones domésticas y/o industriales.

En una variante del procedimiento según la invención, se incluye una etapa de purificación de la fracción F, por al menos una cromatografía con preferencia de tipo HPLC (cromatografía en fase líquida a alta presión), entre la etapa de filtración y la etapa de preparación de la solución antisarro. Esta variante del procedimiento permite afinar la purificación de la fracción F permitiendo optimizar la concentración de compuesto inhibidor "verde" en la solución antisarro.

La invención tiene también por objeto un producto antisarro obtenido por el procedimiento según la invención y más específicamente un producto antisarro obtenido por el procedimiento según la invención y que tiene diferentes familias de biomoléculas tales como los saponósidos, las osas y holósidos, los flavonoides y eventualmente los catecoles. El componente mayoritario del producto según la invención tiene preferiblemente una relación masa/carga $m/z = 157,1$ y es de la fórmula empírica $C_7H_{13}N_2O_2$. Sin embargo, existen compuestos minoritarios de las fórmulas empíricas $C_9H_7O_2$, $C_8H_{13}O_3$, $C_{10}H_{21}O$ y $C_{10}H_9N_2$.

La invención se refiere también al uso del producto según la invención mediante la adición al agua en circulación en un aparato o una instalación, eventualmente asociado con un producto anticorrosión formador de película tal como la etanolamina o la trietanolamina.

5 La presente invención se describe ahora con ayuda de ejemplos únicamente ilustrativos y de ninguna manera limitativos del alcance de la invención, y a partir de los dibujos adjuntos, en los cuales:

- La figura 1 representa un organigrama de las etapas del procedimiento según la invención;
- La figura 2 representa un gráfico que muestra las variaciones de intensidad de la corriente comparadas para una superficie de acero con diferentes soluciones producidas por el procedimiento de la invención, por una parte, y por otra parte con una solución que no contiene el producto de la invención.

10 La figura 1 representa un organigrama de las etapas del procedimiento según la invención.

El procedimiento según la invención, que permite producir un producto antisarro ecológico, comprende una etapa de preparación 1 de la materia vegetal a base de dicho producto. La primera fase de esta etapa de preparación 1 es una etapa de recolección 2 de materia vegetal.

15 La recolección de materia vegetal se hace sobre la parte aérea de las plantas recolectadas, es decir sobre las sumidades floridas, las hojas y/o las flores de la planta. La recolección se realiza preferiblemente en plantas de la familia Caryophyllaceae, o Illecebraceae o Asteraceae o Urticaceae.

Una vez recolectada la materia vegetal, se muele 3 esta última con ayuda de un molino eléctrico o de cualquier otro procedimiento conocido por los expertos en la técnica que permita obtener una materia vegetal molida con un tamaño del orden de 1 o 2 mm.

20 Con el fin de ser conservada de manera óptima para su uso posterior, la materia vegetal molida se seca 4 a temperatura ambiente protegida de la luz en un sitio bien aireado y/o ventilado. Este procedimiento de secado permite evitar, por una parte, la fotooxidación, y, por otra parte, la formación de moho.

Para asegurar su buena conservación, la materia vegetal así obtenida se conserva 5 en cajas herméticamente cerradas, preferiblemente con vacío parcial.

25 Después de esta etapa de preparación 1 de la materia vegetal, el procedimiento según la invención comprende una etapa de infusión 6 de esta última. Esta infusión se realiza en agua destilada a ebullición durante un período de tiempo adecuado.

30 La infusión se puede realizar con 20 g de polvo de materia vegetal, obtenido durante la etapa de preparación de esta última, puestos en infusión en 100 mL de agua destilada, llevada a ebullición durante 15 minutos. En tales proporciones, la infusión se realiza preferiblemente en un matraz Erlenmeyer de 250 mL cerrado, estando al menos parcialmente obstruido durante el tiempo de infusión, por ejemplo, con ayuda de un vidrio de reloj.

35 Una etapa de filtración 7 posterior permite extraer del filtrado obtenido por la infusión un extracto acuoso desprovisto de residuos, en este caso de residuos de la materia vegetal en infusión. Este extracto acuoso se completa eventualmente 8 con agua destilada llevada a ebullición con el fin de completar el volumen perdido por la retirada de los residuos. Esta agua destilada ha sido utilizada ventajosamente previamente para lavar los residuos de materia vegetal antes de su incorporación al extracto acuoso. Se conservan, por ejemplo, volúmenes de extractos acuosos de 100 mL, protegidos de la luz en frascos herméticamente cerrados.

