



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900542518
Data Deposito	13/09/1996
Data Pubblicazione	13/03/1998

Priorità	08,532,485
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	11	D		

Titolo

COMPOSTO ACQUOSO DETERGENTE E DISINFETTANTE POTENZIATO CON OZONO PER LA RIMOZIONE DI SPORCO CONTAMINANTE DA UNA SUPERFICIE.

Descrizione a corredo di una domanda di brevetto per invenzione dal titolo: Composto acquoso detergente e disinfettante potenziato con ozono per la rimozione di sporco contaminante da una superficie.

a nome: ECOLAB INC.

di nazionalità: statunitense

con sede in: ST. Paul, Minnesota 55102

inventori designati: 1) HEI, Robert D.; 2) WEI, Guang-jong J.

3) CORDS, Bruce r;; 4) LOKKESMOE, Keith Darrell.

depositata il: 13 Settembre 1996 NO. TO SCASSO783

Descrizione

L'invenzione si riferisce ad un composto acquoso detergente e disinfettante. L'invenzione si riferisce anche ad un metodo per detergere, da una superficie dello sporco che può essere un residuo o una pellicola contaminante e difficile da togliere come ad esempio lo sporco derivante da una fonte organica o di cibo seguito dalla disinfezione della superficie pulita.

Più in particolare, questa invenzione si riferisce o all'uso di ozono attivo ad un pH maggiore di 7 o all'uso di ozono attivo potenziato da un composto addizionale per la rimozione di un residuo o di una pellicola di sporco contenenti proteine, grassi o carboidrati da una superficie solida seguita dalla

eliminazione dell'eccesso di ozono e dalla disinfezione simultanea della superficie solida usando un composto acquoso di perossido di idrogeno e/o perossiacido.

Uno dei problemi più grossi nell'applicazione di ozono in soluzione acquosa per pulire o disinfettare è l'eccesso di ozono libero che si crea nell'ambiente limitrofo ed il relativo pericolo di esposizione per i lavoratori addetti.

Perciò, sebbene sia stato dimostrato che l'ozono è efficace nel togliere lo sporco da superfici solide nelle fabbriche e nella pulizia diretta di impianti di processo, esiste la necessità, nell'industria, di ridurre i pericoli per la salute dei lavoratori dovuti all'inalazione o al contatto con l'ozono per mezzo della riduzione dei livelli di ozono nelle immediate vicinanze dell'applicazione.

La presente invenzione è basata sulla scoperta che tali pericoli per la salute e tali livelli di ozono possono essere minimizzati e ridotti mentre al tempo stesso vengono applicati ulteriori composti disinfettanti sulle superfici pulite per mezzo del processo all'ozono. Questo può essere realizzato tramite l'applicazione di un composto acquoso di perossido di idrogeno e/o di perossiacido che elimina con efficacia l'eccesso di ozono presente ed allo stesso tempo

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.P.A.

disinfetta le superfici trattate.

In accordo a quanto detto, la presente invenzione è diretta ad un metodo di pulizia e di disinfezione di superfici solide che comprende le fasi di: (a) mettere a contatto un residuo di sporco o di pellicola su di una superficie solida con un composto acquoso detergente ozonizzato avente un pH di almeno 7,5 circa e comprendente una concentrazione efficace di un composto di ozono attivo sufficiente a produrre un potenziale di ossido-riduzione di almeno +550 mV rispetto ad un elettrodo di riferimento di Ag/AgCl; (b) trattare le superfici solide già messe a contatto con un composto acquoso disinfettante comprendente una quantità efficace di perossido di idrogeno, un acido C₁-C₁₀ perossialifatico carbossilico o una miscela di essi sufficiente a ridurre il potenziale di ossido-riduzione al di sotto di circa +400 mV.

In accordo ad un secondo aspetto della presente invenzione, viene anche fornito un metodo di pulizia e di disinfezione di impianti di processo sostanzialmente fissi al loro posto comprendente le fasi di: (a) far circolare un composto acquoso detergente ozonizzato avente un pH di almeno 7,5 e comprendente una concentrazione efficace di un composto di ozono attivo sufficiente a produrre un potenziale di ossido-

riduzione di almeno circa +550 mV rispetto ad un elettrodo di riferimento di Ag/AgCl; (b) far circolare un composto acquoso disinfettante comprendente una quantità efficace di perossido di idrogeno, un acido C₁-C₁₀ perossialifatico carbossilico o una miscela di essi sufficiente a ridurre il potenziale di ossido-riduzione al di sotto di circa +400 mV.

Breve Descrizione dei Disegni

La Figura 1 è un diagramma per punti che mette in relazione il livello di ozono con il potenziale di ossido-riduzione per diversi sistemi detergenti acquosi a base di ozono.

La Figura 2 e la Figura 3 illustrano l'eliminazione, tramite perossoacidi, dei sistemi detergenti a base di ozono usando un diagramma a punti che mette in relazione il potenziale di ossido-riduzione (ORP) con il tempo di ozonizzazione a fronte dell'aggiunta di 91 ppm di acido perossiacetico e di 45 ppm di acido perossiacetico rispettivamente.

La Figura 4 è un diagramma a punti che mette in relazione il potenziale di ossido-riduzione (ORP) con il tempo di ozonizzazione al fine di illustrare l'effetto di eliminazione dell'ozono derivante dall'uso di comuni sbiancanti perossigenati.

Descrizione Dettagliata dell'Invenzione

In sintesi, il metodo detergente a fasi successive per pulire superfici solide usa composti contenenti ozono acquoso alcalino.

I composti acquosi di ozono possono essere potenziati tramite una base di Lewis. I materiali detergenti dell'invenzione mostrano un sorprendente livello di capacità detergenti quando usati ad un pH basico maggiore di 7, quando paragonati ad altri detergenti ed ai detergenti che usano ozono a pH da acidi a neutri. Preferibilmente, i pH dei materiali sono maggiori di 7,5 e più preferibilmente maggiori di 8,0, ma inferiori a 13. I composti potenziati con basi di Lewis utilizzabili nell'invenzione comprendono una varietà di materiali chimici additivi che possono aumentare l'efficacia detergente delle soluzioni acquose di ozono.

E' stato trovato che l'efficacia pulente della soluzione acquosa detergente migliora quando il pH aumenta. L'azione pulente della soluzione detergente è inoltre aumentata dall'aggiunta di una base di Lewis nella soluzione detergente. Una base di Lewis è una sostanza contenente un atomo capace di donare un paio di elettroni ad un acido.

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

Di solito l'ozono può essere aggiunto ad una soluzione alcalina che abbia un pH superiore a 7,5. La soluzione acquosa può essere resa alcalina attraverso l'aggiunta di una base. Queste basi includono idrossidi di metallo alcalino come idrossido di sodio, idrossido di potassio, idrossido di ammonio, ecc.

Un potenziatore alcalino è un composto che può produrre un pH maggiore di 7 quando usato in soluzione acquosa con ozono; oppure un potenziatore neutro può essere usato ad un pH alcalino che può essere combinato con l'ozono. Questi additivi potenziatori possono essere usati insieme, o al posto delle sopra menzionate basi di idrossido purché producano un pH maggiore di 7. Esempi di tali materiali includono carbonati di metallo alcalino come ad esempio carbonato di sodio e carbonato di potassio o i loro bicarbonati, ed includono fosfati di metallo alcalino e silicati di metallo alcalino come ad esempio orto o polifosfati e orto e polisilicati di sodio o di potassio. Questi potenziatori possono essere aggiunti come adiuvanti chimici al mezzo acquoso, oppure possono provenire da sorgenti naturali come ad esempio acque minerali. Altri esempi di potenziatori includono perossido di idrogeno, ed alcoli a catena corta C₃₋₆ ramificati. Di solito un pH di 7,5 sarebbe efficace per l'effetto detergente

della soluzione detergente ozonizzata. Preferibilmente, un pH maggiore di 8,0 può essere usato per raggiungere un risultato migliore. Un pH maggiore di 13,5 è di solito non efficace. Più importante ancora è il fatto che è necessario avere un potenziale di ossidazione maggiore di +550 mV (relativo all'elettrodo di riferimento Ag/AgCl) per ottenere effetti detergenti all'interno della gamma efficace di pH.

In detergenti acquosi di ozono che comprendono idrossido di sodio o di potassio come sorgente primaria di alcalinità, è stato trovato altamente preferibile usare circa 0,0025-3,0% dei materiali basici.

Il contenuto inorganico alcalino dei detergenti alcalini a base di ozono di questa invenzione è preferibilmente derivato da idrossido di sodio o di potassio che può essere derivato da una forma sia liquida (dal 10 al 60% in peso di soluzione acquosa) che solida (in polvere o in pastiglie). La forma preferita è idrossido acquoso di sodio commercialmente disponibile, che può essere ottenuto in concentrazioni di circa il 50% in peso ed in una varietà di forme solide con dimensione variabile delle particelle.

Per molte applicazioni detergenti, è desiderabile sostituire una parte o tutto l'idrossido di metallo alcalino con : (1) un silicato o un polisilicato di

metallo alcalino come ad esempio un orto o metasilicato di sodio anidro, (2) un carbonato o un bicarbonato di metallo alcalino come ad esempio un bicarbonato di sodio anidro, (3) un fosfato o un polifosfato di metallo alcalino come ad esempio un fosfato disodico di monoidrogeno oppure un tripolifosfato pentasodico. Questo può essere fatto tramite l'aggiunta diretta di questi adiuvanti chimici, o tramite l'uso di acque naturali contenenti questi materiali sotto forma di minerali naturali. Quando vengono incorporati dentro il composto chimico, all'interno dei campi preferiti di temperatura, questi adiuvanti possono agire come un agente caustico aggiuntivo, possono proteggere le superfici dei metalli dalla corrosione e sequestrare gli ioni metallici di durezza in soluzione.

