



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 096**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/10 (2006.01)

A01N 59/16 (2006.01)

A01N 59/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04796937 .3**

96 Fecha de presentación : **09.11.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1730258**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2006**

54 Título: **Agente limpiador, desinfectante e indicador.**

30 Prioridad: **11.11.2003 AT A 1817/2003**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **Thonhauser GmbH**
Salitergasse 26
2380 Perchtoldsdorf, AT

72 Inventor/es: **Thonhauser, Philip**

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 313 096 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente limpiador, desinfectante e indicador.

5 La invención se refiere a un agente limpiador, desinfectante e indicador según el preámbulo de la reivindicación 1, a un procedimiento para la limpieza, desinfección y comprobación de la limpieza de instalaciones o partes de instalaciones profesionales e industriales según las reivindicaciones 9 y 11, así como al uso de una solución de un agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención según la reivindicación 16.

10 En el documento AT 408.987 se divulga un agente limpiador y desinfectante que contiene un permanganato hidrosoluble, en particular permanganato de potasio (KMnO_4), así como un agente oxidante adicional cuyo potencial es superior al de manganeso VII a manganeso VI, preferentemente superior al de HO_2^- a OH^- . Según se expone en este documento, en el caso del permanganato de potasio se trata de un agente oxidante fuerte cuyo efecto germicida se conoce desde hace mucho tiempo. En un ambiente fuertemente alcalino, éste se basa sobre todo en la reducción del manganeso heptavalente al estado de oxidación +6. Sin embargo, su uso en agentes limpiadores y desinfectantes es problemático por diferentes motivos. Así, por ejemplo, debido a su fuerte efecto oxidante, el permanganato de potasio resulta poco compatible con otros ingredientes necesarios de un limpiador. Además, al ser tan elevado el potencial de oxidación del permanganato de potasio, el agua actúa de agente reductor, de manera que surgen problemas de estabilidad del limpiador en solución acuosa.

20 En el documento AT 408.987 se propone, por lo tanto, añadir al permanganato un agente oxidante cuyo potencial de oxidación supere al del permanganato. Son agentes oxidantes adecuados de este tipo, por ejemplo, los peroxodisulfatos, preferentemente el peroxodisulfato de sodio. La cooperación del permanganato con el peroxodisulfato de sodio inicia reacciones radicalarias, después de las cuales se produce una oxidación eficaz de sustancias orgánicas en condiciones altamente alcalinas que se alcanzan con la adición de hidróxidos alcalinos. El agente limpiador y desinfectante propuesto en el documento AT 408.987 puede realizarse, en especial, en forma de polvo, lo que conlleva ventajas respecto al almacenamiento y transporte.

30 En el documento AT 408.987 se describe asimismo un cambio de color durante el uso del agente limpiador y desinfectante descrito en el documento AT 408.987. Como se explicará con más detalle más adelante, la dominancia de una especie de manganeso hexavalente que se desarrolla a medida que progresa la limpieza conduce a una coloración verde del agente limpiador y desinfectante en contraste con la coloración violeta inicial provocada por el manganeso VII. Una coloración amarilla del agente limpiador y desinfectante muestra, por el contrario, la presencia de complejos de manganeso II y, por lo tanto, el consumo casi completo de los agentes oxidantes contenidos por parte de fuertes contaminantes orgánicos.

40 En la práctica sin embargo, resulta ventajoso para determinadas finalidades de uso disponer de un agente limpiador y desinfectante en forma líquida. Si bien el agente limpiador y desinfectante según el documento AT 408.987 también se puede fabricar y suministrar en forma líquida, surgen posibilidades de optimización relacionadas, en particular, con la estabilidad al almacenamiento. Con frecuencia también resulta innecesaria la adición de un agente que asegura un ambiente alcalino, pues normalmente, en particular en el caso del cliente industrial, abundan los hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, fosfatos alcalinos, silicatos alcalinos o hidróxidos alcalinotérreos. Así, por ejemplo, los hidróxidos alcalinos, en especial el hidróxido sódico, se usan a menudo para la limpieza de instalaciones o partes de instalaciones profesionales e industriales.