Esta etapa de filtración 7 permite evitar la formación de un depósito de materia vegetal en el caso de utilización de la infusión cruda.

40 El extracto acuoso obtenido por estas etapas constituye ya por sí mismo una solución antisarro, como demuestran los resultados de los experimentos presentados en la figura 2. Así, una etapa de preparación 9 de solución antisarro a partir de un extracto acuoso obtenido después de la etapa de filtración 7 es fácilmente realizable mediante la adición de 1 mL de extracto acuoso a 99 mL de agua incrustante.

45 En un perfeccionamiento, el procedimiento según la invención comprende una etapa de fraccionamiento polar inicial 10. Este fraccionamiento se realiza preferiblemente sobre una columna Sep-PAK C18 según el gradiente de polaridad agua/metanol a partir del extracto acuoso obtenido durante la etapa de filtración.

La etapa de fraccionamiento inicial 10 consiste en separar los elementos más polares de los elementos menos polares del extracto acuoso. Es necesario para esto, preparar la columna C18, así como el extracto acuoso.

50 La columna C18 se equilibra con una fase acuosa ácida mediante la introducción de 5 mL de ácido trifluoroacético al 0,1 % (también denominado TFA). Esta operación se puede repetir varias veces con el fin de asegurar un buen equilibrio de la columna C18, por ejemplo, tres veces.

El extracto acuoso de la infusión se acidifica antes de la inserción en la columna C18 de manera que se obtiene una solución de TFA al 0,1 %, por ejemplo, para 3 mL de extracto acuoso crudo, se utilizarán 30 µL de TFA al 10 %.

El extracto acuoso acidificado se filtra a continuación a través de un filtro para excluir todas las partículas superiores a 0,2 µm, por ejemplo, con ayuda de un filtro comercial "minisart".

5 Este extracto acuoso acidificado y filtrado se introduce en la columna C18 que retiene los elementos menos polares del extracto, no siendo retenidos por la columna los elementos más polares del extracto. El eluato así obtenido, que corresponde a los elementos no retenidos por la columna C18 y denominado en lo sucesivo fracción F, incluye los elementos más polares del extracto acuoso. Este eluato es directamente utilizable para la preparación 9 de un producto antisarro según la invención.

10 Dicha etapa de fraccionamiento inicial 10 presenta un importante interés, porque permite a través de una simple etapa, la inserción única del extracto crudo en una columna C18, por ejemplo, una columna de sílice inversa C18, para obtener una solución que excluye una parte importante de compuestos que no tienen un efecto inhibitor del sarro. Además, esta etapa de fraccionamiento inicial es fácilmente realizable a gran escala mediante la utilización de grandes columnas C18.

15 Con el fin de purificar lo más posible los productos obtenidos por el procedimiento según la invención limitándolos a los componentes que presentan un efecto inhibitor, el eluato obtenido después del fraccionamiento inicial 10, que comprende los elementos más polares del extracto acuoso, se utiliza durante una etapa de fraccionamiento secundario 12.

20 La extracción durante este fraccionamiento secundario 12 se basa en la distribución de los compuestos entre la fase líquida y la fase sólida, siendo el eluato una mezcla de agua/isopropanol. Este fraccionamiento secundario se realiza preferiblemente sobre una columna de carbono DPE Hypercarb, siguiendo un gradiente de polaridad de isopropanol/agua.

Se realiza una etapa de selección 13, con el fin de no conservar más que los elementos menos polares del eluato obtenido durante el fraccionamiento inicial 10.

25 Típicamente, el fraccionamiento se efectúa en un primer tiempo por la introducción en la columna de carbono de la fracción F obtenida después del fraccionamiento inicial 10, siendo seleccionada la fracción no retenida por la columna de carbono durante este fraccionamiento secundario y denominada en lo sucesivo fracción C0, para la fabricación del producto antisarro 9.

30 En una variante, después de la inserción de la fracción F en la columna de carbono, se introduce en dicha columna de carbono un eluyente compuesto únicamente de isopropanol. Los elementos recogidos después de la inserción de este eluyente constituyen una solución denominada en lo sucesivo fracción C100 que también puede ser seleccionada para su inclusión en el producto antisarro, esta fracción C100 constituye una variante de la solución antisarro según la invención.

