(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 673 595**

(51) Int. CI.:

C23F 11/167 (2006.01)
C23F 11/10 (2006.01)
C23F 11/08 (2006.01)
C23F 11/18 (2006.01)
C23F 11/12 (2006.01)
C02F 5/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2014 PCT/EP2014/003210**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15120871**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2014 E 14808504 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 3105366**

(54) Título: **Uso de ácido fosfotartárico y sus sales para el tratamiento de agua en sistemas de conducción de agua**

(30) Prioridad:

12.02.2014 DE 102014001931

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2018

(73) Titular/es:

KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (100.0%)
10-1 Nakano 4-chome, Nakano-ku
Tokyo 164-0001, JP

(72) Inventor/es:

HATER, WOLFGANG;
LUNKENHEIMER, RUDOLF y
WOLF, FLORIAN

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de ácido fosfotartárico y sus sales para el tratamiento de agua en sistemas de conducción de agua

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere al uso de ácido fosfotartárico y sus sales para el tratamiento de agua en sistemas de conducción de agua.

Estado de la técnica

En el estado de la técnica se conoce el uso de aditivos para el tratamiento de agua en sistemas de conducción de agua. Ejemplos de sistemas de conducción de agua son intercambiadores de calor, instalaciones de aire acondicionado, sistemas de refrigeración, instalaciones de torre de refrigeración, instalaciones de evaporación, instalaciones de calentamiento, sistemas de agua de procesamiento, instalaciones de aguas residuales e instalaciones de membrana. En los sistemas de conducción de agua representan problemas con frecuencia la corrosión de piezas de construcción o bien partes constituyentes de la instalación y la formación de revestimiento en superficies de piezas de construcción o bien partes constituyentes de la instalación. Las causas desencadenantes de estos problemas parten predominantemente de la composición, de las sustancias constitutivas o bien de las partes constituyentes del agua. De manera correspondiente se usan aditivos en sistemas de conducción de agua para la inhibición de la corrosión y la inhibición de la formación de sarro. El tratamiento de agua en sistemas de conducción de agua, en particular el tratamiento de agua de refrigeración se conoce en el estado de la técnica y por ejemplo se describe en la bibliografía por Colin Frayne: Cooling Water Treatment, Chemical Publishing Co., New York 1999; Marie J. Alton: Chemical Treatment for cooling water, The Fairmont Press, Lilburn 1998; H.-D. Held, H., G. Schnell (adapt.): Kühlwasser, Vulkan-Verlag, Essen 1994; G. Schmitt (ed.): Korrosion in Kühlkreisläufen, Verlag Irene Kuron, Bonn 1990; H.,G. Schnell, W.-D. Schnell: Kühlwasser, Vulkan-Verlag, Essen 2012.

Para la inhibición de la corrosión se usan en el estado de la técnica para ello por ejemplo agentes de unión a oxígeno, por ejemplo hidrazina, que se une al oxígeno existente en agua o bien vapor húmedo y por consiguiente impide la corrosión en superficies metálicas, tal como por ejemplo en tuberías metálicas. Es desventajoso según esto en particular la toxicidad de hidrazina. Otros ejemplos de inhibidores de la corrosión son fosfatos, fosfonatos y metales pesados, tales como cinc, molibdatos, wolframatos y cromatos. Un inconveniente de otros inhibidores de la corrosión conocidos en el estado de la técnica es su acción selectiva en la mayoría de los casos, es decir, los inhibidores de la corrosión conocidos muestran una buena acción frente a la corrosión de manera selectiva solo en un metal o tipo de aleación. Por ejemplo actúan determinados inhibidores de la corrosión o bien en aceros ferríticos y aleaciones o en metales de color. El documento US-A-4 120 655 divulga procedimientos de protección frente a la corrosión para metales de hierro en agua de refrigeración, en particular agua marina. Se usa una mezcla inhibidora de la corrosión de una sal metálica de un ácido hidroxicarboxílico y un éster de fosfato de una alcanolamina.

Otro problema en sistemas de conducción de agua es la formación de sarro, depósito y/o incrustación. Por esto se entiende una deposición indeseada, formación de revestimiento en y/o incrustación sobre superficies de sistemas de conducción de agua en particular en superficies límite con coeficientes de transferencia de calor, como por ejemplo en superficies metálicas. Estas deposiciones y revestimientos alteran la función de los sistemas de conducción de agua. Según esto puede mencionarse en particular la reducción de caudales en sistemas de conducción de agua causada por obstrucción (parcial) de tuberías, la transferencia de calor/frío reducida, sobrecalentamiento local de partes constituyentes de la instalación como también aumento de caída de la producción mediante detenciones necesarias por limpieza.

En el estado de la técnica se conducen predominantemente en circuitos los sistemas de conducción de agua por ejemplo por consideraciones de costes, de procedimiento técnico y/o energéticas, lo que conduce con frecuencia a una concentración de partes constituyentes formadoras de revestimiento, tal como sales difícilmente solubles, tal como por ejemplo carbonatos, hidrogenocarbonatos, sulfatos, fosfatos de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de magnesio, carbonato de calcio, hidrogenocarbonato de calcio, fosfato de magnesio, sales de manganeso, que conducen a la deposición de dióxido de manganeso u óxido/hidruros de Mn(III/IV) o carbonatos, silicatos así como diversos hidróxidos tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de hierro, hidróxido de manganeso e hidróxido de magnesio, en caso de que no se realice ninguna exclusión de partes constituyentes del sistema de conducción de agua y/o regulación de las condiciones de equilibrio de solubilidad en el sistema de conducción de agua. Además puede realizarse la concentración de estas partes constituyentes en sistemas de conducción de agua también mediante procesos de evaporación, en particular a altas temperaturas de procesamiento. Si por ejemplo, en caso de sales, la concentración se mueve por encima del punto de saturación, entonces puede producirse una precipitación de cristales de sal, que pueden formar a su vez deposiciones indeseadas.

Además, la sedimentación de sólidos insolubles que se introducen mediante el agua en el sistema de conducción de agua puede conducir en el sistema de conducción de agua a la formación de revestimiento.

Otro ejemplo de incrustación puede ser una colonia de placas bacterianas y/o algas, lo que también se designa como incrustación biológica. Como factores limitantes para concentraciones en sistemas de conducción de agua aparecen tanto las partes constituyentes, que pueden provocar incrustaciones y deposiciones, como también partes constituyentes que provocan corrosión/que refuerzan la corrosión.

La formación de revestimiento y la corrosión en sistemas de conducción de agua se ve influida por una pluralidad de parámetros, tal como por ejemplo la concentración de oxígeno, el contenido en electrolitos, el valor de pH, la temperatura, la velocidad de flujo del medio, etc. en sistemas de conducción de agua.

En este contexto pueden mencionarse la dureza de carbonato existente en sistemas de conducción de agua (formadora de deposición) y el contenido en cloruro existente en sistemas de conducción de agua (desencadenamiento/refuerzo de procesos de corrosión). Con frecuencia se determinan de manera separada también las concentraciones por ejemplo de iones magnesio y calcio y entonces se designan como dureza de magnesio o bien dureza de calcio. El experto conoce procedimientos químicos de tratamiento de agua para el control del contenido en carbonato y cloruro. Por ejemplo pueden reducirse los contenidos en carbonato y cloruro mediante intercambiadores de iones. También mediante compuestos que inhiben la deposición puede suprimirse la formación de precipitados difícilmente solubles de iones carbonato y cationes polivalentes, tal como iones magnesio o calcio. Generalmente, los inhibidores químicos de incrustación o de formación de sarro pueden reducir deposiciones indeseadas en sistemas de conducción de agua por ejemplo mediante alteración de la cristalización o también alteración de las etapas de adición o consolidación de procesos de incrustación.