Agenti sequestranti possono essere usati per trattare gli ioni di durezza nell'acqua di servizio, questi ioni includono ioni di calcio, di manganese, di ferro e di magnesio in soluzione, quindi impediscono a questi ioni di interferire con i materiali pulenti e di legare le proteine più saldamente alle superfici solide. Generalmente, un sequestrante è una sostanza che forma un complesso di coordinazione con uno ione metallico di o tri-valente, e quindi impedisce che lo ione metallico esibisca le sue usuali reazioni non desiderate.

Gli agenti chelanti mantengono uno ione metallico in soluzione formando una struttura ad anello con lo ione metallico. Alcuni agenti chelanti possono contenere tre o quattro o più atomi donatori che possono coordinarsi simultaneamente per trattenere uno ione metallico. Questi agenti sono riferiti come coordinatori tridentati, tetradentati o polidentati. L'accresciuto numero di coordinatori che si legano ad uno ione metallico aumenta la stabilità del complesso. Questi sequestranti includono specie organiche, inorganiche e polimeriche.

Nei presenti composti, l'agente fosfato condensato sequestrante di durezza per il sodio agisce come un dolcificante dell'acqua, come un agente pulente, e come un additivo detergente. Fosfati condensati lineari e ciclici di metallo alcalino (M) hanno comunemente un rapporto molare $M_2O:P_2O_5$ che va da 1:1 a 2:1 e maggiore. Polifosfati tipici di questo genere sono i preferiti tripolifosfato di sodio, esametafosfato di sodio, metafosfato di sodio come pure i corrispondenti sali di potassio di questi fosfati e loro miscele. La dimensione delle particelle del fosfato non è critica, e qualsiasi prodotto finemente diviso o granulare commercialmente disponibile può essere usato. Il tripolifosfato di sodio è l'agente sequestrante di

durezza più preferito per la sua facilità di disponibilità, per il basso costo, e per l'alto potere detergente. Il tripolifosfato di sodio (STPP) agisce in modo da sequestrare i cationi di calcio e/o di magnesio, fornendo proprietà dolcificanti all'acqua. Lo STPP contribuisce alla rimozione dello sporco dalle superfici dure e mantiene lo sporco in sospensione. Lo STPP ha poca azione corrosiva sui comuni materiali delle superfici ed ha un basso costo se paragonato ad altri condizionatori dell'acqua. Se è desiderata una concentrazione acquosa di tripolifosfato, deve essere usato sale di potassio o un sistema misto di sodio e di potassio poichè la solubilità del tripolifosfato di sodio è del 14% in peso nell'acqua e la concentrazione della concentrazione di tripolifosfato deve essere aumentata usando mezzi diversi dalla solubilità.

I detergenti di ozono possono essere preparati in modo da contenere quantità efficaci di tensioattivi sintetici organici e/o agenti umidificanti. I tensioattivi ed i dolcificanti devono essere selezionati in modo da essere stabili e chimicamente compatibili alla presenza di ozono e di sali additivi alcalini. Una delle classi preferite di tensioattivi è quella dei detergenti anionici sintetici. Questa classe di detergenti sintetici può essere generalmente

ING. BARZANÒ & ZANARDO
MILANO S. P. A.

descritta come la classe dei sali solubili in acqua, in modo particolare sali di metallo alcalino (sodio, potassio, ecc.) oppure come prodotti organici solforici di reazione aventi nella struttura molecolare un radicale alchilico contenente da circa 8 a circa 22 atomi di carbonio ed un radicale selezionato dal gruppo consistente dei radicali esterici dell' acido solfonico e dell' acido solforico.

Tensioattivi anionici organici preferiti contengono gruppi carbossilati, solfati, fosfati (e fosfonati) o gruppi solfonati. Solfati e solfonati preferiti includono solfonati primari o secondari alcanici di metallo alcalino (sodio, potassio, litio), solfati alchilici di metallo alcalino, e loro miscele, in cui il gruppo alchilico ha una configurazione a catena diritta o ramificata e contiene da circa 9 a circa 18 atomi di carbonio. Composti specifici preferiti dal punto di vista delle caratteristiche di maggiore prestazione e pronta disponibilità includono i seguenti: solfonato di sodio decile, solfonato di sodio dodecile, solfonato di sodio tridecile, solfonato di sodio tetradecile, solfonato di sodio esadecile, solfato di sodio ottadecile, solfato di sodio esadecile e solfato di sodio tetradecile. Tensioattivi di carbossilato possono anche essere usati nei materiali

ING. BARZANÒ & ZANARDO
MILANO S.p.A.

dell'invenzione.

I saponi rappresentano il più comune dei carbossilati commerciali. Materiali carbossilati addizionali includono esteri di acido alfasolfocarbossilico, polialcossicarbossilati e sarcocinati acilici.

I mono ed i diesteri e l'acido ortofosforico ed i loro sali possono essere tensioattivi utilizzabili. I tensioattivi di sale di ammonio quaternario possono anche essere utilizzato nei composti dell'invenzione.

Lo ione di ammonio quaternario ha proprietà idrofile più forti di quelle dei gruppi amminici primari, secondari o terziari, ed è più stabile alla ozonolisi.

Tensioattivi quaternari preferiti includono sostanzialmente quelli stabili al contatto con l'ozono inclusi cloruro di alchil trimetil ammonio C₆₋₂₄, cloruro di dialchil dimetil ammonio C₈₋₁₀, cloruro di alchil-dimetil-benzil ammonio C₆₋₂₄, ossidi di dialchil-metil ammina C₆₋₂₄, ossidi di trialchil ammina C₆₋₂₄, ecc.

Tensioattivi non ionici sintetici possono anche essere usati, da soli o in combinazione con tipi anionici e cationici. Questa classe di detergenti sintetici può essere generalmente definita come una classe formata da composti ottenuti tramite la condensazione di ossido di alchilene o di gruppi poliglicosidi (idrofili in

natura) con un composto organico idrofobo, che può essere alifatico o alchil aromatico in natura. La lunghezza del radicale idrofilo o poliossialchilenico che viene condensato con un qualsiasi particolare gruppo idrofobo può essere prontamente modificata per produrre un composto solubile o che può essere disperso in acqua avente il grado desiderato di bilanciamento tra gli elementi idrofili e quelli idrofobi.

Per esempio, una classe ben nota di detergenti non ionici sintetici è disponibile sul mercato sotto il marchio di "Pluronic". Questi composti sono formati tramite la condensazione di ossido di etilene con una base idrofoba formata attraverso la condensazione di ossido di propilene con glicole di propilene. La porzione idrofoba della molecola ha un peso molecolare che va da circa 1.000 a 1.800. L'aggiunta di radicali di poliossietilene a questa porzione idrofoba tende ad aumentare complessivamente la solubilità in acqua della molecola ed il carattere liquido dei prodotti viene mantenuto fino al punto in cui il contenuto di poliossietilene è circa il 50 per cento del peso totale del prodotto di condensazione.

Un altro esempio di detergenti non ionici con accertata stabilità durante la procedura di pulitura è quello della classe dei materiali che sono sul mercato sotto

ING. BARZANÒ & ZANARDO
MILANO S.p.A.

il marchio APG-poliglicosidi. Questi tensioattivi non ionici sono a base di glucosio e di alcoli grassi.

Altri detergenti sintetici non ionici adatti includono i condensati di ossido di polialchilene di fenoli alchilici, i prodotti derivati dalla condensazione di ossido di etilene o di ossido di propilene con il prodotto di reazione tra ossido di propilene e etilene diammina, il prodotto di condensazione di alcoli alifatici grassi con ossido di etilene come pure gli ossidi di ammina e gli ossidi di fosfina.

L'ozono non può essere facilmente conservato o spedito. L'ozono è di solito prodotto sul momento e sciolto in un mezzo acquoso sul luogo d'impiego proprio prima dell'uso. Nei limiti pratici, la diminuzione della distanza temporale tra i punti di produzione e di uso riduce la perdita per decomposizione della concentrazione di ozono nel materiale. Il tempo di dimezzamento dell'ozono in soluzioni neutre è dell'ordine di 3-10 minuti e anche meno se il pH aumenta. Concentrazioni deboli di ozono possono essere generate usando radiazioni ultraviolette. La produzione tipica di ozono è fatta usando uno scarica elettrica ad effetto corona. Il processo comprende una sorgente di ossigeno sotto forma di O_2 puro, generalmente ossigeno atmosferico (aria), o aria arricchita. La sorgente di

ING. BARZANÒ & ZANARDO
MILANO S.p.A.

O₂ viene fatta passare tra elettrodi attraverso cui viene mantenuto un potenziale alternato ad alto voltaggio. Gli elettrodi sono caricati per mezzo di un trasformatore di fase usando corrente industriale. Il potenziale viene creato attraverso gli elettrodi che sono configurati in modo da prevenire la formazione di arco. Quando le molecole di ossigeno entrano nell'area del potenziale, viene creata una corona che ha una proporzione di ioni atomici liberi di ossigeno provenienti dall'O₂ dissociato. Gli ioni (O) atomici ad alta energia quando vengono combinati con ossigeno (O₂) formano una miscela di ossigeno e di ozono. Questi generatori sono disponibili commercialmente. La miscela gassosa contenente ozono è generalmente messa a contatto con una soluzione acquosa attraverso la formazione di bollicine oppure attraverso altre tecniche di dispersione di gas al fine di introdurre una concentrazione di ozono nel mezzo acquoso. Il contatto tra l'acqua ed il mezzo acquoso è progettato per massimizzare l'assorbimento dell'ozono quando paragonato con la velocità di decomposizione dell'ozono nel mezzo acquoso alcalino e la concentrazione richiesta di ozono dell'acqua.