35 Un perfeccionamiento del procedimiento según la invención que permite una purificación más avanzada de la solución obtenida por el procedimiento según la invención prevé la liofilización de la fracción C0 o de la fracción C100 antes de una etapa de decantación 11. Los residuos secos de las fracciones C0 y C100 liofilizadas se disuelven en 1 mL de metanol. Una centrifugación, por ejemplo, del orden de 8 kg durante 2 min, permite obtener una decantación con dos fases: un sobrenadante y un sedimento. La fase metanólica sobrenadante de esta decantación se conserva para constituir un producto antisarro ecológico y purificado.

40 Las etapas sucesivas del procedimiento según la invención permiten obtener un producto en forma de solución que comprende saponósidos, osas y holósidos, flavonoides. En el caso de una decantación a partir de la fracción C100, catecoles, además de los compuestos mencionados anteriormente. Según la etapa del procedimiento a partir de la cual se selecciona la solución para la inserción en el producto, otros componentes están presentes en dicha solución, conservando sin embargo esta última un efecto inhibitor de los sarros.

45 Un perfeccionamiento del procedimiento según la invención permite afinar la purificación de la fracción F permitiendo optimizar la concentración de la solución inhibitora.

50 Esta etapa de purificación de la fracción F procedente de dicha filtración prevé, especialmente, el paso de dicha fracción en una mini columna de cromatografía preparativa de tipo "Sep pak diol" con un gradiente de acetonitrilo/agua. La composición del gradiente mantenida se compone de 60 % de acetonitrilo y 40 % de agua. El eluato obtenido se denomina fracción F60.

A continuación, la fracción F60 se analiza más finamente gracias a una cromatografía HPLC en una columna Diol de mayor capacidad y que permite separar y fraccionar F60 en función del tiempo. El fraccionamiento de la fracción F60 se realiza durante 15 minutos a una temperatura de 40 °C. El fraccionamiento se realiza con ayuda de un gradiente lineal:

- a partir de una solución que contiene 100 % de un disolvente B (compuesto de acetonitrilo (90 %) y agua (10 %)) y 0 % de un disolvente A (compuesto de acetonitrilo (10 %) y de agua (90 %));
- para llegar al final del fraccionamiento, a una solución que contiene 0 % del disolvente B y 100 % del disolvente A.

5 La recolección de los compuestos cuyo tiempo de migración está comprendido entre 10 min y 11,6 min presenta una actividad antisarro. Esta fracción se denomina F60_2.

A continuación, se realiza una cromatografía HPLC sobre la fracción F60_2, en una columna Diol, idéntica a la precedente, que permite así separar y fraccionar F60_2 en función del tiempo. Durante este fraccionamiento, los disolventes son los mismos que se han utilizado precedentemente. Sin embargo, el gradiente lineal se programa esta vez a partir de 100 % de B y 0 % de A hasta 30 % de B y 70 % de A, durante 13 minutos a una temperatura de 40 °C. La recolección de los compuestos cuyo tiempo de migración está comprendido entre 10 min y 11 min presenta una actividad antisarro. Esta fracción se denomina F60_2_1.

15 Finalmente, la fracción F60_2_1 se analiza más finamente por cromatografía HPLC equipada esta vez con una columna "Kinetex C18" de alta resolución y que permite separar y fraccionar F60_2_1 en función del tiempo. Durante este fraccionamiento, los disolventes utilizados son acetonitrilo y agua. El gradiente es lineal y se programa de la siguiente manera: 100 % de agua y 0 % de acetonitrilo hasta 100 % de acetonitrilo y 0 % de agua durante 6 minutos a una temperatura de 40 °C. La recolección de los compuestos cuyo tiempo de migración está comprendido entre 3,5 min y 4,5 min presenta una actividad antisarro. Esta fracción se denomina T.

20 Las fracciones F60, F60_2, F60_2_1 y T tienen la ventaja de estar libres de compuestos que no entran en la fórmula inhibidora. Además, tienen una concentración de alrededor de $1,08 \times 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$. En la técnica anterior, la concentración clásica de uso de un inhibidor está comprendida entre 1 a 10 mg.L^{-1} .