Ejemplos de inhibidores de la formación de sarro en sistemas de conducción de agua son agentes formadores de quelato, tal como por ejemplo EDTA, aminas alifáticas de cadena larga, por ejemplo octadecilamina o poliaminas, tal como por ejemplo oleildipropilentriamina y otras aminas formadoras de película, ácidos fosfónicos orgánicos, tal como por ejemplo HEDP (ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico)) o polielectrolitos, tal como por ejemplo poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico) o copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico con bajos pesos moleculares. Después de que estén bajo control los contenidos en carbonato y cloruro en sistemas de conducción de agua aparecen con frecuencia otras sustancias constitutivas del agua en el foco del tratamiento químico de sistemas de conducción de agua, que pueden controlarse solo de manera insuficiente con los compuestos conocidos. Los sulfatos, fosfatos, fluoruros, oxalatos, y sobre todo también silicatos pueden ser, dependiendo de la realización técnica de los sistemas de conducción de agua, el factor desencadenante de problemas.

Un inconveniente de los usos conocidos en el estado de la técnica de inhibidores de la corrosión e inhibidores de la formación de sarro es que estos aditivos pueden usarse predominantemente de manera exitosa o bien solo para la inhibición de la corrosión o solo para la inhibición de la formación de sarro en sistemas de conducción de agua. Una excepción la forma en este caso el uso de fosfatos y fosfonatos, que si bien actúan como inhibidor de la corrosión e inhibidor del revestimiento, sin embargo tienen adicionalmente los inconvenientes mencionados a continuación. Los fosfatos, oligofosfatos y polifosfatos forman tras la hidrólisis en agua dura revestimientos de fosfato de calcio y muchos fosfonatos pueden solo pueden degradarse biológicamente con dificultad.

Existe por tanto una necesidad urgente de facilitar aditivos para la inhibición de la corrosión y formación de sarro en sistemas de conducción de agua, que sean tanto inhibidores de la corrosión como también que impidan o reduzcan de manera eficaz la formación de deposiciones. La inhibición de la corrosión debía ser además no selectiva, es decir no debía ser limitativa a determinados tipos de metal. Además, los aditivos debían ser también muy biodegradables.

Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de facilitar aditivos para el tratamiento de agua en sistemas de conducción de agua, que no presenten los inconvenientes mencionados anteriormente y que presenten al mismo tiempo al menos una acción inhibidora de la corrosión satisfactoria y una acción inhibidora de la formación de sarro satisfactoria. Además debe ser posible también el uso de estos aditivos para el tratamiento de agua con altos contenidos en cloruro.

Además, la acción inhibidora de la corrosión de los aditivos para el tratamiento de agua en sistemas de conducción de agua no debe limitarse a compuestos metálicos seleccionados. En particular deben presentar estos aditivos una biodegradabilidad mejorada y además deben poder combinarse con otros inhibidores de la formación de sarro y/o inhibidores de la corrosión y/o agentes biodispersantes y/o agentes dispersantes y/o biocidas.

Además, los aditivos de acuerdo con la invención deben poder procesarse y ser estables durante un espacio de tiempo largo, en particular deben presentar una estabilidad frente al cloro mejorada.

Sumario de la invención

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que este objetivo se soluciona mediante ácido fosfotartárico y/o sus sales. Es ventajosa la combinación de acción de una inhibición de la corrosión con una inhibición de la formación de sarro. Además, la acción inhibidora de la corrosión en caso del uso de acuerdo con la invención de ácido fosfotartárico y/o sus sales no es predominantemente selectiva y por consiguiente no está limitada a compuestos metálicos seleccionados y muestra una buena biodegradabilidad. Además, el uso de acuerdo con la invención de

ácido fosfotartárico y/o sus sales en la combinación con otras partes constituyentes, tal como por ejemplo seleccionadas entre ácidos di-, tri y oligocarboxílico alifáticos, que contienen hasta 6 grupos ácido carboxílico, ácidos monocarboxílicos alifáticos, que presentan al menos un grupo hidroxilo, aminoácidos, sus sales y sus mezclas, ácido polifosfórico inorgánico, ácido metapolifosfórico y fosfonatos orgánicos solubles en agua y sus sales muestra una acción sinérgica, en particular en la inhibición de la corrosión.

Por tanto es objeto de la invención el uso de ácido fosfotartárico y/o sus sales para el tratamiento de agua en sistemas de conducción de agua.

Otro objeto de la invención es una composición que comprende ácido fosfotartárico y/o sus sales y uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos y/o sus sales.

Descripción detallada de la invención

En el contexto de la presente invención se entiende por sistemas de conducción de agua sistemas técnicos en los que se conduce predominantemente agua como medio. Ejemplos de sistemas de conducción de agua son intercambiadores de calor, instalaciones de aire acondicionado, sistemas de refrigeración, instalaciones de torre de refrigeración, instalaciones de evaporación, instalaciones de calentamiento, sistemas de agua de procesamiento, instalaciones de aguas residuales e instalaciones de membrana. Los metales usados en los sistemas de conducción de agua son por ejemplo acero no aleado o acero de baja aleación, acero inoxidable, cobre y aleaciones de cobre, aluminio y aleaciones de aluminio, acero galvanizado, combinaciones de los mismos.

En el contexto de la presente invención se entiende por tratamiento del agua la influencia sobre parámetros en y/o de sistemas de conducción de agua. Ejemplos de estos parámetros son valor de pH, temperatura, conductividad, contenido en gas disuelto, contenido en gas libre, dureza del agua, concentraciones de iones, proporción de partes constituyentes formadoras de la dureza, así como la composición del agua, sus partes constituyentes, gases, formas de cristalización, deposiciones, vegetación, etc. Por ejemplo puede ser también agua en sistemas de agua de refrigeración, que se alimentan por superficies, aguas subterráneas, agua salobre o agua marina, que puede tratarse previamente por ejemplo mediante filtración, desendurecimiento o desalinización con o sin recortar. El valor de pH se encuentra habitualmente en el intervalo de 6 a 10, la conductividad puede encontrarse entre pocos μS/cm en el caso de agua desalinizada y hasta 200000 μS/cm en el caso de agua marina. La dureza de calcio asciende por regla general a entre 0 mg/l y 3000 mg/l. Las temperaturas del agua ascienden por regla general a entre 10 ºC y 50 ºC, en el caso de instalaciones de agua caliente hasta 150 ºC.