L'attività dell'ozono nei materiali dell'invenzione può essere migliorata introducendo l'ozono con la

ING. BARZANÒ & ZANARDO
MILANO S.p.A.

formazione di bolle dal diametro più piccolo possibile. Bolle piccole promuovono il trasferimento della massa di ozono nella soluzione acquosa. Oltre a ciò, possono essere usati agenti attivi di superficie che abbassano la tensione di interfaccia tra liquido e gas per aumentare il trasporto del gas ozono nel mezzo acquoso. Il rapido scioglimento dell'ozono può ridurre la tendenza ad uscire del gas, e può determinare reazioni con i componenti della soluzione per produrre specie ossidate e promuovere l'uso efficace dell'ozono. Alternativamente, l'O₃ può essere prodotto usando luce ultravioletta o combinazioni di questi metodi. Soluzioni acquose neutre hanno una solubilità piccola ma misurabile di ozono a varie temperature; riportiamo alcuni dati:

Temperatura	Concentrazione di Ozono
0° C	35 (ppm)
20° C	21
40° C	4
60° C	0

La stabilità dell'ozono nella soluzione acquosa diminuisce quando l'alcalinità aumenta. Il periodo di dimezzamento dell'ozono in idrossido di sodio 1 N è < 10 secondi. Per lo scopo dell'invenzione parlando di concentrazioni di ozono in soluzione acquosa, il

termine "ozono totale" si riferisce alla quantità di ozono aggiunto alla fase acquosa e proveniente dalla fase gassosa. Di solito, questi livelli di "ozono totale" nella fase gassosa vanno dallo 0,1 al 3,0% in peso.

"L'ozono misurato" è la concentrazione apparente di ozono (come O_3) in soluzione acquosa. Questi livelli acquosi vanno da circa 0,1 a 22,2 mg/L (ppm). La differenza tra l'ozono totale e l'ozono misurato si riferisce ad una quantità di ozono che apparentemente diventa parte della soluzione acquosa attraverso la reazione con specie inorganiche per formare materiali inorganici ozonizzati o ossidizzati, ad esempio, radicali di idrossile, ione di radicali di ozonide, ione di radicali di superossido, ecc. Questi materiali ossidizzati tendono ad essere una sorgente di potenza ossidizzante. Abbiamo trovato che la forza detergente dei materiali dell'invenzione è collegata alla presenza di specie libere solubilizzate "misurate" di ozono ed alla presenza di specie che possono agire come agenti ossidizzanti creati in situ tramite la reazione di ozono con materiali in soluzione. Il termine composto "attivo" di ozono si riferisce alla concentrazione totale delle specie ossidizzanti (organiche ed inorganiche) prodotte tramite l'introduzione di ozono

ING. BARZANÒ & ZANARDO
MILANO S.p.A.

nei detergenti preparati dell'invenzione. Il termine "ozono iniziale" significa la concentrazione misurata di ozono immediatamente dopo l'introduzione dell'ozono nella soluzione acquosa. La differenza tra l'ozono iniziale e l'ozono misurato si riferisce al periodo di tempo della misurazione.

L'ozono misurato è la concentrazione di ozono presente in soluzione misurato in un qualsiasi momento dopo che un valore iniziale è stato rilevato.

Nei composti acquosi detergenti che usano ozono, la concentrazione dell'ozono e dei sottoprodotti di ossidazione dell'ozono dovrebbe essere mantenuta più alta possibile per ottenere le proprietà detergenti e antimicrobiche più attive possibili. Perciò, una concentrazione di 23 parti in peso di ozono per milione di parti della soluzione detergente totale è uno scopo desiderabile. A causa della decomposizione dell'ozono e della limitata solubilità dell'ozono nell'acqua, la concentrazione dei materiali comunemente cade tra circa 0,1 e 10 parti di ozono per milione di parti di soluzione acquosa detergente, e preferibilmente va da circa 1,0 a circa 5 parti di ozono per milione di parti del materiale acquoso. Il potenziale ossidante di questa soluzione, come misurato da una sonda standard commercialmente disponibile di ORP (potenziale di

ING. BARZANÒ & ZANARDO
MILANO S.p.A.

ossido-riduzione), varia da +350 e 1500 mV (misura riferita ad un elettrodo standard Ag/AgCl), e dipende dal pH della soluzione. Ancora più importante, un ORP maggiore di +550 mV è necessario per un'adeguata pulizia.

I materiali additivi basici di Lewis usati nell'invenzione per potenziare l'azione dell'ozono possono essere messi nel flusso d'acqua in cui l'ozono viene inviato per preparare i materiali contenenti ozono o possono essere aggiunti dopo al flusso acquoso. La concentrazione totale dei potenziatori di ozono usati nella soluzione d'impiego contenente ozono può andare da circa 10 parti per milione a circa 3000 parti per milione (0,3% in peso). Il materiale alle concentrazioni d'impiego cade tipicamente tra le 50 e le 3.000 parti per milione, e preferibilmente si avrà una concentrazione di 300-1000 ppm dei potenziatori attivi di ozono nelle soluzioni acquose detergenti. Nei sistemi acquosi preferiti contenenti ozono dell'invenzione, sono preferiti potenziatori inorganici a causa della tendenza dei materiali organici ad essere ossidati dai materiali contenenti ozono attivo. Nell'impiego i materiali acquosi sono di solito messi a contatto con superfici bersaglio sporche. Queste superfici sporche possono essere trovate in superfici

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

esposte all'ambiente come ad esempio tavoli, pavimenti, pareti, possono essere trovate nelle stoviglie come ad esempio pentole, padelle, coltelli, forchette, cucchiari, piastre, piatti, equipaggiamenti per la preparazione del cibo; vasche, tinozze, condutture, pompe, manicotti ed altri equipaggiamenti usati in processi. Una delle applicazioni preferite dei materiali dell'invenzione si riferisce all'equipaggiamento per la lavorazione del latte. Questo equipaggiamento è comunemente costruito in vetro oppure in acciaio inossidabile. Tali macchinari vengono impiegati sia nelle fattorie di produzione del latte sia nelle fabbriche di prodotti a base di latte per la lavorazione del latte, del formaggio, dei gelati o di altri prodotti a base di latte.

Il materiale acquoso detergente contenente ozono può essere messo a contatto con le superfici sporche usando virtualmente qualsiasi tecnica nota di procedura. Il materiale può essere spruzzato sulla superficie, le superfici possono essere immerse nel materiale acquoso, il materiale acquoso può essere usato in macchine lavastoviglie automatiche o in altri processi per lotti. Un modo preferito di usare i materiali acquosi contenenti ozono è in processi continui in cui il materiale contenente ozono viene

ING. BARZANÒ & ZANARDO
MILANO S.P.A.

pompato attraverso equipaggiamenti di processo ed in processi di CIP " Clean In Place" (pulizia sul posto). In tali processi, un risciacquo acquoso iniziale viene fatto passare attraverso l'equipaggiamento di processo seguito da una soluzione detergente disinfettante che usa il materiale acquoso potenziato contenente ozono. La velocità di flusso del materiale attraverso l'equipaggiamento dipende dalla configurazione dell'equipaggiamento e dalle dimensioni della pompa. Le velocità di flusso che vanno da 10 a 150 galloni per minuto sono comuni. Il materiale viene comunemente messo a contatto con le superfici dure a temperature che vanno da temperatura ambiente a 70° C. Abbiamo trovato che per raggiungere la completa pulizia e disinfezione il materiale dovrebbe essere messo a contatto con le superfici sporche per almeno 3 minuti, preferibilmente da 10 a 45 minuti alle comuni pressioni di processo.

Abbiamo trovato che combinare l'ozono con una base di Lewis in una soluzione acquosa ad un pH maggiore di 7, preferibilmente maggiore di 8, determina sorprendentemente migliorate proprietà detergenti. E' stata trovata una serie di componenti detergenti che potenziano l'efficacia dell'ozono nel pulire le superfici ed in particolare nel rimuovere gli sporchi

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

proteïnici dalla superfici dure. I risultati sono sorprendenti in considerazione del fatto che si è avuta una pulizia sostanzialmente completa a condizioni che includono temperature ambiente (23-25° C, 10 minuti di contatto e pH moderati che vanno da circa 8 a 13 (programmi U.S. CIP tipici di 71° C, 30-40 minuti, un pH maggiore di 12, ed ipoclorito a concentrazioni superiori a 100 ppm). In tutti i sistemi studiati, l'aumento del pH da 8 a 13 può grandemente aumentare l'effetto detergente.

I dati ottenuti negli esperimenti che sono stati condotti dimostrano l'efficacia delle soluzioni ozonizzate come agenti detergenti. Pezzi di acciaio 304 inossidabile lucidato dalle misure di 3" X 5" e di 1" x 3" sono stati puliti secondo una procedura standard CIP per generare i dati. E' stata usata la seguente procedura di pulizia. Superfici nuove di acciaio inossidabile sono state trattate prima sciacquando l'acciaio in acqua a 38-46° C per 10 minuti. Le superfici sciacquate sono state lavate in un composto acquoso contenente un volume percentuale di un prodotto contenente lo 0,28% di cellosize,, il 6% di solfonato alchilico di benzene lineare(60% del prodotto attivo acquoso), solfonato sodico di xilene (40% del prodotto attivo acquoso), acido tetracetico di etilene diammina

ING. BARZANÒ & ZAVARDO
MILANO S.p.A.

(40% del principio attivo), il 6% di idrossido di sodio, il 10% in peso di etere propilenico di glicole metile (il resto era composto da acqua). Insieme con una soluzione antischiuma all'1,5% in volume comprendente il 75% in peso di copolimero a blocchi benzilato di polietossi polipropossido ed il 25% di un nonil fenolo alcossilato in cui la porzione di alcolssilato contiene il 12,5 in peso molare di ossido di etilene e 15% in peso molare di ossido di propilene. Dopo aver lavato le superfici a 43-46° C per 45 minuti, le superfici sono state risciacquate in acqua fredda e sottoposte a passivazione tramite un lavaggio acido in una soluzione al 54% in volume di un prodotto contenente il 30% in peso di acido fosforico (75% in peso di principio attivo acquoso) ed il 34% di acido nitrico (42° baume). Dopo il contatto con la soluzione acida, i pezzi sono stati risciacquati in acqua fredda. I pezzi puliti sono stati quindi immersi in latte freddo (4°C) mentre il livello del latte è stato abbassato ad una velocità di 4 piedi per ora facendo scolare via il latte dalla parte inferiore. I pezzi sono stati quindi lavati in una lavastoviglie alle seguenti condizioni:

Ciclo di lavaggio: 38° C, 3 minuti, usando 10 galloni di acqua di città contenente 60 ppm di Calcio in peso e

20 ppm di Magnesio (entrambi sotto forma di sale di cloruro) e lo 0,26% del detergente "Principal" con un livello ridotto (30 ppm) di ipoclorito di sodio.