45 Además, el agente limpiador y desinfectante según el documento AT 408.987 desaprovecha el cambio de color mencionado como indicador del progreso de la limpieza. Por ejemplo, existen casos de aplicación en los que la limpieza de una instalación se realiza mediante procedimientos convencionales pero en los que sería interesante comprobar posteriormente la limpieza. Para ello se podría aprovechar el cambio de color mencionado, pudiéndose optimizar, por ejemplo, un agente limpiador y desinfectante según el documento AT 408.987 específicamente para el uso como agente para la comprobación de la limpieza de una instalación. Así, por ejemplo, sería deseable añadir una solución indicadora para la comprobación del progreso de la limpieza durante la circulación de un agente limpiador altamente alcalino que se usa habitualmente pero que debe carecer de aditivos orgánicos, como, por ejemplo, agentes tensioactivos, y registrar el progreso de la limpieza a ser posible también cuantitativamente.

55 El objetivo de la invención es, por lo tanto, realizar un agente limpiador, desinfectante e indicador que sea especialmente adecuado también para el uso como agente indicador para registrar el progreso de la limpieza. Este agente debe estar presente asimismo en forma líquida y ser estable al almacenamiento.

60 Estos objetivos se alcanzan mediante las partes caracterizadoras de la reivindicación 1.

65 La reivindicación 1 prevé un agente limpiador, desinfectante e indicador en forma líquida que contiene un permanganato hidrosoluble para, en especial, el mezclado con un agente que asegura un ambiente alcalino con un pH de al menos 11, que se caracteriza porque además del permanganato hidrosoluble contiene un agente oxidante adicional cuyo potencial de oxidación es superior al de manganeso VII a manganeso VI, sustancias tamponadoras de pH, preferentemente carbonatos alcalinos primarios y/o secundarios, así como polifosfatos estables a la oxidación. Con la ayuda de esta formulación es posible proporcionar un agente en forma líquida estable al almacenamiento, que en el caso de aplicación correspondiente únicamente se ha de mezclar con un agente que asegura un ambiente alcalino, tal

ES 2 313 096 T3

como hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos. Como carbonatos alcalinos primarios y/o secundarios se consideran en especial carbonato sódico y/o hidrogenocarbonato sódico, y los polifosfatos estables a la oxidación constituyen estabilizadores de la dureza (complejantes) resistentes a peroxodisulfatos.

5 Según la reivindicación 2, el potencial de oxidación del agente oxidante adicional es preferentemente superior al de HO_2^- a OH^- . Según la reivindicación 3, el agente oxidante adicional es un persulfato, preferentemente un peroxodisulfato, y según la reivindicación 4, peroxodisulfato de sodio. Según la reivindicación 5, en el caso del permanganato se trata preferentemente de permanganato de potasio.

10 Como polifosfatos estables a la oxidación se consideran diferentes compuestos, si bien han resultado especialmente ventajosos, según la reivindicación 6, el tripolifosfato de sodio y, según la reivindicación 7, el hexametáfosfato de sodio, pudiéndose usar también una mezcla de estos dos polifosfatos.

15 Según la reivindicación 8 se propone la siguiente composición cuantitativa para el agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención:

- 3 a 5% de peroxodisulfato de sodio, preferentemente 4%
- 0,06% a 0,08% de permanganato de potasio, preferentemente 0,07%
- 5 a 7% de tripolifosfato de sodio, preferentemente 6%
- 9 a 11% de hexametáfosfato de sodio, preferentemente 10%
- 2,0 a 3,0%, preferentemente 2,6%, de una mezcla de carbonato sódico e hidrogenocarbonato sódico, preferentemente en una relación de 3:1.