El uso de acuerdo con la invención de ácido fosfotartárico y/o sus sales para el tratamiento de agua en sistemas de conducción de agua presenta las siguientes ventajas:

- una combinación de acciones de una inhibición de la corrosión con una inhibición de la formación de sarro,
- ninguna limitación de acción solo sobre compuestos de metal seleccionados,
- una buena biodegradabilidad,
- buenas posibilidades de combinación con otros aditivos, tales como por ejemplo con agentes dispersantes, en particular agentes biodispersantes, biocidas, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la formación de sarro,
- efectos sinérgicos en particular en la inhibición de la corrosión en caso de uso combinado del uso de acuerdo con la invención con otras partes constituyentes, tal como por ejemplo otros inhibidores de la corrosión. Por ejemplo se habla, en caso de interacción de productos químicos, de efectos sinérgicos o bien sinergéticos cuando se potencian las acciones combinadas,
- una posibilidad de ajuste de ácido fosfotartárico y/o sus sales como solución y/o dispersión acuosa en un intervalo de pH amplio de ácido a alcalino,
- una buena estabilidad frente a biocidas oxidantes, tales como por ejemplo hipoclorito de sodio, en sistemas de conducción de agua,
- control sencillo con procedimientos de análisis conocidos.

De acuerdo con una forma de realización preferente se añade ácido fosfotartárico en sistemas de conducción de agua en una cantidad de 0,1 a 10000 mg, preferentemente de 0,2 a 1000 mg, de manera especialmente preferente de 0,3 a 300 mg, con respecto a un litro del sistema de conducción de agua.

De acuerdo con una forma de realización preferente presenta el agua de los sistemas de conducción de agua una conductividad en el intervalo de 1 a 200000 μS/cm, preferentemente en el intervalo de 5 a 2000 μS/cm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 10 a 5000 μS/cm.

De acuerdo con una forma de realización preferente se usa el ácido fosfotartárico y/o sus sales en sistemas de conducción de agua con una dureza de calcio en el intervalo de 0 a 30 mol, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 20 mol, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,5 a 15 mol, con respecto a un metro cúbico de líquido del sistema de conducción de agua.

En el contexto de la presente invención se entiende por dureza de calcio las concentraciones de iones calcio en sistemas de conducción de agua con respecto a un metro cúbico de líquido del sistema de conducción de agua, medidas según la norma DIN 38406-3, edición 03, 2002.

De acuerdo con una forma de realización preferente se usan el ácido fosfotartárico y/o sus sales en forma de una o varias sales de metal alcalino y/o una o varias sales de amonio.

De acuerdo con una forma de realización preferente se usan el ácido fosfotartárico y/o sus sales como inhibidor de la corrosión. En el contexto de la presente invención se entiende por inhibidor de la corrosión un inhibidor que se añade al sistema de conducción de agua, tal como por ejemplo un circuito de agua, para que se impida la reacción indeseada de una corrosión.

De acuerdo con una forma de realización preferente se usan el ácido fosfotartárico y/o sus sales como inhibidor de la formación de sarro. En el contexto de la presente invención se entiende por inhibidor de la formación de sarro un inhibidor que se añade al sistema de conducción de agua, tal como por ejemplo un circuito de agua, para que se impidan las reacciones indeseadas de formación de sarro, depósito y/o incrustación, es decir de adición indeseada, deposiciones, formaciones de revestimiento y/o incrustación de partes constituyentes de sistemas de conducción de agua en superficies, en particular en superficies límite con coeficientes de transferencia de calor, tal como por ejemplo superficies metálicas en sistemas de conducción de agua, que alteran la función de los sistemas de conducción de agua. Otros ejemplos de la alteración de la función de sistemas de conducción de agua son la reducción de caudales en sistemas de conducción de agua causada por obstrucción (parcial) de tuberías, la transferencia de calor/frío reducida, el sobrecalentamiento local de partes constituyentes de la instalación como también aumento de caída de la producción mediante detenciones necesarias por limpieza.

En el contexto de la presente invención se entiende por inhibidores sustancias inhibidoras que influyen sobre una o varias reacciones de naturaleza química, biológica o física de modo que éstas se ralentizan, se inhiben o se impiden. Ejemplos de estas reacciones son la corrosión, formación de sarro, depósito, incrustación.

De acuerdo con una forma de realización preferente se usa el ácido fosfotartárico y/o sus sales como parte constituyente a) junto con al menos otra parte constituyente b) y/o c), seleccionándose la parte constituyente b) entre ácidos di-, tri- y oligocarboxílicos alifáticos, que contienen hasta 6 grupos ácido carboxílico, ácidos monocarboxílicos alifáticos, que presentan al menos un grupo hidroxilo, aminoácidos, sus sales y sus mezclas, y seleccionándose la parte constituyente c) entre ácido polifosfórico inorgánico, ácido metapolifosfórico y sus sales y ácidos fosfónicos orgánicos solubles en agua y sus sales y sus mezclas.

En el contexto de la presente invención se entiende por b1) ácidos di-, tri- y oligocarboxílicos alifáticos, que contienen hasta 6 grupos ácido carboxílico, en particular aquéllos que presentan al menos un grupo hidroxilo, en particular ácido tartárico, ácido málico, ácido glucónico, ácido cítrico, ácido iso-cítrico, ácido tartrónico, ácidos alcanodioicos con la fórmula $COOH-(CH_2)_n-COOH$, en la que n se encuentra en el intervalo de 1 a 14, en particular ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclohexanohexacarboxílico, sus sales, combinaciones de los mismos.

En el contexto de la presente invención se entiende por b2) ácidos monocarboxílicos alifáticos, que presentan al menos un grupo hidroxilo, en particular ácido láctico, ácido glicólico, ácido mandélico, ácido gálico, ácido salicílico, ácido hidroxibenzoico, ácido mevalónico, sus sales, combinaciones de los mismos.

En el contexto de la presente invención se entiende por b3) aminoácidos y sus sales, en particular ácido etilendiamintetraacético, ácido iminodisuccínico, alanina, glicina, isoleucina, leucina, metionina, prolina, valina, asparagina, glutamina, serina, treonina, tirosina, lisina, arginina, histidina, ácido aspártico, ácido glutámico, sus sales, combinaciones de los mismos.

En el contexto de la presente invención se entiende por c1) ácido polifosfórico, ácido metapolifosfórico y/o sus sales, en particular sales de sodio, de potasio, de amonio y sales ácidas, por ejemplo fosfato de sodio, fosfato de potasio, fosfato de amonio, dihidrogenofosfato de sodio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de disodio, hidrogenofosfato de dipotasio, difosfato de tetrasodio, difosfato de tetrapotasio, difosfato de tetraamonio, trifosfato de sodio, trifosfato de potasio, trifosfato de amonio, hexametafosfato de sodio, hexametafosfato de potasio, hexametafosfato de amonio, polifosfato de sodio, hexapolifosfato de potasio, polifosfato de amonio, dihidrogenodifosfato de disodio, hidrogenodifosfato de trisodio, trihidrogenodifosfato de sodio, dihidrogenodifosfato de dipotasio, trihidrogenodifosfato de potasio, hidrogenodifosfato de tripotasio, combinaciones de los mismos.

En el contexto de la presente invención se entiende por c2) ácidos fosfónicos orgánicos, en particular ácido hidroxietanodifosfónico, ácido hidroxifosfonoacético, ácido aminometilentrifosfónico, ácido fosfonobutanotricarboxílico, ácido hexametilendiamintetrametilenfosfónico, ácido dietilentriaminpentametilenfosfónico, ácido etilendiamintetrametilenfosfónico, ácido hidroxietil-aminodimetilenfosfónico, ácido bishexametilentriaminpentametilenfosfónico, ácido fosfonooligocarboxílico, sus sales, combinaciones de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización preferente comprende la composición la parte constituyente b) y la relación en peso de la parte constituyente a) con respecto a la parte constituyente b), en cada caso calculada como sustancia pura, se encuentra en el intervalo de 1:20 a 20:1, preferentemente en el intervalo de 1:10 a 10:1.