Ciclo di risciacquo: 38° C, 3 minuti, uso di 10 galloni di acqua di città.

La procedura di sporcare e di lavare è stata ripetuta per 20 cicli. Le pellicole prodotte dopo 10 cicli sono state caratterizzate per verificare la presenza di proteine sui pezzi. Gli spettri a riflettanza infrarossi hanno mostrato bande di amide I e di amide II, che sono caratteristiche dei materiali proteici. Fotomicrogrammi eseguiti al microscopio a scansione elettronico hanno mostrato maggiore intensità di sporco lungo i grani ottenuti dalla lucidatura. Lo Spettroscopio Fluorescente a Raggi-X a Dispersione di Energia (EDS), ha mostrato la presenza di carbonio e di ossigeno, ciò che indica la presenza di materiali organici. La macchiatura con Blu Coomassie ha dato un colore blu, tipico del materiale proteico.

Questi sporchi sono stati dimostrati essere sporchi tenaci. Un regime tipico di pulizia non potrebbe rimuovere lo sporco. Un severo processo di pulizia potrebbe rimuovere lo sporco. Come controllo, la prova di sporatura e di lavatura dei pezzi hanno mostrato che il lavaggio per 3 minuti in una lavastoviglie a 38°

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.P.A.

C con lo 0,4% di Principal (2.000 ppm di idrossido di sodio, 2.000 ppm di tripolifosfato di sodio, e 200 ppm di ipocloruro di sodio) non hanno prodotto alcun sostanziale effetto detergente. Come ulteriore controllo, in condizioni più severe di pulitura come ad esempio con l'1% di Principal per 90 minuti si sono ottenuti risultati efficaci nella pulitura della pellicola di sporco.

In aggiunta, tazze da caffè sporche di proteine sono state prese da un ristorante. Gli spettri infrarossi, il microscopio elettronico a scansione (SEM) ed il Blu Coomassie sono stati usati per caratterizzare lo sporco. Una procedura di pulitura simile a quella precedente ha dimostrato la tenacità della pellicola e, in 10 minuti di processo di pulitura, poco sporco è stato rimosso. Le fotografie SEM hanno mostrato che lo sporco non era stato rimosso, ma solamente sbiancato fino a perdere la colorazione visibile.

Procedura di Pulitura delle Proteine

La procedura pulente che utilizza ozono è descritta nel modo seguente:

L'ozono viene prodotto attraverso scariche elettriche in aria o ossigeno. Un metodo alternativo potrebbe essere quello di produrre ozono con la luce ultravioletta, o con la combinazione di questi metodi.

L'ozono prodotto, insieme all'aria, viene iniettato attraverso un ugello in una soluzione vettore, che potrebbe essere sia un mezzo acquoso alcalino tamponato, o non tamponato, sia un mezzo acquoso tamponato o non tamponato che contiene potenziatori di ozono. L'iniezione viene eseguita usando un nebulizzatore in linea oppure una torre di contatto che impieghi una griglia di diffusione a bolle; tuttavia qualsiasi tipo di mescolatore di gas-liquido potrebbe funzionare ugualmente bene. E' stato attuato un monitoraggio continuo del livello del potere di ossidazione della soluzione usando una sonda convenzionale ORP(potenziale di ossido-riduzione); la soluzione è stata di solito mescolata con ozono fino a che la lettura di ORP non ha raggiunto +550 mV relativo all'elettrodo standard di riferimento Ag/AgCl. In aggiunta, campioni possono essere presi e misurati tramite tecniche analitiche tradizionali per determinare le concentrazioni acquose di ozono. La soluzione può essere pompata direttamente nel luogo di spruzzatura con il gas, o può essere pompata in una vasca di contenimento in cui il liquido attivato viene mescolato e spruzzato, oppure versato, sulle superficie dei pezzi che devono essere puliti. Entrambe le procedure sono state usate con successo, ed una pompa

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.P.A.

può essere usata per far passare la soluzione detergente attraverso l'ugello per formare uno spruzzo. I parametri operazionali sono variabili, ma quelli più comunemente usati sono: velocità di flusso del gas di 20-225 SCFH, velocità di pompaggio del liquido di 103,4 k pascal, temperature di 19-38° C, pH da 7,5 a 13,5, tempi di spruzzata di 0-30 minuti ed un ORP che va da +550 a 1.500 mV. Questi parametri possono venire adattati (scalati) per velocità maggiori o minori in relazione alla scala del sistema che deve essere pulito. Per esempio, tempi maggiori di pulitura (35-60 minuti) possono essere usati quando livelli minori di ozono acquoso vengono impiegati. Al fine di ottenere valori di controllo, è stata iniettata dell'aria (senza ozono) nelle soluzioni elencate come studi "senza ozono" (aria).

Dopo la pulitura, la pulizia dei pezzi è stata valutata per mezzo di un'ispezione visiva, di misurazioni a riflettanza, di spettrometria all' infrarosso, di tinture con Blu Coomassie (un colorante che evidenzia le proteine).

Tramite l'ispezione visiva i pezzi di acciaio inossidabile sporchi sono stati visti avere una decolorazione dal giallo-bluaastro al marrone, con considerevole perdita di riflesso. Una volta puliti i

pezzi sono diventati molti riflettenti e la colorazione è stata rimossa.

La riflettanza è una rappresentazione numerica della frazione della luce incidente che viene riflessa dalla superficie. Queste misurazioni sono state fatte tramite uno Spettrocolorimetro a Sfera Hunter Ultrascan (Hunter Lab).

La pulizia della superficie viene messa in relazione ad un aumento nel valore L (misurazione della luminosità che varia da 100 per un bianco perfetto a 0 per il nero), approssimativamente come può essere valutato ad occhio, e l'indice di bianchezza (WI) (misura del grado di allontanamento di un oggetto dal bianco "perfetto"). Si è trovato che entrambi i valori sono riproducibili, e numericamente rappresentativi dei risultati dall'ispezione visiva. E' stato trovato, in accordo a quanto esposto, che un pezzo nuovo, passivato, di acciaio inossidabile ha un valore L medio di 75-77 (usualmente 76 ± 1), ed un valore WI di 38-42 (usualmente 40 ± 1). Dopo che detto pezzo è stato sporcato con il processo di sporcatura precedentemente menzionato, il valore L è di circa 61 ed il valore WI di circa 10. Viene mostrato che una pulizia efficace e completa determinerà il ritorno a valori di L e WI uguali o superiori a quelli dei pezzi nuovi.

La mancanza di pulizia. o la rimozione dello sporco a livelli intermedi, hanno determinato, rispettivamente, nessun incremento oppure un incremento medio dei valori di riflettanza. Sono state usate analisi chimiche infrarosse utilizzando angoli radenti di riflessione per verificare la presenza (durante i processi per provocare lo sporco) e la rimozione (durante i processi di pulizia), delle proteine dalle superfici. I dati IR per un pezzo tipico sporco è stato trovato avere una banda di ammido-I carbonile maggiore di 30 unità di milli-Assorbenza (mA), mentre un campione pulito all'80% (determinato tramite la riflettometria) dovrebbe avere un valore inferiore alle 5 unità. L'ulteriore rimozione al 95% ha determinato la caduta dell'assorbenza IR a meno di 1 unità di mA. Secondo ciò, i dati verificano la rimozione delle proteine, piuttosto che il semplice sbiancamento e la decolorazione dello sporco.

La tintura con il Blue Coomassie è un test qualitativo riconosciuto per la presenza di materiale a base di proteine. Il residuo di proteine sulla superficie di un oggetto mostra un colore blu dopo essere stato esposto alla tintura, mentre le superfici pulite non mostrano alcuna ritenzione di colorazione blu.

ING. BARZANÒ & ZANARDO
MILANO S.P.A.

La Fase di Estrazione e di Disinfezione

Dopo la fase di pulizia usando ozono, l'ozono in eccesso può essere estratto rapidamente tramite l'iniezione di agenti estraenti nel flusso del liquido prima dello spruzzo nel flusso del liquido. La presente invenzione applica sulle superfici pulite con l'ozono un composto che non solo estrae l'ozono ma contemporaneamente agisce come un disinfettante. Perciò, la seconda fase è il contatto delle superfici pulite o degli impianti da pulire in loco con un composto acquoso disinfettante contenente una quantità efficace di perossido di idrogeno, di perossoacido, precisamente un acido perossialifatico carbossilico C₁-C₁₀ o una loro miscela.

Questa applicazione permette alle soluzioni ozonate acquose di pulire lo sporco causato da proteine in sistemi di pulizia-sul-luogo, seguita da una fase di disattivazione in cui l'ozono viene rapidamente rimosso e contemporaneamente avviene la disinfezione.

Perciò, l'applicazione di perossido di idrogeno, di un acido perossialifatico carbossilico C₁-C₁₀ o di una loro miscela permette non solo di estrarre in modo sorprendentemente efficace l'ozono ma anche di disinfettare simultaneamente le superfici solide.

L'acido perossialifatico carbossilico può essere uno

qualsiasi degli acidi perossimonocarbossilici alifatici C₁-C₁₀, degli acidi perossidicarbossilici o perossitricarbossilici come ad esempio acido perossiacetico, perossipropionico, perossiglicolico, perossisuccinico, perossiglutarico, perossicitrico, perossiottanoico e simili e loro miscele. Acidi preferiti sono l'acido perossiacetico, perossiglutarico e perossiottanoico e loro miscele. Il più preferito è l'acido perossiacetico.

Il composto disinfettante contenente tali perossoacidi nel trattamento delle superfici deve essere presente con almeno circa 10 parti per milione (ppm).

Il composto di acido perossicarbossilico può anche contenere i corrispondenti acidi carbossilici contenenti un numero di atomi di carbonio tra C₁-C₁₀. Questi sono acidi mono-, di-, oppure tri-carbossilici come ad esempio l'acido acetico, l'acido propionico, l'acido glicolico, l'acido succinico, l'acido glutarico, l'acido citrico, l'acido ottanoico, e simili e loro miscele. Alcuni degli acidi carbossilici preferiti sono l'acido acetico, l'acido glutarico o l'acido ottanoico oppure loro miscele. L'acido più preferito nel composto è l'acido ottanoico.