Los datos cuantitativos se refieren a una solución acuosa, preferentemente en agua destilada. La reivindicación 9 propone un procedimiento para la limpieza, desinfección y comprobación de la limpieza de instalaciones o partes de instalaciones profesionales e industriales en el que en un primer paso se mezcla en solución acuosa el agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención, que contiene un permanganato hidrosoluble, un agente oxidante adicional cuyo potencial de oxidación es superior al de manganeso VII a manganeso VI, sustancias tamponadoras de pH, tales como carbonatos alcalinos primarios y/o secundarios, así como polifosfatos estables a la oxidación, con un agente que asegura un ambiente alcalino con un pH de al menos 11, preferentemente al menos 12, en un segundo paso se hace circular la solución así obtenida a través de las instalaciones o partes de instalaciones que se han de limpiar y/o desinfectar y el progreso de la limpieza se controla por determinación de la intensidad de la luz emitida por la solución en el intervalo espectral violeta. Este procedimiento puede denominarse procedimiento de limpieza "por lotes", en el que se dispone una cantidad determinada del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención que se hace circular a través de las instalaciones y/o partes de instalaciones que se han de limpiar. Como se explicará con más detalle más adelante, la intensidad de la luz emitida por la solución limpiadora, desinfectante e indicadora en el intervalo espectral violeta primero disminuirá en las instalaciones inicialmente sucias, indicando una intensidad constante de la coloración violeta de la solución limpiadora, desinfectante e indicadora que la instalación está prácticamente limpia. Como se explicará igualmente con más detalle más adelante, a medida que avanza el proceso de limpieza, aumentará la intensidad de la luz emitida por la solución limpiadora, desinfectante e indicadora en los intervalos espectrales verde y amarillo. Según la reivindicación 10 se prevé, por lo tanto, que el progreso de la limpieza se controle adicionalmente por determinación de la intensidad de la luz emitida por la solución en los intervalos espectrales verde y amarillo.

50 Una vez finalizado el procedimiento de limpieza, obviamente se aclara con agua para no perjudicar el uso posterior de la instalación limpia.

En el caso de instalaciones más sucias, la intensidad de la luz emitida por la solución limpiadora, desinfectante e indicadora en el intervalo espectral violeta puede disminuir tanto, que todavía no se puede hablar de una instalación limpia. En este caso, por una parte se aprecia claramente que al principio lo más importante es la función limpiadora y desinfectante del agente de acuerdo con la invención. Por otra parte, se recomienda en estos casos realizar una dosificación continua del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención hasta alcanzar una coloración violeta esencialmente constante. La reivindicación 11 prevé, por lo tanto, un procedimiento para la limpieza, desinfección y comprobación de la limpieza de instalaciones o partes de instalaciones profesionales e industriales en el que una solución acuosa con un pH de al menos 11, preferentemente al menos 12, se hace circular a través de las instalaciones o partes de instalaciones que se han de limpiar y/o desinfectar y, durante la circulación, se mezcla con un agente limpiador, desinfectante e indicador líquido que contiene un permanganato hidrosoluble, un agente oxidante adicional cuyo potencial de oxidación es superior al de manganeso VII a manganeso VI, sustancias tamponadoras de pH, preferentemente carbonatos alcalinos primarios y/o secundarios, así como polifosfatos estables a la oxidación, y el progreso de la limpieza se controla por determinación de la intensidad de la luz emitida por el agente limpiador, desinfectante e indicador añadido en el intervalo espectral violeta. Así, dependiendo del grado de suciedad de la instalación, se puede elegir la duración de la dosificación del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención hasta que se ajuste una coloración constante, en el caso ideal violeta. También en este caso el progreso de

ES 2 313 096 T3

la limpieza puede controlarse adicionalmente, según la reivindicación 12, por determinación de la intensidad de la luz emitida por el agente limpiador, desinfectante e indicador añadido en el intervalo espectral verde y/o amarillo.

De nuevo, una vez finalizado el procedimiento de limpieza, obviamente se aclara con agua para no perjudicar el uso posterior de la instalación limpia.