De acuerdo con una forma de realización preferente se selecciona la parte constituyente b) entre las partes constituyentes b1) y b2) y en particular ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido glucónico, ácido cítrico, ácido iso-cítrico, ácido mandélico, ácido mevalónico, ácido tartrónico, ácido hidroxialcanoico, ácido gálico, ácido salicílico, ácido hidroxibenzoico, ácido aspártico, ácidos alcanodioicos, ácidos alcanodioicos insaturados, en particular ácido fumárico, ácido maleico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclohexanohexanocarboxílico, sus sales, mezclas de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el uso de acuerdo con la invención comprende ácidos alcanodioicos, seleccionados entre ácidos alcanodioicos con la fórmula COOH-(CH_2-)$_n$-COOH, en la que n se encuentra en el intervalo de 1 a 14.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el uso de acuerdo con la invención comprende una parte constituyente c), seleccionándose la parte constituyente c) entre ácido polifosfórico, ácido metapolifosfórico y sus sales, en particular sales de sodio, de potasio, de amonio y/o sales ácidas de los mismos, ácidos fosfónicos orgánicos, en particular ácido hidroxietanodifosfónico, ácido hidroxifosfonoacético, ácido aminometilentrifosfónico, ácido fosfonobutanotricarboxílico, ácido hexametilendiamintetrametilenfosfónico, ácido dietilentriaminpentametilenfosfónico, ácido etilendiamintetrametilenfosfónico, ácido hidroxietil-amino-dimetilenfosfónico, ácido bishexametilentriaminpentametilenfosfónico, ácido fosfonooligocarboxílico y sus sales, mezclas de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el uso de acuerdo con la invención comprende ácido polifosfórico, seleccionado entre ácidos polifosfóricos con la fórmula $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, en la que n se encuentra en el intervalo de 1 a 100, preferentemente en el intervalo de 1 a 10.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el uso de acuerdo con la invención comprende ácido metapolifosfórico, seleccionado entre ácidos metapolifosfóricos con la fórmula $H_nP_nO_{3n}$, en la que n se encuentra en el intervalo de 3 a 100, preferentemente en el intervalo de 3 a 10.

De acuerdo con una forma de realización preferente, la composición es una solución o dispersión acuosa.

De acuerdo con una forma de realización preferente se usa ácido fosfotartárico en combinación con agentes biodispersantes. En el contexto de la presente invención se entiende por agente biodispersante una sustancia de superficie activa, que presenta un efecto de limpieza sobre superficies ensuciadas de manera orgánica, por ejemplo de superficies impurificadas mediante vegetación en biopelícula. El propio agente biodispersante no representa por regla general ningún biocida, sin embargo puede usarse ventajosamente junto con biocidas. Ejemplos de agentes biodispersantes son polialquilenglicoles, terpenos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, mezclas de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización preferente se usa ácido fosfotartárico en combinación con biocidas. En el contexto de la presente invención se entiende por biocidas principios activos, preparaciones y composiciones que están destinados a destruir, espantar, hacer inocuos organismos perjudiciales por vías químicas o biológicas, impedir daños mediante éstos o combatir éstos de otra manera.

Por ejemplo se añaden en la tecnología de aire acondicionado biocidas contra microorganismos al circuito del agua, para que se impida una germinación de una planta de enfriamiento. Ejemplos de biocidas son biocidas oxidantes, por ejemplo cloro, hipocloritos, hipobromitos, cloruro de bromo, dióxido de cloro, ozono, peróxido de hidrógeno, perboratos, permanganatos, ácidos perorgánicos, di- y tricloroisocianuratos, biocidas no oxidantes, por ejemplo glutardialdehído, compuestos cuarternarios de amonio o fosfonio, compuestos de amonio policuarternarios, compuestos de isotiazol, compuestos de cobre o de plata, bronopol, benzoatos, tiocarbamatos, azinas, 2,2-dibromo-2-cianoacetamidas, halohidantoínas y haloaminas, mezclas de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización preferente comprende el uso también la combinación de ácido fosfotartárico con uno o varios agentes biodispersantes y/o con uno o varios biocidas y/u otras partes constituyentes seleccionadas entre inhibidores de la corrosión, inhibidores de la formación de sarro, agentes dispersantes.

Descripción de las figuras y ejemplos

La invención se explica en más detalle a continuación mediante las figuras 1 y 2 así como los ejemplos 1 a 5.

La figura 1 muestra a modo de ejemplo el desarrollo de la biodegradación de ácido fosfotartárico (PWS) durante un espacio de tiempo de 28 días según el procedimiento de prueba OECD 302b,

La figura 2 muestra a modo de ejemplo una estructura de ensayo esquemática para la determinación de la acción de una sustancia como inhibidor de la formación de sarro de carbonato de calcio.

En la figura 1 se muestra el desarrollo de la biodegradación de ácido fosfotartárico (PWS) durante un espacio de tiempo de 28 días según el procedimiento de prueba OECD 302b. En el eje x está indicado el tiempo de incubación en días y en el eje y está indicado el grado de degradación en %. La directriz de OECD 302b describe el ensayo de Zahn-Wellens modificado. Según esto se expone la muestra en un espacio de tiempo de 28 días en presencia de nutrientes minerales, aire y calor a un inoculo microbiológicamente activo. La determinación del grado de degradación se realiza mediante medición del contenido en carbono orgánico disuelto DOC (*dissolved organic carbon*) y la comparación con una solución control libre de muestra tratada de la misma manera. La actividad del inoculo se somete a prueba por medio de una medición de referencia con un patrón (dietilenglicol). Una falsificación del resultado de medición mediante la denominada eliminación espontánea, que se debe a la adsorción (y a la sustracción unido a ello de la muestra del sistema), se excluye según esto mediante el cumplimiento de un periodo de equilibrio (aprox. 210 min) antes del inicio de las mediciones de DOC. El estudio de la biodegradabilidad se realizó en dos concentraciones distintas en cada caso como determinación doble. En la figura 1 se representaron gráficamente los valores medios de los 4 ensayos de degradación instalados en paralelo (2x200 mg/l, 2x350 mg/l) frente al tiempo de degradación. El cálculo del grado de degradación por medio de los valores de DOC determinados se realizó por medio de la fórmula 1. El grado de degradación de la referencia de dietilenglicol sobrepasaba tras 4 días el 90 %, lo que indica una actividad suficiente del inoculo. El grado de degradación se determinó mediante medición de la proporción de carbono orgánico disuelto (DOC en mg/l) y se calculó según la siguiente fórmula 1.

$$\text{Fórmula 1: Grado de degradación en porcentaje} = \left[1 - \frac{DOC^{t}_{muestra} - DOC^{t}_{referencia}}{DOC^{0}_{muestra} - DOC^{0}_{referencia}}\right] \times 100\%$$

$DOC^{t}_{muestra}$ = ***carbono orgánico disuelto de la muestra en la duración de ensayo t,***
$DOC^{t}_{referencia}$ = ***carbono orgánico disuelto de la sustancia de referencia en la duración de ensayo t,***
$DOC^{0}_{muestra}$ = ***carbono orgánico disuelto de la muestra en el inicio del ensayo,***
$DOC^{0}_{referencia}$ = ***carbono orgánico disuelto de la sustancia de referencia en el inicio del ensayo***.