La purificación de la fracción F en fracción T permite aumentar la eficacia del inhibidor a concentraciones muy bajas para una eficacia siempre máxima, puesto que se elimina el 100 % del sarro.

25 Además, estas fracciones resultan siempre eficaces especialmente durante los ensayos de temperatura en los que los problemas de incrustaciones son más problemáticos. Por ejemplo, para un ensayo de incrustación realizado a 20 °C, la fracción F60 da una eficacia óptima a una concentración de $1,08 \times 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$ y a una concentración de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$ para una temperatura de 45 °C.

30 Por otra parte, una de las ventajas de estas fracciones es que todas ellas son hidrófilas y no es necesario añadir a las mismas ningún aditivo para ayudar a la solubilización permitiendo así preparar una solución antisarro concentrada del orden de $10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$ (10^{-4} ppm), que tiene una eficacia del 100 %, para temperaturas de uso entre 20 y 45 °C.

Además, las soluciones, cualquiera que sea la etapa a partir de la cual se seleccionan, constituyen un producto antisarro en forma de líquido o sólido después de una etapa de liofilización. Este producto puede ser asociado con un producto anticorrosión para luchar contra los dos fenómenos a la vez: depósito de sarro y corrosión.

35 La figura 2 representa un gráfico que muestra las variaciones en la intensidad de la corriente comparadas para una superficie de acero con diferentes soluciones (15, 16, 17) producidas por el procedimiento de la invención, por una parte, y con una solución que no contiene el producto de la invención, por otra parte (14).

Para demostrar el efecto inhibitor del producto obtenido, se han realizado diferentes ensayos de incrustación por electroquímica.

40 En un primer tiempo, se ha realizado un ensayo en un agua natural incrustante no tratada con el fin de servir como referencia (14).

En un segundo tiempo, los ensayos se realizan con los tratamientos a partir de los productos que se pueden obtener en las diferentes etapas del procedimiento según la invención.

45 Los ensayos son ensayos de cronoamperometría, una incrustación del electrodo a lo largo del tiempo que se traduce en un recubrimiento del electrodo y una intensidad de corriente que se reduce o incluso se anula.

Los ensayos se realizan a partir de un agua incrustante a 45 °F (grados franceses: norma de dureza del agua) a una velocidad de rotación de la superficie a 500 vueltas por minuto, a un potencial impuesto de $E = -1 \text{ V/ECS}$, con un electrodo con punta de acero de 5 mm de diámetro en 100 mL de solución. Los ensayos se realizan durante un período de 600 minutos.

50 La curva de referencia 14, de trazo continuo, que corresponde al tiempo de incrustación en el agua natural sola (sin aditivos antisarro), muestra una incrustación completa y homogénea del disco central del electrodo.

La curva de puntos 15, que representa el tiempo de incrustación para una solución que comprende 99 mL de agua natural, y 1 mL de extracto acuoso obtenido directamente por la etapa de infusión, muestra un recubrimiento del centro del electrodo parcial y no homogéneo. Por lo tanto, el extracto acuoso añadido así a una solución incrustante inhibe mucho la incrustación del electrodo.

- 5 La curva de trazos discontinuos alternados con puntos 16, que representa el tiempo de incrustación para una solución que comprende 99 mL de agua natural y 1 mL de eluato obtenido después del fraccionamiento inicial, muestra una ausencia de recubrimiento del centro del electrodo. La incrustación con una solución de este tipo es por lo tanto muy inhibida.

- 10 Como se muestra en la curva 17 de trazos discontinuos representativa de una solución que comprende 99 mL de agua y 1 mL del eluido obtenido por el fraccionamiento secundario, dicho fraccionamiento secundario permite obtener una solución que asegura una intensidad de corriente mayor y que todavía inhibe la incrustación.