Perciò, uno dei composti preferiti può contenere una combinazione di approssimativamente circa 10-150 ppm di

un acido perossialifatico carbossilico C₁-C₁₀, circa 0-25 ppm di acido ottanoico, e circa 2-200 ppm di perossido di idrogeno.

I sopra menzionati perossoacidi forniscono attività antibatterica contro una grande varietà di microrganismi, come ad esempio microrganismi gram positivi (ad esempio, Staphilococcus aureus) e microrganismi gram negativi (ad esempio, Escherichia coli), lieviti, funghi, spore batteriche, ecc.

Il concentrato antimicrobico della presente invenzione può comprendere dallo 0,1 circa al 25% in peso, preferibilmente dall'1% circa in peso al 15%, e più preferibilmente dal 5 circa al 15% in peso di perossoacidi. Il concentrato contiene acido sufficiente da far sì che la soluzione finale d'uso abbia un pH che va da circa 1 a 8, preferibilmente da 3 circa a 7. Acidità può provenire da un acidulante inerte che può essere opzionalmente aggiunto (ad esempio, acido fosforico).

I componenti perossoacidi usati nel composto dell'invenzione possono essere prodotti in modo semplice maniera mescolando una soluzione di perossido di idrogeno (H₂O₂) con la desiderata quantità di acido. Con gli acidi grassi di peso molecolare maggiore, un accoppiatore idrotropo può essere richiesto per aiutare

a solubilizzare l'acido grasso. La soluzione di H_2O_2 può anche essere aggiunta a perossiacidi precedentemente preparati come ad esempio acido perossiacetico o ad altri perossiacidi grassi per produrre il composto perossiacido. Il concentrato può contenere da circa l'1 al 70% in peso circa, preferibilmente dal 5% circa al 30% in peso di perossido di idrogeno.

Il composto concentrato può inoltre comprendere un acido carbossilico C_1-C_{10} libero, o loro miscele come menzionato sopra. L'acido carbossilico C_1-C_{10} libero può essere presente come risultato di una reazione di equilibrio con il perossido di idrogeno per formare perossiacidi.

Componenti Opzionali

Vari materiali opzionali possono essere aggiunti al composto dell'invenzione per favorire la solubilizzazione degli acidi grassi, per limitare o aumentare la formazione di schiuma, per controllare la durezza dell'acqua, per stabilizzare il composto, oppure per aumentare ulteriormente l'attività antimicrobica del composto.

Il composto dell'invenzione può contenere un agente accoppiante tensioattivo idrotropo oppure un solubilizzatore che permetta di mescolare perossiacidi

grassi a catena corta in liquidi acquosi. Dal punto di vista pratico, gli accoppiatori adatti che possono essere usati sono quelli non tossici che ritengono l'acido grasso ed il perossiacido grasso in soluzione acquosa attraverso l'intervallo di temperatura e di concentrazione a cui un concentrato o qualsiasi soluzione d'impiego vengano esposti.

Qualsiasi accoppiatore idrotropo può essere usato purchè non reagisca con altri componenti del composto oppure non influenzi in modo negativo le proprietà antimicrobiche del composto. Classi rappresentative di agenti accoppianti idrotropi o di solubilizzatori che possono essere impiegati includono tensioattivi anionici come ad esempio solfati alchilici e solfonati di alcani, solfonati lineari di alchil benzene o naftalene, solfonati di alcani secondario, solfati e solfonati di alchil etere, fosfati o fosfonati di alchile, esteri di acido dialchil solfosuccinico, esteri di zucchero (ad esempio, esteri di sorbitano) e glucosidi alchilici C₈-C₁₀. Agenti di accoppiamento preferiti da usare nella presente invenzione includono n-ottanosolfonato, disponibile come NAS 8D presso Ecolab, ed i solfonati aromatici comunemente disponibili come ad esempio i solfonati di alchil benzene (ad esempio solfonati di xilene) o solfonati di

naftalene.

Alcuni degli agenti idrotropi di accoppiamento sopra menzionati esibiscono, indipendentemente, attività antimicrobica a bassi pH. Questo aggiunge efficacia alla presente invenzione, ma non è il criterio primario nello scegliere un appropriato agente di accoppiamento. Poiché è la presenza di perossoacido grasso allo stato protonato neutro che fornisce attività biocida, l'agente di accoppiamento dovrebbe essere selezionato non per la sua attività antimicrobica indipendente, ma per la sua capacità a fornire un'efficace interazione tra i perossoacidi grassi sostanzialmente non solubili qui descritti ed i microrganismi che il presente composto controlla.

L'agente idrotropo di accoppiamento può comprendere da circa l'1 al 30% in peso, preferibilmente dall'1 al 20% in peso, e più preferibilmente dal 2 circa al 15% in peso del composto concentrato.

Composti come gli esteri mono, di e trialchil fosfati possono essere aggiunti al composto per sopprimere la schiuma. Questi esteri fosfati sono generalmente prodotti partendo da alcoli lineari alifatici che hanno dagli 8 ai 12 atomi di carbonio nelle porzioni alifatiche degli esteri di alchil fosfato. Gli esteri di alchil fosfato possiedono essi stessi qualche

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.P.A.

attività antimicrobica sotto le condizioni della presente invenzione. Anche questa attività antimicrobica tende ad incrementare l'attività antimicrobica complessiva dei presenti composti anche se gli esteri fosfati possono essere aggiunti per altre ragioni.

Inoltre, l'aggiunta di tensioattivi non ionici tenderebbe a ridurre la formazione di schiuma. Questi materiali tendono ad aumentare la prestazione degli altri componenti del composto, particolarmente in acqua fredda o dolce. Un tensioattivo non ionico particolarmente utile da usare come antischiuma è il nonilfenolo avente una media di 12 molecole di ossido di etilene condensate su di esso, essendo esso incapsulato da una porzione idrofoba comprendente una media di 30 molecole di ossido di propilene.

Agenti chelanti possono essere aggiunti al composto dell'invenzione per aumentare l'attività biologica, la prestazione detergente e la stabilità dei perossiacidi. Per esempio, l'acido 1-irossietilidene-1,1-difosfonico commercialmente disponibile presso la Monsanto Company sotto il nome di "DEQUEST" è stato trovato essere efficace. Agenti chelanti possono essere aggiunti al presente composto per controllare o sequestrare ioni di durezza come ad esempio calcio e magnesio. In questo

ING. BARZANÒ & ZANARDO
MILANO S.p.A.

modo possono venire accresciute sia le capacità detergenti sia quelle disinfettanti.

Altri materiali che siano sufficientemente stabili ai bassi pH collegati al presente composto possono essere aggiunti al composto dell'invenzione per impartire qualità desiderate in rapporto all'uso finale che se ne intende fare. Per esempio, acido fosforico (H_3PO_4) può essere aggiunto al composto dell'invenzione. Composti addizionali possono essere aggiunti al concentrato (e quindi alla fine alla soluzione d'impiego) per cambiare il suo colore o odore, per regolare la sua viscosità, per aumentare la sua stabilità termica (ad esempio, nel ciclo di congelamento-scongelo) o per fornire altre qualità che tendono a rendere il prodotto più commerciabile.

Il composto dell'invenzione può essere fatto combinando tramite semplice mescolamento il perossido di idrogeno ed una quantità efficace di perossiacido C_1-C_{10} . Uno dei composti preferiti dell'invenzione può essere preparato mescolando un acido carbossilico C_1-C_{10} , un accoppiatore ed uno stabilizzatore e facendo reagire questa miscela con perossido di idrogeno. Viene prodotta una miscela stabile di equilibrio che contiene un acido perossicarbossilico C_1-C_{10} lasciando la miscela a riposare da 1 a 7 giorni ad una temperatura

da 15° C a 25° C. Come con qualsiasi reazione acquosa di perossido di idrogeno con un acido carbossilico libero, la miscela d'equilibrio conterrà perossido di idrogeno, un acido carbossilico C₁-C₁₀, un acido perossicarbossilico C₁-C₁₀, acqua e vari accoppiatori e stabilizzatori.

Usando il precedente approccio, il composto dell'invenzione può venire preparato semplicemente miscelando materie prime facilmente disponibili, come ad esempio acido acetico, perossido di idrogeno e acidi grassi. Lasciando alla soluzione del tempo per raggiungere l'equilibrio, si ottiene il prodotto che contiene entrambi i biocidi.

Composti Concentrati e Composti d'Impiego

La presente invenzione comprende un composto concentrato che viene diluito ad una certa soluzione d'impiego prima del suo utilizzo come un disinfettante ed in funzione del desiderato fattore di diluizione e della desiderata acidità nella soluzione d'impiego. Il composto perossoacido C₁-C₁₀ viene generalmente ottenuto dalla reazione di un acido carbossilico C₁-C₁₀ con perossido di idrogeno. Il risultante concentrato viene diluito con acqua per dare la soluzione d'impiego. Generalmente, può essere ottenuta una diluizione di 1 oncia fluida per 4 galloni di acqua

(cioè, una diluizione di 1 a 500 in volume) oppure di 1 oncia fluida per 8 galloni di acqua (cioè, una diluizione di 1 a 1000 in volume) con un contenuto di perossiacidi totale nel concentrato che va dal 2% al 20%. Diluizioni d'impiego più elevate possono anche essere usate se vengono raggiunte temperature elevate (superiori ai 20°C) oppure se vengono impiegati lunghi tempi di esposizione (superiori ai 30 secondi).