Si se alcanza tras 10 días un grado de degradación de la sustancia de ensayo de aprox. el 70 %, entonces se aplica ésta como fácilmente biodegradable. La sal de tetrapotasio del ácido fosfotartárico sometida a estudio en este ejemplo consigue un grado de degradación del 70 % solo tras un intervalo de tiempo de ensayo de 20-24 días. Con ello puede clasificarse la sal de tetrapotasio del ácido fosfotartárico como inherentemente biodegradable y representa por consiguiente un compromiso atractivo entre la solidez de fácil aplicación y la compatibilidad con el medioambiente.

En la figura 2 se representa la estructura de ensayo para la determinación de la acción de una sustancia como inhibidor de la formación de sarro de carbonato de calcio. En un vaso de precipitados 1 se disponen 2 litros del agua de ensayo (composición véase la tabla 7), se mezclan con la concentración de PWS que va a someterse a ensayo y se bombean por medio de una bomba peristáltica 2 con una velocidad de paso de 0,5 l/h durante un espacio de tiempo de dos horas por un enfriador de reflujo de vidrio (intercambiador de calor 4) y se recogen en una probeta graduada 5. El enfriador de reflujo de vidrio se calienta con agua, que se mantiene por medio de un termostato 3 hasta una temperatura de 80 ºC.

Para los siguientes ejemplos se ha descrito la preparación de ácido fosfotartárico en el estado de la técnica por ejemplo en 142. Feodor Lynen y Hans Bayer: Phosphor-d(+)-weinsäure, por el laboratorio químico de la Universidad de Múnich, departamento de bioquímica y el laboratorio de la empresa Gebr. Bayer, Augsburgo, registrada el 2 de abril de 1952, n.º 9-10/1952, Chemische Berichte Jahrgang 1985, pág. 905 - 912; C. Neuberg y W. Schuchardt: Über die Synthese der Phospho-d-weinsäure und ihre phosphatatische Spaltung, por el Instituto de Bioquímica Kaiser Wilhelm en Berlin-Dahlem, 28.III.36, pág. 39 - 47.

En los siguientes ejemplos se procedió para la preparación del ácido fosfotartárico según las instrucciones de preparación de Lynen y Bayer. Como variante de preparación se seleccionó la conversión en piridina (F. Lynen, H. Bayer; Chemische Berichte 1952, 85, 905-912). La sal de dibrucina producida del ácido fosfotartárico se transformó en el ácido libre de acuerdo con el procesamiento pág. 910 de las instrucciones de preparación mencionadas anteriormente a través de la sal de amonio y después de manera diferente de estas instrucciones a través del tratamiento con una resina intercambiadora de cationes muy ácida (Amberjet® 1200 forma de hidrógeno). El ácido fosfotartárico puro así producido se hizo reaccionar con solución de hidróxido de potasio para dar la sal de tetrapotasio y con respecto a la sal de tetrapotasio se preparó una solución acuosa al 60 %.

Ejemplo 1:
Inhibición de la corrosión de acero

En un vaso de precipitados se dispone 1 litro del agua de ensayo (composición véase la tabla 1), se añade la concentración de ácido fosfotartárico (PWS) que va a someterse a ensayo (solución al 60 % de la sal de tetrapotasio) y se calienta el agua de ensayo en un baño de agua hasta 30 ºC. Tres cupones de acero (C 1010) se fijan en un soporte y se hacen girar de manera perpendicular por medio de un motor agitador en el ensayo del agua con 100 revoluciones/minuto durante una periodo de tiempo de 24 horas. A este respecto están sumergidos los cupones completamente en el agua de ensayo.

Parámetro	Unidad	Valor
calcio	mol/m^3	1,2
magnesio	mol/m^3	0,3
hidrogenocarbonato	mol/m^3	1,9
sulfato	mol/m^3	0,4
Cloruro	mol/m^3	1,7
Sodio	mol/m^3	2,2
nitratos	mol/m^3	0,8
pH		8,2

Tabla 1: composición del agua de ensayo.

Los cupones se liberan del óxido/hidróxido de hierro adherido en el agua de ensayo por medio de un cepillo y se sacan del agua de lavado. El agua de lavado se homogeneiza mediante agitación intensiva, con agitación se extraen 50 ml y se trasfieren a un matraz aforado. Mediante adición de ácido clorhídrico concentrado se disuelven las sales de hierro no disueltas y tras llenar el matraz aforado con agua completamente desalinizada se mide la concentración de hierro de la solución por medio de la espectroscopía de absorción atómica de acuerdo con la norma DIN 38 406 - E7 - 1 con las siguientes desviaciones de la norma:

2.1 El intervalo de aplicación se encuentra en entre 0,1 y 5,0 mg/l.
2.2 Se trabaja con una llama de aire-acetileno. La extinción se mide a una longitud de onda de 324,8 nm.
2.6 la solución de ácido nítrico/cesio que está compuesta de: 500 ml de ácido nítrico Suprapur, 500 ml de agua completamente desalinizada y 100 g de cloruro de cesio p.a., solución madre de cobre, β(Cu) = 1000 mg/l, solución de referencia de cobre; β(Cu) = 5 mg/l
– la solución de referencia contiene por 100 ml 1 ml de solución de ácido nítrico/cesio.
- solución de valor en blanco/solución de valor cero agua completamente desalinizada sin ácido nítrico.
2.7 Las muestras que van a someterse a estudio se almacenan en recipientes de plástico. Las muestras que van a someterse a estudio se acidifican directamente tras la extracción de muestras con la solución de ácido nítrico/cesio. Por 10 ml de muestra se añaden 0,1 ml de solución de ácido.

A partir de la concentración de hierro medida $C_{Fe,c}$ y de la concentración de hierro medida sin adición de inhibidor (valor en blanco) $C_{Fe,0}$ resulta la inhibición de la corrosión relativa para el acero (RKI_{Fe} [%]) de acuerdo con la siguiente fórmula 2:

Fórmula 2: $RKI_{Fe} = (1 – C_{Fe,c} / C_{Fe,0}) \times 100\ \%$

En la tabla 2 están representadas las concentraciones de hierro medidas y la inhibición de la corrosión relativa para acero de PWS dependiendo de la concentración. Con una concentración de 20 mg/l se reduce la corrosión del acero en un 89 %.

Concentración de PWS [mg/l]	Concentración de hierro $C_{Fe,c}$ [mg/l]	RKI_{Fe} [%]
0 (valor en blanco)	36	0
10	32	11
20	28	22
30	3,0	92
40	3,1	91

Tabla 2: concentraciones de hierro medidas y la inhibición de la corrosión relativa para acero de PWS dependiendo de la concentración.

Ejemplo 2:
Inhibición de la corrosión de acero

Se sometieron a ensayo mezclas de ácido fosfotartárico (PWS) (solución al 60 % de la sal de tetrapotasio) y otro inhibidor de la corrosión de acuerdo con las instrucciones de ensayo del ejemplo 1. La suma de las concentraciones de inhibidor individuales ascendía siempre a 20 mg/l, variándose las proporciones de los inhibidores.