Según la reivindicación 13 se propone para los procedimientos de acuerdo con la invención según las reivindicaciones 9 y 11 la siguiente composición cuantitativa para el agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención:

- 3 a 5% de peroxodisulfato de sodio, preferentemente 4%
- 0,06% a 0,08% de permanganato de potasio, preferentemente 0,07%
- 5 a 7% de tripolifosfato de sodio, preferentemente 6%
- 9 a 11% de hexametáfosfato de sodio, preferentemente 10%
- 2,0 a 3,0%, preferentemente 2,6%, de una mezcla de carbonato sódico e hidrogenocarbonato sódico, preferentemente en una relación de 3:1

Los datos cuantitativos se refieren de nuevo a una solución acuosa, preferentemente en agua destilada. La determinación de la intensidad de la luz emitida por el agente limpiador, desinfectante e indicador añadido en el intervalo espectral violeta puede realizarse de diferentes maneras. Así, la determinación puede basarse en una observación puramente visual de la coloración. Según la reivindicación 14 se prevé, por el contrario, realizar la determinación de la intensidad de luz de forma automatizada. Ésta puede realizarse, por ejemplo, con la ayuda de espectrofotómetros o fotómetros de filtros o de otros detectores adecuados específicos de una longitud de onda de luz que miden la intensidad de la luz emitida a determinadas longitudes de onda. Con la ayuda de los algoritmos de evaluación correspondientes puede determinarse, a partir de los datos así medidos, la limpieza de la instalación y efectuarse ajustes posteriores del proceso de limpieza, por ejemplo la dosificación del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención. La determinación cuantitativa del grado de limpieza también es ventajoso para los sistemas de seguridad cualitativa puesto que el momento y el grado de limpieza medido de la instalación pueden anotarse en protocolos correspondientes y, por lo tanto, demostrarse.

No obstante, para una evaluación exhaustiva del proceso también puede resultar interesante calcular la carga de suciedad evacuada. Esto puede realizarse en particular cuando las intensidades de la luz emitida en los intervalos espectrales violeta, verde y amarillo se registran de forma automatizada, puesto que, según la reivindicación 15, la carga de suciedad evacuada se puede hallar a partir del cambio de intensidad de la luz emitida, así como a partir de la cantidad de agente limpiador, desinfectante e indicador añadido.

Como ya se ha mencionado, la función limpiadora y desinfectante del agente de acuerdo con la invención prácticamente no se puede separar de su función indicadora, pues siempre que se pretenda usarlo como indicador aparecerá también un efecto limpiador y desinfectante. Sin embargo, en las instalaciones en las que ya se ha alcanzado un alto grado de limpieza mediante procedimientos de limpieza previos, realmente puede ser más importante la función indicadora ya que el uso del agente de acuerdo con la invención prácticamente ya no tiene que producir una limpieza o desinfección. A estos casos de aplicación se dirige la reivindicación 16, que describe el uso de una solución formada por un agente limpiador, desinfectante e indicador que contiene un permanganato hidrosoluble, un agente oxidante adicional cuyo potencial de oxidación es superior al de manganeso VII a manganeso VI, sustancias tamponadoras de pH, preferentemente carbonatos alcalinos primarios y/o secundarios, así como polifosfatos estables a la oxidación, y un agente que asegura un ambiente alcalino con un pH de al menos 11, preferentemente al menos 12, como solución indicadora para determinar la limpieza de instalaciones o partes de instalaciones profesionales e industriales por determinación de la intensidad de la luz emitida por la solución en el intervalo espectral violeta. Según la reivindicación 17, puede estar previsto además, en el marco de este uso, que la determinación de la limpieza de las instalaciones o partes de instalaciones profesionales e industriales se realice adicionalmente con la ayuda de una determinación de la intensidad de la luz emitida por la solución en el intervalo espectral verde y/o amarillo.

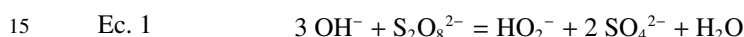
A continuación se describen en detalle las reacciones relevantes para la eficacia del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención con la ayuda de un diagrama de Pourbaix (fig. 1; para 25°C, 1 bar presión atmosférica y una actividad electrolítica de 1 mol/l).