Nel suo previsto impiego finale, il concentrato viene diluito usando una porzione preponderante di acqua e viene impiegato allo scopo di disinfettare. Il tipico composto concentrato descritto in precedenza viene diluito con acqua di rubinetto o industriale, in base alla disponibilità, fino ad ottenere una preparazione di approssimativamente 1 oncia di concentrato per 8 galloni di acqua. Una soluzione acquosa d'impiego disinfettante antimicrobica comprende almeno 10 ppm di C₁-C₁₀, preferibilmente da 20 a 50 ppm di un acido perossicarbossilico C₁-C₈, e almeno 1 ppm circa, preferibilmente da 2 a 200 ppm di perossido di idrogeno. Preferibilmente la concentrazione totale di perossiacido nella soluzione d'impiego è inferiore a 75 ppm circa, e più preferibilmente è compresa tra circa 5 e 50 ppm. Livelli più alti di perossiacidi possono essere usati per ottenere risultati disinfettanti o

ING. BARZANÒ & ZAVARDO
MILANO S.p.A.

sterilizzanti.

La soluzione acquosa d'impiego può inoltre comprendere almeno 1 ppm circa, preferibilmente da 2 circa a 20 ppm, di un agente accoppiatore idrotropo, ed almeno 1 ppm circa, preferibilmente da 2 a 200 ppm, di un carbossilico libero C₁-C₁₀, o loro miscele. La soluzione acquosa d'impiego ha un pH nell'intervallo che va da circa 2 a 8, preferibilmente da circa 3 a 7.

Metodi d'impiego

Come precedentemente notato, il presente composto può venire utilizzato nella pulizia oppure nella disinfezione dei sopra descritti impianti di processo o equipaggiamenti nelle industrie di processo dei cibi, di servizi alimentari, di assistenza sanitaria.

Generalmente, l'effettiva pulizia del sistema o di altre superfici in loco viene ottenuta come descritto sopra tramite la fase di pulitura con ozono. Dopo questa fase di pulitura, il composto disinfettante a preparazione istantanea viene applicato o introdotto nel sistema ad una certa concentrazione della soluzione d'impiego in acqua non riscaldata, a temperatura ambiente.

Il presente composto disinfettante rimane in soluzione in acqua fredda (cioè, a 40°F/4°C) ed in acqua calda (cioè, a 140°F/60°C). Sebbene non sia usualmente

necessario riscaldare la soluzione acquosa d'impiego del presente composto, sotto certe circostanze il riscaldamento può essere desiderabile al fine di migliorare ulteriormente le sue attività antimicrobiche.

Un metodo per disinfettare impianti sostanzialmente fissi in un posto comprende le seguenti fasi. Il composto d'impiego dell'invenzione viene introdotto negli impianti di processo ad una temperatura compresa nell'intervallo che va da 4 a 60°C. Dopo l'introduzione della soluzione d'impiego, la soluzione viene fatta circolare in tutto il sistema per un periodo di tempo sufficiente a disinfettare gli impianti del processo (cioè, ad uccidere i microrganismi indesiderati).

Dopo che il sistema è stato disinfettato per mezzo del presente composto, la soluzione d'impiego viene, se desiderato, fatta uscire dal sistema. Una volta finita la fase di disinfezione, si può opzionalmente risciacquare il sistema con altri materiali come ad esempio acqua potabile. Il composto viene preferibilmente fatto circolare attraverso gli impianti di processo per 10 minuti o meno.

Il termine "disinfezione", così come è usato nel metodo dell'invenzione, significa una riduzione nei livelli di popolazione di microrganismi indesiderabili di circa

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.P.A.

10^2 o di più (cioè, di almeno due ordini di grandezza) dopo un tempo di esposizione di 30 secondi. Una riduzione di 5 ordini di grandezza è la più preferita. Bisogna far notare che la soluzione istantanea d'impiego fornisce proprietà detergenti come pure disinfettanti sebbene il suo utilizzo primario sia come disinfettante. Il composto può anche essere usato per raggiungere la disinfezione o la sterilizzazione (cioè, l'eliminazione di tutti i microrganismi) impiegando livelli più alti di perossiacido nella soluzione d'impiego.

Gli esempi seguenti servono ad illustrare il brevetto e non debbono essere considerati come limitativi dello scopo di applicazione del brevetto.

ESEMPIO 1

La Figura 1 illustra il principio di usare il potenziale di ossido-riduzione (ORP) come misura del contenuto di ozono per vari sistemi acquosi con ozono. Generalmente negli esperimenti correnti e nella letteratura, si trova un valore di ORP di circa 200 mV per sistemi con circa 0 ppm di ozono, con una crescita esponenziale di ORP sopra circa 700 mV. I dati della Figura 1 sono illustrativi per dimostrare gli effetti di riduzione dell'ozono da parte dei perossiacidi. La tabella 1 illustra le effettive attività biocide di

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

vari composti perossiacidi sotto concentrazioni tipiche d'impiego che siano allo stesso tempo efficaci nel ridurre i livelli di ozono; cioè, usualmente tra 25 e 200 ppm di perossiacido totale. I dati mostrano le effettive riduzioni dell'attività microbica (> 2 ordini di grandezza), mentre le Figure 2 e 3 insieme con la tabella 2 illustrano la rapida eliminazione dell'ozono dal sistema detergente con ozono a seguito dell'aggiunta del disinfettante a base di perossiacido; cioè, il valore di ORP del detergente ozonato va da circa 200 mV all'inizio del processo detergente a base di ozono a circa 700 mV alla fine del processo stesso, per poi tornare a valori inferiori a 200 mV (0 ppm circa di ozono) entro 30 secondi dall'introduzione del composto disinfettante a base di perossiacido (il disinfettante viene introdotto al tempo $t=15$ minuti oppure al tempo $t=30$ minuti e la riduzione di ozono viene registrata 30 secondi più tardi). I dati mostrano che, all'interno di una gamma di composti detergenti formati con basi di Lewis (Figura 2), di concentrazioni di perossiacido (Figure 2 e 3, Tabella 2), e di sistemi di tensioattivi o di sistemi misti detergenti (ozono) e disinfettanti (perossiacido) (Tabella 2), viene raggiunta una rapida ed efficace riduzione dell'ozono per mezzo del composto disinfettante a base di

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

perossoacido.

La Figura 4 illustra l'effetto di eliminazione dell'ozono usando comuni sbiancanti perossigenati - perossido di idrogeno e percarbonato di sodio - su sistemi detergenti a base di ozono. I dati mostrano l'efficacia di questi adiuvanti nel compito di distruggere l'ozono; tuttavia, è noto che le concentrazioni provate di sbiancanti perossigenati non saranno in grado di dare un significativo controllo microbico. I dati sono significativi in quanto, nella realizzazione più comune, si prepara, in loco, e si impiega il sopra menzionato disinfettante perossoacido insieme con perossido di idrogeno. Di conseguenza, questo consente al perossido di idrogeno, usualmente presente in forte eccesso rispetto al perossoacido, di catalizzare rapidamente e di distruggere il detergente a base di ozono senza significative perdite di perossoacido; questo consente di realizzare simultaneamente l'azione disinfettante e quella di distruzione dell'ozono.

ESEMPIO 2

L'esperimento seguente mette a confronto vari agenti per l'eliminazione dell'ozono da soluzioni acquose per mezzo dell'iniezione di sostanze chimiche prima della spruzzatura.

Sostanza chimica = 1% H₂O₂

Camera di regolazione della pompa (ozono)	H ₂ O ₂ calcolato	ORP nella camera della pompa di estrazione	Contenuto gassoso nella spruzzatura
-----	-----	-----	-----
0,00 cc/min	0,0 ppm	840 mV	6,5 ppm
0,72	1,9	118	1,3
2,6	6,8	118	0,05

Sostanza chimica = 1% NH₄OH

L'iniezione al livello di 7 ppm ha solo modesti effetti di eliminazione dell'ozono, che possono essere attribuiti all'incremento di pH.

Sostanza chimica = 1% NaHSO₃

Riduzione minima dell'ozono gassoso.

Sostanza chimica = 1% Na₂SO₃

Il rilevatore di gas ozono ha mostrato un incremento nei valori, dovuto probabilmente ad un effetto di interferenza.

I dati dimostrano l'efficacia del perossido ad abbassare contemporaneamente la concentrazione dell'ozono nella fase liquida, misurata dalla caduta in ORP, e nella fase gassosa, misurata da un rilevatore commerciale di ozono a UV. Viceversa, altri additivi, inclusi tipici agenti stechiometrici di riduzione,

hanno avuto poco effetto sulla rimozione dell'ozono
gassoso.

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.P.A.

TABELLA 1

RIDUZIONE DEI CEPII MICROBICI PER EFFETTO DI PEROSSOACIDI BIOCIDI

Esperimento ¹	Concentrazione(1) di Perossacido(1) Antimicrobici (ppm)	Cepi Microbici	Tempo di Trattamento (minuti)	Ordini di Grandezza di Riduzione Rispetto ai Controlli
1. Controllo 1 ²	Nessuna (0 ppm)	Staph aureus	Nessuno	0
2. Prova 1 ²	POAA ³ (128 ppm)	Staph aureus	0,5	>5,0
3. Esperimento 6a ⁴	POAA ³ (50 ppm)	E. Coli	0,5	3,5
4. Esperimento 4a ⁴	POFA ³ (50 ppm)	E. Coli	0,5	>7,3
5. Esperimento 2c ⁴	POAA/POFA ³ (25/25 ppm)	E. Coli	0,5	7,0
6. Esperimento 2a ⁴	POAA/POFA ³ (50/50 ppm)	E. Coli	0,5	>7,3
7. Tabella II ⁴	POAA/POOA ³ (25/5 ppm)	E. Coli	0,5	3,8
8. Tabella II ⁴	POPA/POOA ³ (25/6 ppm)	E. Coli	0,5	3,9
9. Controllo 3 ⁵	Nessuna (0 ppm)	TPC ⁶	Nessuno	0
10. 5	POAA ³ (30 ppm)	TPC ⁶	Ad impulsi	2,4
11. 5	POAA/POOA ³ (27/3 ppm)	TPC ⁶	Continuo	2,4
12. Controllo 4 ⁷	Nessuna (0 ppm)	TPC ⁶	Nessuno	0
13. Esperimento 1 ⁷	POAA ³ (48 ppm)	TPC ⁶	60	5,9
14. Esperimento 3 ⁷	POPA ³ (48 ppm)	TPC ⁶	60	5,9
15. Esperimento 4 ⁷	POBA ³ (48 ppm)	TPC ⁶	60	5,9
16. Esperimento 6 ⁷	POGUA ³ (48 ppm)	TPC ⁶	60	4,4
17. Esperimento 7 ⁷	POGYA ³ (48 ppm)	TPC ⁶	60	4,2
18. Esperimento 8 ⁷	POLA ³ (48 ppm)	TPC ⁶	60	4,7
19. Esperimento 9 ⁷	POCA ³ (48 ppm)	TPC ⁶	60	5,1

- 1) Esperimenti : riduzione di ceppi microbici eseguite sotto una varietà di condizioni di sporco, in cui la riduzione di un ordine di grandezza superiore a 2 è stata ritenuta efficace per dimostrare attività biocida.
- 2) Riduzione microbica in sistemi non sporchi.
- 3) POAA=acido perossiacetico, POFA=miscela di perossacidi grassi di acidi percaprilico e percaprico, POOA=acido perossitotanoico, POPA=acido perossipropionico, POBA=acido perossibutirico, POGUA=acido perossiglutarico, POGYA=acido perossiglicolico, POLA=acido perossilattico, POCA=acido perossicitrico.
- 4) US 5.200.189
- 5) US 5.4090.713
- 6) TPC=conteggio totale della piastra.
- 7) Riduzione microbica in un sistema carico di sporco.