- 15 La obtención de estas diferentes soluciones a partir de las etapas del procedimiento según la invención, permite por la incorporación en las aguas destinadas a circular en las instalaciones o aparatos que tienen el riesgo de llenarse de sarro, del producto obtenido por el procedimiento, la circulación de un agua que no genera incrustaciones indeseables de manera simple, rápida, realizable a gran escala, y sobre todo de manera ecológica puesto que el producto antisarro se obtiene a partir de plantas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de producto antisarro, que comprende al menos las siguientes etapas:
 - una etapa de preparación (1) de materia vegetal que comprende saponósidos, osas y holósidos y flavonoides,
 - 5 – una etapa de infusión (6) de dicha materia vegetal,
 - una etapa de filtración (7) de dicha infusión,
 - una etapa de preparación (9) de la solución antisarro a partir de un filtrado obtenido durante la etapa de filtración,
- 10 caracterizado porque la etapa de infusión (6) se realiza con ayuda de agua a ebullición y porque la materia vegetal proviene de plantas de al menos una de las siguientes familias: Caryophyllaceae, Asteraceae, Illecebraceae o Urticaceae y porque comprende una etapa de fraccionamiento polar inicial (10) realizado a partir del filtrado obtenido durante la etapa de filtración.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la materia vegetal comprende catecoles.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque comprende una etapa de fraccionamiento secundario (12) efectuada a partir de una fracción polar obtenida durante la etapa de fraccionamiento inicial.
4. El procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la separación de los compuestos efectuada durante la etapa de fraccionamiento secundario se realiza según el gradiente de polaridad.
- 20 5. El procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 5, caracterizado porque comprende una etapa de selección (13) de los elementos de polaridad intermedia procedentes de la etapa de fraccionamiento secundario.
6. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa de fraccionamiento inicial se efectúa sobre una columna de fraccionamiento de sílice inversa C18.
7. El procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque la etapa de fraccionamiento secundario se efectúa sobre una columna rellena de carbones activos o de mini columnas comerciales a base de carbono.
- 25 8. El procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque comprende una etapa de decantación de las fracciones obtenidas por el fraccionamiento secundario y una etapa de selección del sobrenadante obtenido durante esta decantación.
- 30 9. Un producto antisarro obtenido por el procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones precedentes.
10. El producto según la reivindicación precedente, caracterizado porque su componente mayoritario tiene una relación masa/carga $m/z = 157,1$ y tiene la fórmula empírica $C_7H_{13}N_2O_2$.
11. El producto según la reivindicación precedente, caracterizado porque contiene componentes minoritarios de la fórmula empírica $C_9H_{17}O_2$, $C_8H_{13}O_3$, $C_{10}H_{21}O$ y $C_{10}H_9N_2$.
- 35 12. Uso del producto según la reivindicación 10, para añadir en el agua de circulación en un aparato o una instalación.
13. El uso del producto según la reivindicación precedente, asociado con un producto anticorrosión de formación de película, tal como la etanolamina o la trietanolamina.