En primer lugar se proporciona un agente oxidante fuerte en la forma y concentración descritas en la invención, tratándose preferentemente de un peroxodisulfato alcalino. Aunque el peroxodisulfato alcalino es un agente oxidante fuerte, sólo reacciona lentamente con los compuestos orgánicos a temperatura ambiente y en ausencia de los catalizadores correspondientes. La oxidación eficaz y completa de las sustancias orgánicas la inicia más bien el permanganato de potasio. El carbono orgánico se oxida a oxalato. Para acelerar la cinética de reacción entre el permanganato de potasio y las sustancias orgánicas se añaden hidróxidos alcalinos, preferentemente NaOH, y/o carbonatos alcalinos para garantizar de este modo un ambiente alcalino.

ES 2 313 096 T3

Para la aplicación de la invención, el agente limpiador, desinfectante e indicador se mezcla primero con un agente que asegura un ambiente alcalino con un pH de al menos 11 y después se añade agua en una dosificación adecuada. Como agentes que aseguran el ambiente alcalino exigido son adecuados de forma convencional hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, fosfatos alcalinos, silicatos alcalinos o hidróxidos alcalinotérreos. Los estabilizadores de la dureza previstos de acuerdo con la invención impiden la precipitación de carbonatos e hidróxidos alcalinotérreos a causa de la alcalinidad creciente de la solución, lo que es decisivo especialmente cuando el agua es muy dura. Obviamente, el agua usada debería carecer de sustancias orgánicas o contener sólo cantidades muy pequeñas de ellas, pues esto afectaría a la función indicadora del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención.

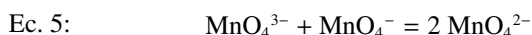
Cuando el agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención se mezcla con agua, se produce primero la oxidación de los iones hidróxido, por una parte por el peroxodisulfato (Ec. 1) y por otra también por el permanganato (Ec. 2), en la que el manganeso heptavalente se reduce a manganeso con un número de oxidación +6. Además se produce la liberación de oxígeno.



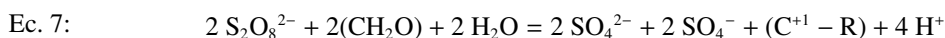
El ión peróxido de hidrógeno generado en la oxidación de los iones hidróxido por el peroxodisulfato puede provocar, sin embargo, una reoxidación de Mn(VI) a Mn(VII) (Ec. 3):



Si la velocidad de descomposición del peroxodisulfato no puede guardar el paso con la del permanganato, por ejemplo porque la descomposición del permanganato se ve favorecida por una concentración elevada y/o una buena oxidabilidad de la sustancia orgánica, se formará más Mn(VI). La dominancia de la especie de manganeso hexavalente produce una coloración verde de la solución, en contraste con la coloración inicial violeta que es causada por el manganeso VII. La oxidación de los compuestos orgánicos (designados en este caso con "CH₂O", que indica en general carbono en el estado de oxidación 0 y en especial un carbohidrato) a oxalato por Mn(VII) y la descomposición concomitante del permanganato se produce con rapidez puesto que el elevado pH ejerce un efecto anionizante sobre numerosas sustancias orgánicas, lo que facilita el ataque de los agentes oxidantes aniónicos. La oxidación de sustancias orgánicas por Mn(VII) implica también el MnO₄³⁻, en el que el manganeso está presente con el número de oxidación +5 (Ec. 4) pero se vuelve a oxidar a manganeso hexavalente por permanganato (Ec. 5).

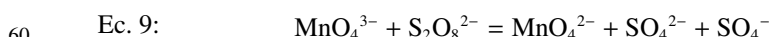
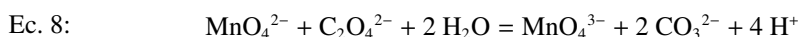


Sin embargo, el ataque del permanganato a las sustancias orgánicas según la Ec. 4 no condiciona la alta eficacia del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención. La oxidación rápida y eficaz de las sustancias orgánicas es causada más bien por las reacciones radicalarias que se inician en este momento. El punto de partida es un radical SO₄⁻, que proviene del peroxodisulfato. Este radical puede generarse en primer lugar por disociación homolítica del peroxodisulfato (Ec. 6) o por su reacción con compuestos orgánicos (Ec. 7):

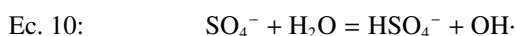


En la ecuación 7, (C⁺¹-R) designa un radical con carbono en el estado de oxidación +1, por ejemplo formalmente (H₂C₂O₃)²⁻, que presenta un enlace doble entre los átomos de carbono. Los compuestos en **negrita** designan radicales o iones radicales.