TABELLA 2

ELIMINAZIONE DI SISTEMI DETERGENTI A BASE DI OZONO USANDO DISINFETTANTI PEROSSIGENATI

Condizioni ₁ Detergente Ozono	Agenti Disinfettanti e di Eliminazione/ Livelli (ppm)	Potenziale di Ossidoriduzione (ORP)		
		Tempo ² Pulitura iniziale (0 min)	Ozonizzazione finale (30 min)	dopo eliminazione (30,5 min)
1. alchil glicoside ³	POAA ⁵ /(45 ppm)	133	773	118
2. sulfonato di alcano secondario ³	POAA ⁵ /(45 ppm)	115	819	160
3. sulfonato di alchil difenil ossido ³	POAA ⁵ /(45 ppm)	121	777	174
4. sulfonurato dialchillico/ olio minerale ⁴	POAA ⁵ /(59 ppm)	132	826	143
5. alcol 8-etossilato ⁴	POAA ⁵ /(91 ppm)	160	715	170
6. alchil sorbitano etossilato ⁴	POAA ⁵ /(91 ppm)	94	758	140
7. ossido di alchil dimetil ammina ⁴	POAA ⁵ /(91 ppm)	170	848	280
8. solfato alchilico ⁴	POAA ⁵ , POAA ⁶ , H ₂ O ₂ /(34, 3, 119 ppm)	169	832	165
9. alcol 3-etossilato ⁴	POAA ⁵ , POAA ⁶ , H ₂ O ₂ /(34, 3, 119 ppm)	120	779	122
10. ossido di alchil dimetil ammina ⁴	POAA ⁵ , POAA ⁶ , H ₂ O ₂ /(34, 3, 119 ppm)	319	821	159

- 1) In via sperimentale: l'ozono è stato generato alle condizioni: flusso aria = 40 SCFH, 15 psi (103,4 k pascal), 6,3 amp, ed è stato iniettato in acqua ad una temperatura t = 23°C.
- 2) Il tempo iniziale di ORP è prima dell'iniezione di ozono, il tempo finale registra il valore di ORP alla fine del ciclo detergente, ed il valore ORP di eliminazione è 30 secondi dopo il tempo finale.
- 3) 24 ppm di tensioattivo + 811 ppm ciascuno di NaOH e H₃BO₃.
- 4) 358 ppm di tensioattivo + 811 ppm ciascuno di NaOH e H₃BO₃.
- 5) POAA = acido perossiacetico
- 6) POAA = acido perossioctanico

Rivendicazioni

1. Metodo per la pulizia e per la disinfezione di superfici solide che comprende le fasi di :

(a) mettere a contatto un residuo di sporco o di pellicola su di una superficie solida con un composto acquoso detergente ozonizzato che abbia un valore del pH pari almeno ad 8 e che comprenda una concentrazione efficace di un composto di ozono attivo sufficiente a produrre un potenziale di ossido-riduzione di almeno +550 mV rispetto ad un elettrodo di riferimento in Ag/AgCl;

(b) trattare la superficie solida di contatto con un composto disinfettante acquoso che comprenda una quantità efficace di perossido di idrogeno, di acido carbossilico perossialifatico C₁-C₁₀ o di una loro miscela sufficiente a ridurre il potenziale di ossido-riduzione al di sotto di +400 mV.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto detergente comprende da 100 a 10.000 parti di carbonato o di bicarbonato di sodio per milione di parti in peso del composto, e comprende un'efficace concentrazione di ozono attivo che è in grado di fornire un potenziale di ossido-riduzione di almeno +750 mV, preparata per mezzo dell'iniezione di ozono in una soluzione alcalina acquosa avente un

valore del pH compreso tra 7,5 e 10.

3. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto acido perossialifatico carbossilico comprende acido perossiacetico, acido perossiglutarico, acido perossiottanoico o loro miscele.

4. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto acquoso disinfettante comprende inoltre un acido alifatico carbossilico libero C₁-C₁₀ o una loro miscela.

5. Metodo secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che detto acido alifatico carbossilico comprende acido acetico, acido glutarico, acido ottanoico o loro miscele.

6. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto acquoso disinfettante comprende :

(a) da 10 a 150 ppm di un acido perossialifatico carbossilico C₁-C₁₀;

(b) da 0 a 25 ppm di acido ottanoico, e

(c) da 2 a 200 ppm di perossido di idrogeno.

7. Metodo per la pulizia e la disinfezione di impianti di processo sostanzialmente fissi al loro posto, metodo che comprende le fasi di :

(a) fare circolare un composto acquoso detergente ozonizzato che abbia un valore del pH pari almeno ad 8

e che comprenda una concentrazione efficace di un composto di ozono attivo sufficiente a produrre un potenziale di ossido-riduzione di almeno +550 mV rispetto ad un elettrodo di riferimento in Ag/AgCl;

(b) far circolare un composto acquoso disinfettante che comprenda una quantità efficace di perossido di idrogeno, un acido perossialifatico carbossilico C₁-C₁₀ o una loro miscela sufficiente a ridurre il potenziale di ossido-riduzione al di sotto di +400 mV.

8. Metodo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il composto detergente comprende da 100 a 10.000 parti di carbonato o di bicarbonato di sodio per milione di parti in peso del composto, ed una concentrazione efficace di ozono attivo in grado di fornire un potenziale di ossido-riduzione di almeno +750 mV, preparata per mezzo dell'iniezione di ozono in una soluzione acquosa alcalina avente un valore del pH compreso tra 8 e 10.

9. Metodo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che detto acido perossialifatico carbossilico comprende acido perossiacetico, acido perossiglutarico, acido perossiottanoico o loro miscele.

10. Metodo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il composto disinfettante comprende inoltre un acido alifatico carbossilico libero C₁-C₁₀ o

una sua miscela.

11. Metodo secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detto acido alifatico carbossilico comprende acido acetico, acido glutarico, acido ottanoico o loro miscele.

12. Metodo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il composto acquoso disinfettante comprende :

(a) da 10 a 150 ppm di un acido perossialifatico carbossilico C₁-C₁₀;

(b) da 0 a 25 ppm di acido ottanoico, e

(c) da 2 a 200 ppm di perossido di idrogeno.

per incarico: ECOLAB INC.

MANDATARI NOMINATI.

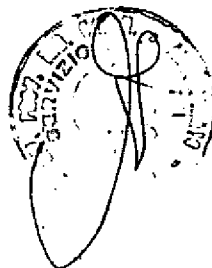
G. Zanardo - R. Coletti - G. Lotti - R. Appoloni

A. De Gregori - G. Di Francesco - G. Fracchetti

M. Giuli - A. Zappella

(firma)

(per sè e per gli altri)



P.I. SCOLAB INC.