El efecto sinérgico relativo RS(M) de una mezcla resulta de la inhibición de la corrosión relativa medida $RKI(M)_{Fe,med}$ y de la inhibición de la corrosión relativa calculada $RKI(M)_{Fe,cal}$ de acuerdo con la siguiente fórmula 3:

Fórmula 3: $RS(M) = RKI(M)_{Fe,med} / RKI(M)_{Fe,cal} - 1$.

Si RS > 0 existe una acción sinérgica, si RS < 0 existe una acción antagonista.

La inhibición de la corrosión relativa calculada $RKI(M)_{Fe,cal}$ resulta del promedio ponderado de la inhibición de la corrosión relativa medida $RKI(A)_{Fe,med}$ y $RKI(B)_{Fe,med}$ de los dos componentes individuales A y B únicamente de acuerdo con la siguiente fórmula 4:

Fórmula 4: $RKI(M)_{Fe,cal} = c(A)/20 \bullet RKI(A)_{Fe,med} + c(B)/20 \bullet RKI(B)_{Fe,med}$

A este respecto representan c(A) y c(B) las concentraciones de los componentes A y B en la mezcla.

En la tabla 3 están representados los resultados para la inhibición de la corrosión para mezclas de ácido fosfotartárico (PWS) (solución al 60 % de la sal de tetrapotasio) y ácido fosfonobutanotricarboxílico (50 % de ácido en agua) (PBTC). Resulta un efecto sinérgico para la mezcla de ácido fosfotartárico y ácido fosfonobutanotricarboxílico en la relación de 6:1 a 1:6.

Concentración de PWS	Concentración de PBTC	Relación PWS/PBTC	Concentración de hierro $C_{Fe,c}$	$RKI_{Fe,med}$	$RKI_{Fe,cal}$	RS((M)
[mg/l]	[mg/l]		[mg/l]	[%]	[%]	
20	0		28	22	22	0,0
17	3	5,7 : 1	23	36	21	0,8
13	7	1,9 : 1	15	58	18	2,2
10	10	1 : 1	19	47	17	1,8
7	13	1 : 1,9	25	31	15	1,0
3	17	1 : 5,7	25	31	13	1,4
0	20		32	11	11	0,0

Tabla 3: resultados para la inhibición de la corrosión para mezclas de ácido fosfotartárico (PWS) y ácido fosfonobutanotricarboxílico (PBTC).

En la tabla 4 están representados los resultados para la inhibición de la corrosión para mezclas de ácido fosfotartárico (PWS) (solución al 60 % de la sal de tetrapotasio) y ácido tartárico (WS). Resulta un efecto sinérgico para la mezcla de ácido fosfotartárico y ácido tartárico en la relación de 6:1 a 1:6.

Concentración de PWS	Concentración de WS	Relación PWS/WS	Concentración de hierro $C_{Fe,c}$	$RKI_{Fe,med}$	$RKI_{Fe,cal}$	RS(M)
[mg/l]	[mg/l]		[mg/l]	[%]	[%]	
20	0		28	22	22	0,0
17	3	5,7 : 1	12	68	32	1,1
13	7	1,9 : 1	3,2	91	46	1,0
10	10	1 : 1	3,3	91	56	0,6
7	13	1 : 1,9	3,0	92	66	0,4
3	17	1 : 5,7	3,3	91	79	0,2
0	20		4,0	89	89	0,0

Tabla 4: resultados para la inhibición de la corrosión para mezclas de ácido fosfotartárico (PWS) y ácido tartárico (WS).

En la tabla 5 están representados los resultados para la inhibición de la corrosión para mezclas de ácido fosfotartárico (PWS) (solución al 60 % de la sal de tetrapotasio) y ácido cítrico (60 % en agua) (ZS). Resulta un efecto sinérgico para la mezcla de ácido fosfotartárico y ácido cítrico en la relación de 6:1 a 1:6.

Concentración de PWS	Concentración de ZS	Relación PWS/ZS	Concentración de hierro $C_{Fe,c}$	$RKI_{Fe,med}$	$RKI_{Fe,cal}$	RS(M)
[mg/l]	[mg/l]		[mg/l]	[%]	[%]	
20	0		28	22	22	0,0
17	3	5,7 : 1	20	43	26	0,7
13	7	1,9 : 1	7,8	78	31	1,5
10	10	1 : 1	13	64	35	0,8
7	13	1 : 1,9	15	58	39	0,5
3	17	1 : 5,7	13	65	44	0,5
0	20		19	48	48	0,0

Tabla 5: resultados para la inhibición de la corrosión para mezclas de ácido fosfotartárico (PWS) y ácido cítrico (ZS).

Ejemplo 2a:

Se ajustó una mezcla (MI) del 45 % de ácido fosfotartárico (PWS) (solución al 60 % de la sal de tetrapotasio), el 12 % de ácido tartárico y el 8 % de ácido fosfórico en agua, con solución de hidróxido de sodio hasta un valor de pH de 12,2 y se sometió a ensayo de acuerdo con las instrucciones de ensayo del ejemplo 1.

En la tabla 5a están representados los resultados para la inhibición de la corrosión de la mezcla. Ya con una concentración de 30 mg/l se consigue una inhibición de la corrosión relativa inferior al 90 %.

Concentración de MI [mg/l]	Concentración de hierro $C_{Fe,c}$ [mg/l]	RKI_{Fe} [%]
0 (valor en blanco)	36	0
10	20	44
20	17	54
30	3,0	92
40	2,6	93

Tabla 5a: resultados para la inhibición de la corrosión para una mezcla de ácido fosfotartárico (PWS), ácido tartárico y ácido fosfórico.

Ejemplo 3:
Inhibición de la corrosión de bronce

Los ensayos se realizaron según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 usando cupones de bronce (CDA 443) y tras la finalización del ensayo se determinaron las concentraciones de cobre y cinc en el aguda de ensayo por medio de espectroscopía de adsorción atómica.

A partir de la concentración de cobre y cinc medida $C_{Cu,c}$ o bien $C_{Zn,c}$ y de la concentración de cobre y cinc medida sin sustancia inhibidora (valor en blanco) $C_{Cu,0}$ o bien $C_{Zn,0}$ resulta la inhibición de la corrosión relativa para bronce (RKI_{Cu} [%]) según la fórmula 5 y RKI_{Zn} [%]) según la fórmula 6:

Fórmula 5: $RKI_{Cu} = (1 - C_{Cu,c} / C_{Cu,0}) \times 100\ \%$

Fórmula 6: $RKI_{Zn} = (1 - C_{Zn,c} / C_{Zn,0}) \times 100\ \%$

En la tabla 6 están representadas las concentraciones de cobre y cinc medidas y la inhibición de la corrosión relativa para cobre y cinc de PWS dependiendo de la concentración. Con una concentración de 20 mg/l se reduce la corrosión de cobre y cinc en un 75 % o bien un 87 %.

Concentración de PWS [mg/l]	Concentración de cobre $C_{Cu,c}$ [mg/l]	RKI_{Cu} [%]	Concentración de cinc $C_{Zn,c}$ [mg/l]	RKI_{Zn} [%]
0 (valor en blanco)	0,77	0	0,78	0
20	0,19	75	0,10	87
60	0,16	79	0,05	94

Tabla 6: concentraciones de cobre y cinc medidas y la inhibición de la corrosión relativa para cobre y cinc de PWS dependiendo de la concentración.