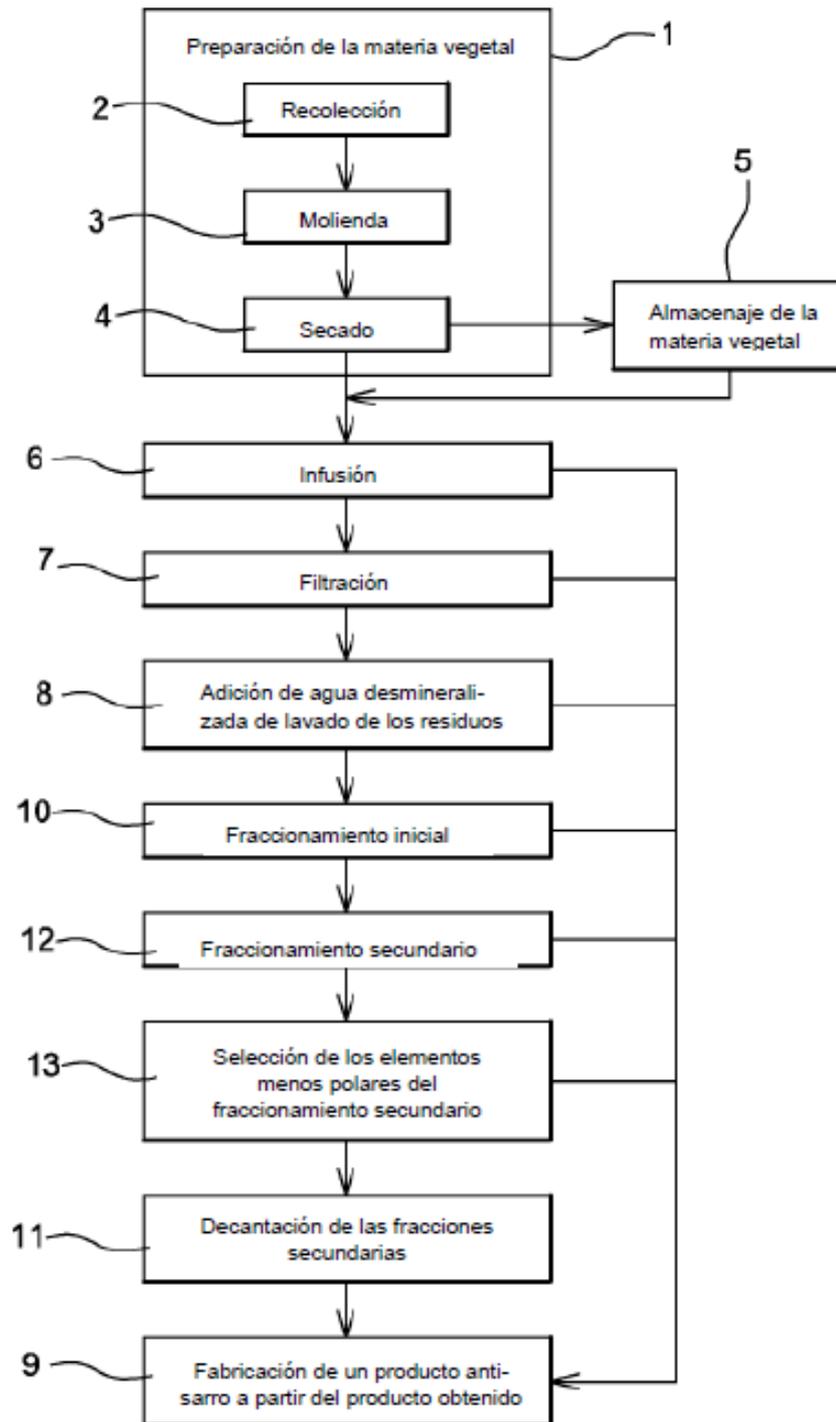


Fig. 1

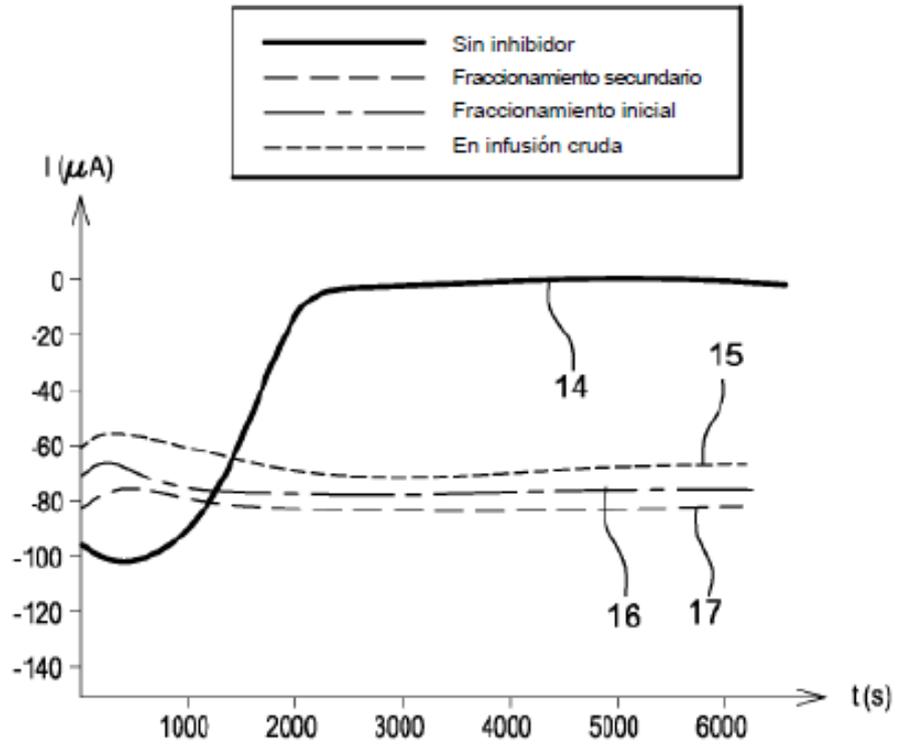


Fig. 2