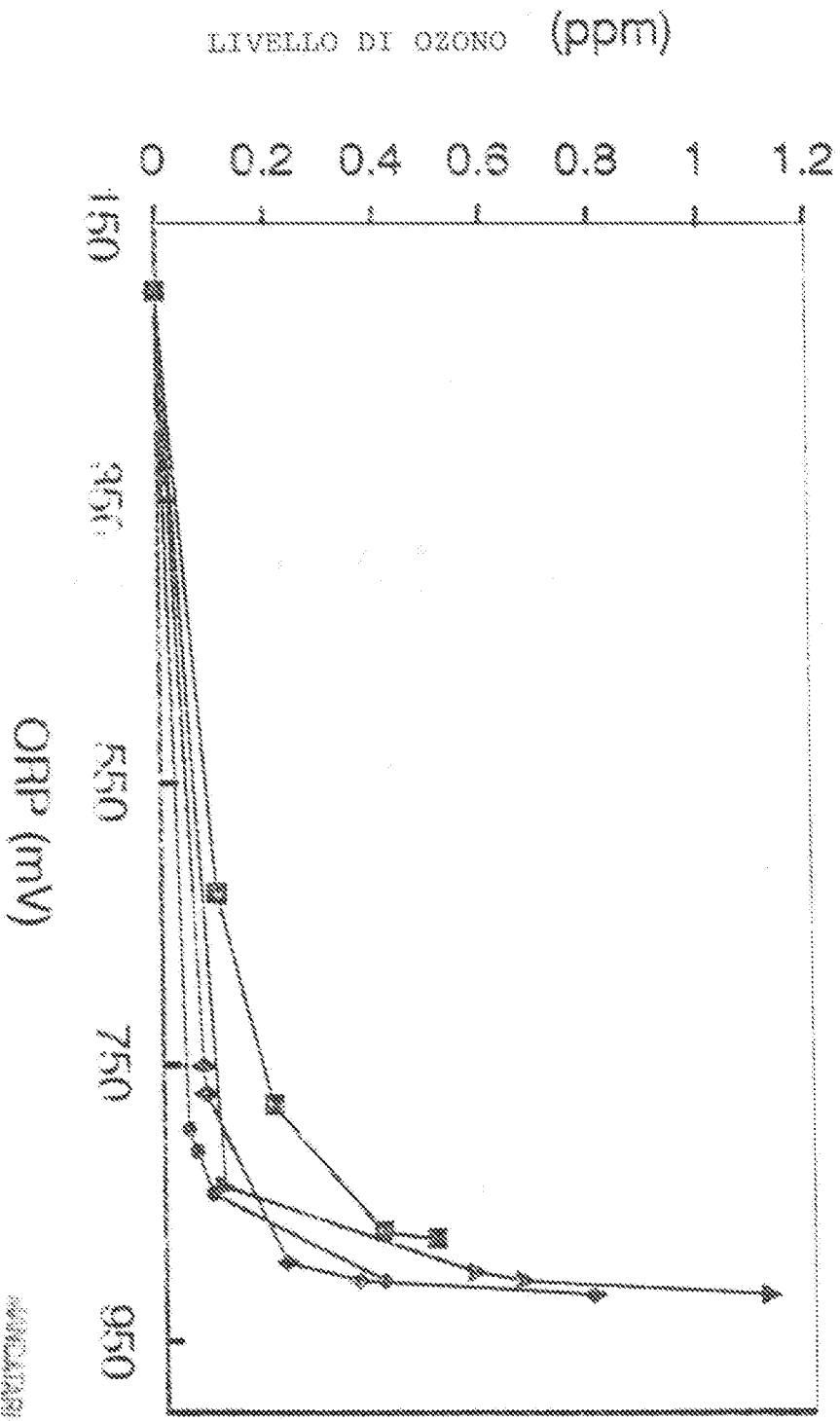


FIG. 1

Campioni di acqua

deionizzata, dolce di Na2CO3 (2000ppm), acqua dolce 2

ANALISTI MODULATI

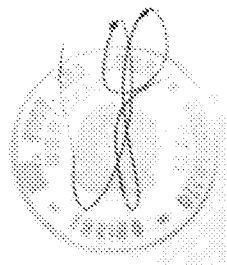
G. Zaverio - R. Cofani - P. Lenti - R. Agostini

A. De Gregori - G. M. P. - G. M. P.

M. G. M. - A. Zappalà

(firma)

per info e per gli ordini



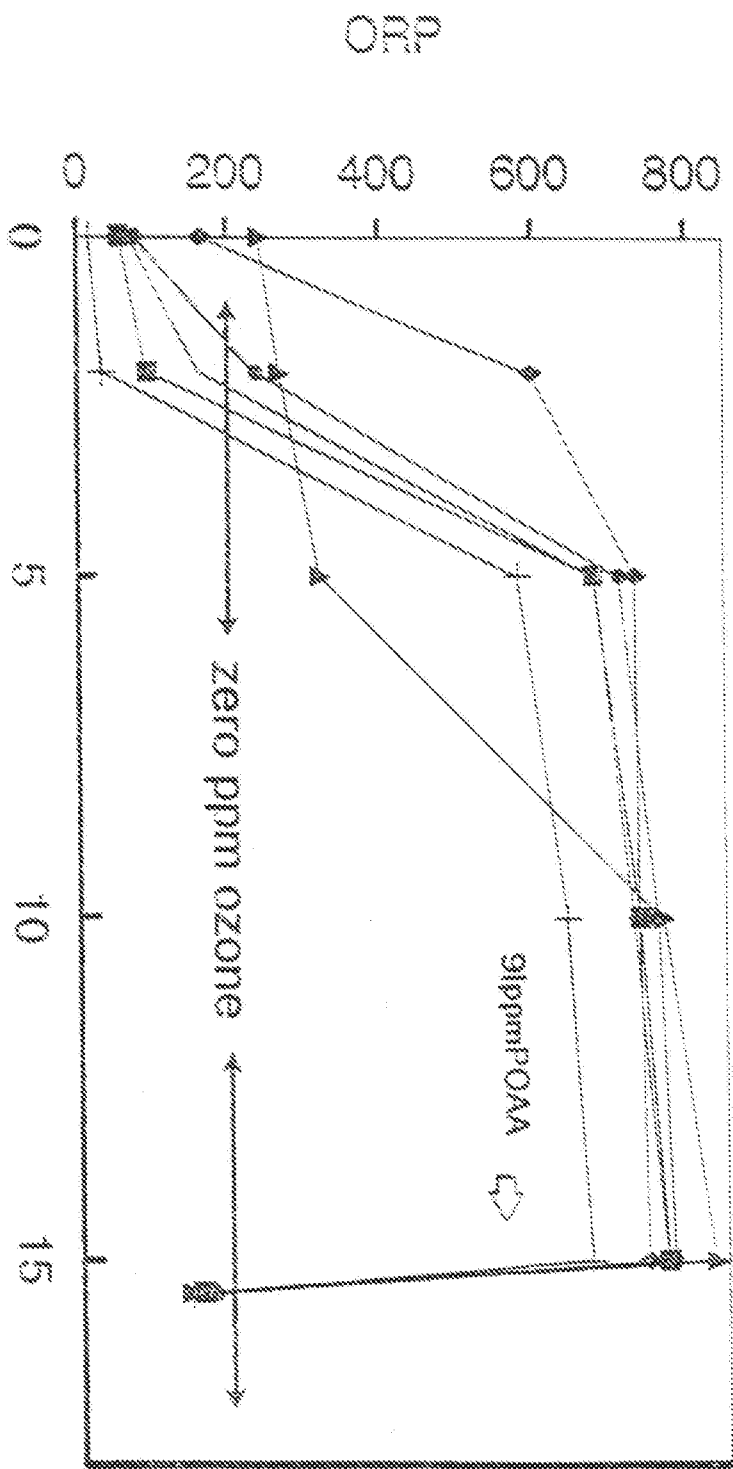
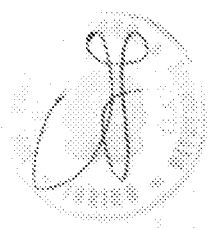


FIG. 2

TEMPO DI OZONIZZAZIONE (minuti)

Base Lewis (809 ppm/campione eccetto # = 1619ppm/Item)

+ Na₂CO₃ # ◆ Na₂CO₃/H₃BO₃ ◆ STPP
 ■ Na metasilicato ▲ Na₆esametafosfato ... PU silicato



INCARICARI ACQUA

G. Zanardi - R. Cossari - G. Lodi - M. Agostini
 A. De Gaspari - G. Di Felice - G. Frangiamore
 M. Gatti - A. Zappalà
 (firma)

(firmata)

ORP

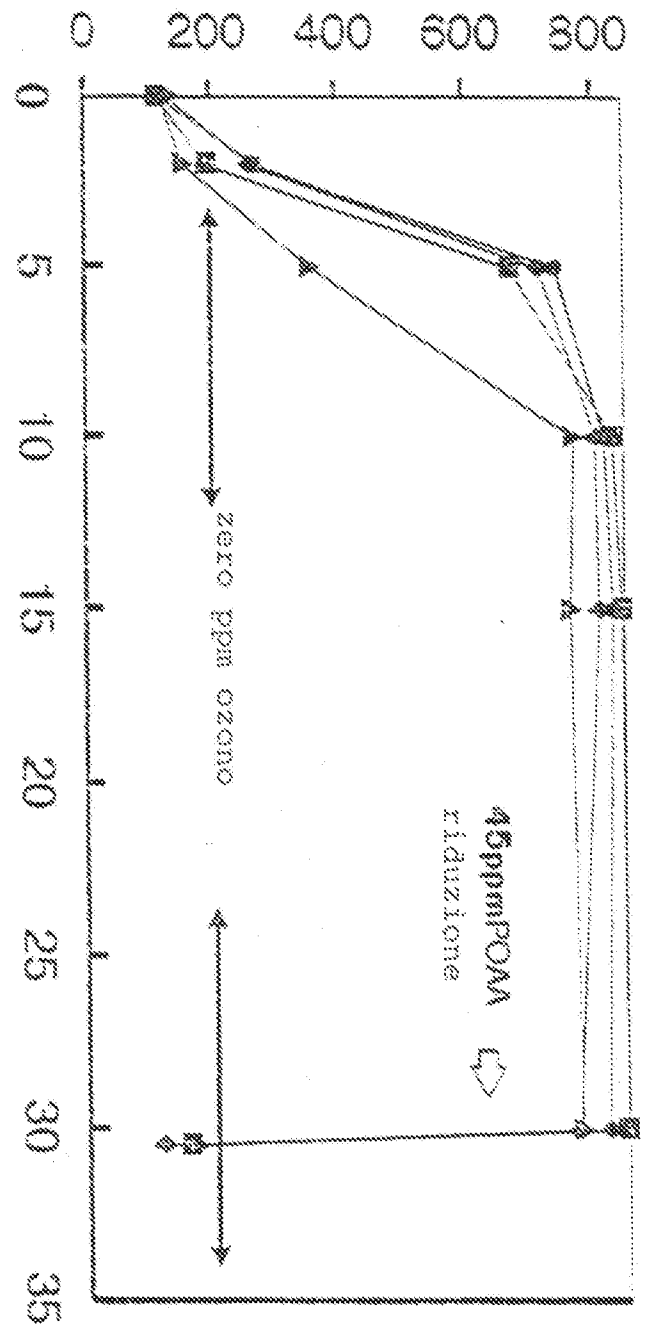


FIG. 3

TEMPO DI OZONIZZAZIONE (minuti)

- Tensioattivi (24 ppm)
- solfonato secondario alchamico
 - ◻ disulfanato difenilossido
 - ▲ nichilico
 - ◆ silossido alchilico
 - ◼ estero fosfato alchilico

MANDIARI NOTARATI
 Q. Zaccaro - R. Coletti - S. Joffe - R. Agostini
 A. De Gregori - G. Di Stefano - S. Franzoni
 M. Gullì - A. Zappalà
 (firma)

(per solo per gli anni)