Ejemplo 4:
Inhibición de deposiciones de carbonato de calcio

El ejemplo 4 se realizó según una estructura de ensayo según la figura 2 para la determinación de la acción de una sustancia como inhibidor de la formación de sarro de carbonato de calcio.

Parámetro	Unidad	Valor
calcio	mol/m^3	5,4
magnesio	mol/m^3	1,8
hidrogenocarbonato	mol/m^3	20
sulfato	mol/m^3	1,8
Cloruro	mol/m^3	10,8
sodio	mol/m^3	20
pH		8,5

Tabla 7: composición del agua de ensayo.

Tras una duración de ensayo de 2 horas se separa el agua que queda en el enfriador de reflujo de vidrio cuidadosamente con la bomba peristáltica. El carbonato de calcio depositado en la pared de vidrio se disuelve con ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico recogido con un vaso se rellena hasta un volumen definido (100 ml) con agua completamente desalinizada y tras la neutralización se determina la concentración de calcio mediante titulación complexométrica (0,01783 mol/l de solución de EDTA sódico, fabricante Bernd Kraft GmbH, n.º de artículo: 01083.3000). El punto final de la titulación se indica mediante el cambio brusco de color del indicador ácido calconcarboxílico de violeta rojizo a azul.

A partir del consumo de la solución de titulación V_c y el consumo de la solución de titulación sin adición de inhibidor (valor en blanco) V_0 resulta la inhibición de carbonato de calcio relativa (RCI [%]) según la fórmula 7:

Fórmula 7: $RCI = (1 – V_c/V_0) \times 100\ \%$

En la tabla 8 están representados los consumos de la solución de titulación y la inhibición de carbonato de calcio relativa de PWS (solución al 60 % de la sal de tetrapotasio) dependiendo de la concentración. Con una concentración de 4 mg/l se impide la deposición de carbonato de calcio casi completamente y a partir de 6 mg/l completamente.

Concentración de PWS [mg/l]	Consumo Vc [ml]	RCI [%]
0 (valor en blanco)	11,8	0
2	6,2	48
4	0,7	94
6	0	100
8	0	100
10	0	100

Tabla 8: consumos de la solución de titulación y la inhibición de carbonato de calcio relativa de PWS dependiendo de la concentración.

Ejemplo 5:
Determinación de la estabilidad frente al cloro de PWS

La determinación de la estabilidad frente al cloro de PWS se determinó en analogía a los ácidos fosfónicos habituales en el comercio mediante la conversión parcial de los fosfatos unidos de manera orgánica (PO_4-org) en orto-fosfato. Para ello se determinó en las soluciones de ensayo el contenido en fosfato total (PO_4-total) y en orto-fosfato (o-PO_4). El fosfato unido de manera orgánica resulta según PO_4-org = PO_4-total - o-PO_4.

La determinación de PO_4-total y o-PO_4 se realizó con el dispositivo automático de laboratorio Ganimede P de la empresa Dr. Lange. La unidad de análisis Ganimede P permite la medición de PO_4 como fosfato total u orto-fosfato por medio de un procedimiento fotométrico de acuerdo con la norma DIN EN 1189 de 12/96.

La determinación del fosfato total se realiza tras la disgregación a alta temperatura del fosfato orgánico para dar orto-fosfato. Según esto se calientan aprox. 2 ml de la muestra con un reactivo de disgregación durante 90 segundos a 150 ºC y 6 bar. Dos etapas de seguridad purgan una sobrepresión eventualmente producida con 7 y 9 bar. A continuación se enfría la muestra con una refrigeración por aire hasta 90 ºC.

Automáticamente se bombea la solución disgregada desde la cubeta de disgregación hacia la cubeta de análisis y se añaden los reactivos necesarios (reactivos de color y reducción). A este respecto se enfría la muestra

adicionalmente hasta aprox. 45 ºC. Mediante la muestra calentada se acorta el tiempo de reacción para la formación del azul de fosfomolibdeno; el contenido en fosfato total se determina entonces fotométricamente con 880 nm.

Para la determinación del contenido en orto-fosfato se bombea la muestra sin disgregación directamente hacia la cubeta de análisis, se mezcla con los reactivos y se mide fotométricamente con 880 nm.

Se añaden 2 l de agua potable de Düsseldorf en un vaso de precipitados. Con la solución de NaOCl (0,013 %) se ajusta un contenido en hipoclorito de 1 mg/l (indicado como Cl_2). A continuación se ajusta el valor de pH en 8,5, se añaden la materia prima que va a someterse a prueba y 1 mg de Br/l como bromuro de sodio. El contenido en cloro libre y el valor de pH se comprueban cada 15 minutos y se ajustan en caso necesario.

La duración del ensayo asciende en total a 4 horas. Directamente tras el inicio del ensayo y después cada media hora se extrae una muestra de 50 ml para la determinación del contenido en PO_4-g y o-PO_4. En las muestras extraídas se destruye el hipoclorito con 1 - 2 ml de solución de urea (4 %). Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

La estabilidad frente al cloro ($Cl_2St(t)$) resulta del contenido porcentual de PO_4-org en un momento de ensayo (PO_4-org(t)) con respecto al contenido en PO_4-org al inicio del ensayo (PO_4-org(0)) según: $Cl_2St(t) = (1- (PO_4\text{-org}(0) - PO_4\text{-org}(t))/ PO_4\text{-org}(0))*100$ %.

La determinación de la estabilidad frente al cloro se realizó en una solución al 60 % de la sal de tetrapotasio de PWS. Para la comparación se han determinado los datos para ácidos fosfónicos habituales en el comercio. Se muestra que PWS presenta una estabilidad frente al cloro claramente más alta que 3 de los 4 ácidos fosfónicos sometidos e estudio.

Duración del ensayo [h]	PWS, 20 mg/l	PBTC, 20 mg/l	ATMP, 10 mg/l	HEDP, 10 mg/l	HPA, 10 mg/l
PO_4-org(0)	2,6 mg/l	3,5 mg/l	4,6 mg/l	5,5 mg/l	5,5 mg/l
0,05	91	95	87	85	70
0,5	90	93	74	67	39
1	81	94	68	71	27
1,5	80	93	62	50	19
2	80	90	60	38	14
2,5	80	93	52	29	9
3	81	93	53	21	6
3,5	no determinado	97	52	14	3
4	78	92	52	6	1

Tabla 9: estabilidades frente a cloruro dependiendo del tiempo de PWS en comparación con ácidos fosfónicos habituales en el comercio – todas los datos en %, cuando no se indique lo contrario.

PBTC = ácidos fosfonobutanotricarboxílico al 50 %
ATMP = ácido aminotrimetilenfosfónico al 50 %
HEDP = ácido hidroxietanodifosfónico al 60 %
HPA = ácido hidroxifosfonoacético al 50 %

REIVINDICACIONES

1. Uso de ácido fosfotartárico y/o sus sales para el tratamiento de agua en sistemas de conducción de agua.

2. Uso según la reivindicación 1, en el que se añade ácido fosfotartárico en sistemas de conducción de agua en una cantidad de 0,1 a 10000 mg, con respecto a un litro del sistema de conducción de agua.

3. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agua de los sistemas de conducción de agua presenta una conductividad en el intervalo de 1 a 200000 μS/cm.

4. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa el ácido fosfotartárico y/o sus sales en sistemas de conducción de agua con una dureza de calcio en el intervalo de 0 a 30 mol, con respecto a un metro cúbico de líquido del sistema de conducción de agua.

5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores en forma de una o varias sales de metal alcalino y/o una o varias sales de amonio.

6. Uso según una de las reivindicaciones anteriores como inhibidor de la corrosión y/o como inhibidor de la formación de sarro.

7. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa ácido fosfotartárico y/o sus sales como parte constituyente a) junto con al menos otra parte constituyente b) y/o c), en el que la parte constituyente b) se selecciona entre ácidos di-, tri- y oligocarboxílicos alifáticos, que contienen hasta 6 grupos ácido carboxílico, ácidos monocarboxílicos alifáticos, que presentan al menos un grupo hidroxilo, aminoácidos, sus sales y sus mezclas, y la parte constituyente c) se selecciona entre ácido polifosfórico inorgánico, ácido metapolifosfórico y sus sales y ácidos fosfónicos orgánicos solubles en agua y sus sales y sus mezclas.

8. Uso según la reivindicación 7, en el que la composición comprende la parte constituyente b) y la relación en peso de la parte constituyente a) con respecto a la parte constituyente b), en cada caso calculada como sustancia pura, se encuentra en el intervalo de 1:20 a 20:1.

9. Uso según una de las reivindicaciones 7 u 8, en el que la parte constituyente b) se selecciona entre ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido glucónico, ácido cítrico, ácido iso-cítrico, ácido mandélico, ácido mevalónico, ácido tartrónico, ácido hidroxialcanoico, ácido gálico, ácido salicílico, ácido hidroxibenzoico, ácido aspártico, ácidos alcanodioicos, ácidos alcanodioicos insaturados, en particular ácido fumárico, ácido maleico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclohexanohexanocarboxílico, sus sales, mezclas de los mismos.

10. Uso según la reivindicación 9, en el que la parte constituyente b) se selecciona entre ácidos alcanodioicos con la fórmula $COOH-(CH_2-)_n-COOH$, en la que n se encuentra en el intervalo de 1 a 14.

11. Uso según una de las reivindicaciones 7 a 10, que comprende una parte constituyente c), en el que la parte constituyente c) se selecciona entre ácido polifosfórico, ácido metapolifosfórico y sus sales.

12. Uso según la reivindicación 11, en el que la parte constituyente c) se selecciona entre ácidos polifosfóricos con la fórmula $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, en la que n se encuentra en el intervalo de 1 a 100, y ácidos metapolifosfóricos con la fórmula $H_nP_nO_{3n}$, en la que n se encuentra en el intervalo de 3 a 100.

13. Uso según una de las reivindicaciones 7 a 12, en el que la composición es una solución o dispersión acuosa.

14. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa ácido fosfotartárico en combinación con al menos una parte constituyente, que se selecciona entre agentes biodispersantes, biocidas, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la formación de sarro y agentes dispersantes.

15. Composición que comprende ácido fosfotartárico y/o sus sales y uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos y/o sus sales.

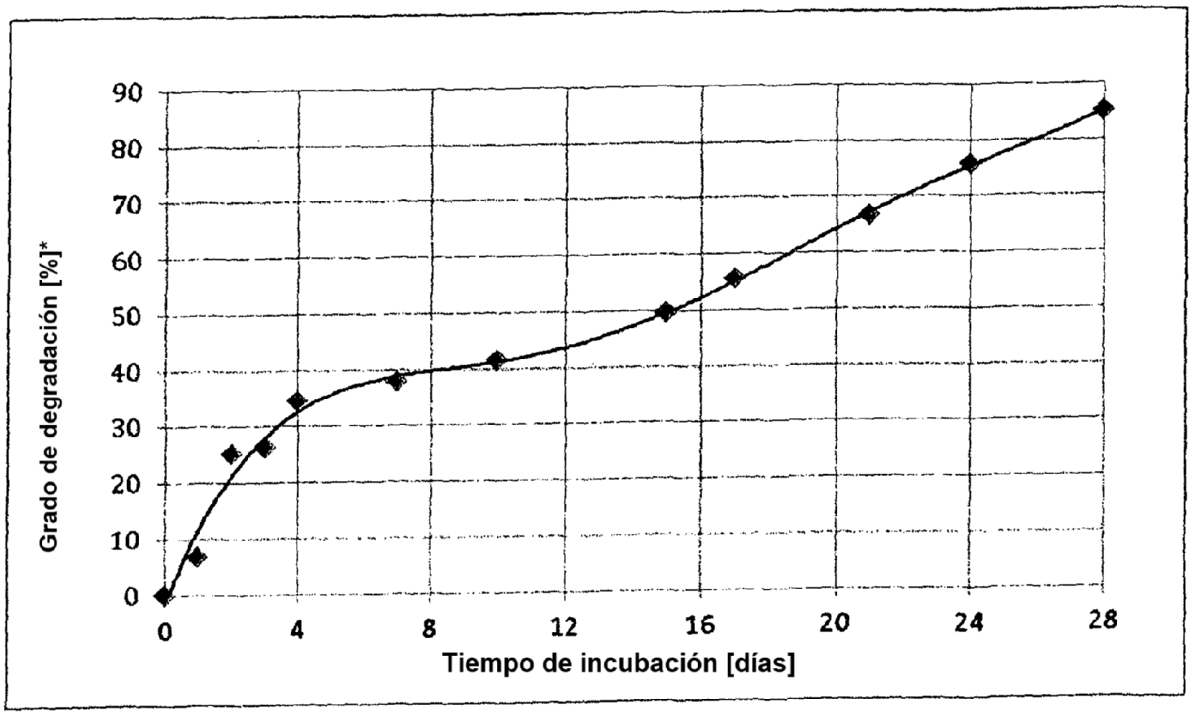
Grado de degradación [%]*
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
4
8
12
16
20
24
28
Tiempo de incubación [días]

Fig. 1

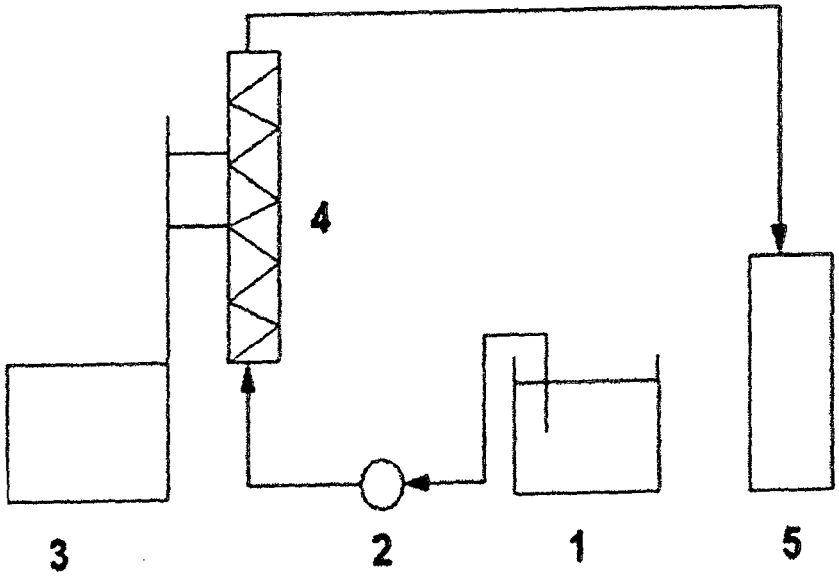

Fig. 2