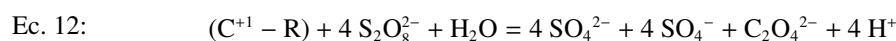
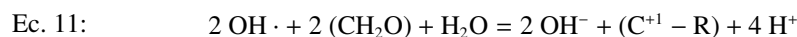
Sin embargo, como muestran los resultados del ensayo, el SO₄⁻ parece generarse en primer lugar por la cooperación con los compuestos de manganeso presentes. Puede suponerse que los compuestos de manganeso VI o de manganeso V ejercen un efecto formador de radicales sobre el peroxodisulfato según las reacciones 8 y 9:



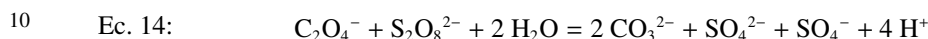
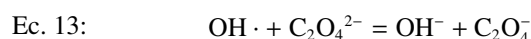
Ahora se inicia una cascada de reacciones radicalarias, de las cuales sólo se pueden citar a continuación las más importantes. Así, por ejemplo, el radical SO₄⁻ induce la formación de radicales OH⁻ (Ec. 10). Es conocido que este radical se encuentra entre los compuestos más reactivos y oxida sustancias orgánicas (Ec. 11), pudiéndose generar en lo sucesivo de nuevo radicales SO₄⁻ (Ec. 12):



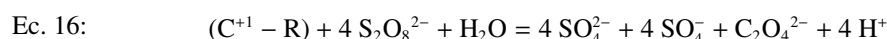
ES 2 313 096 T3



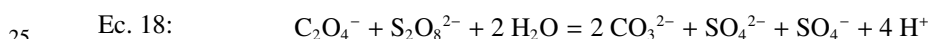
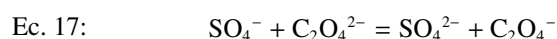
5 El radical hidróxido, sin embargo, también puede reaccionar con oxalato (Ec. 13) después de su formación según la Ec. 10, volviéndose a generar a continuación el radical sulfato a partir de peroxodisulfato (Ec. 14):



Otra ruta de reacción para la oxidación de compuestos orgánicos implica el radical sulfato mismo. El radical sulfato oxida los compuestos orgánicos (Ec. 15) y puede volver a ser suministrado finalmente por peroxodisulfato (Ec. 16):

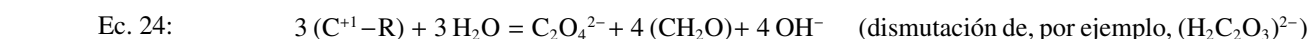
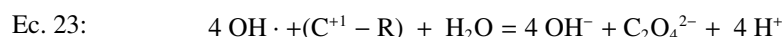
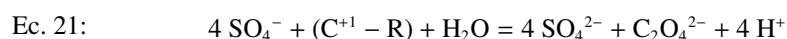
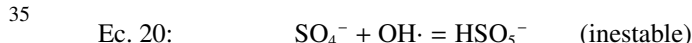


20 También el radical sulfato puede reaccionar con oxalato (Ec. 17), en cuyo caso vuelve a ser suministrado posteriormente por una molécula de peroxodisulfato (Ec. 18):



Se aprecia, pues, que en el curso de las reacciones 10 a 18 se produce una oxidación eficaz, mediada por radicales, de los compuestos orgánicos que se inicia mediante compuestos de manganeso de diferentes estados de oxidación y se mantiene mediante peroxodisulfato.

30 Las reacciones de recombinación entre radicales terminan finalmente las reacciones en cadena 10 a 18 (Ec. 19 a 24):



Puesto que el manganato (VI) es termodinámicamente inestable en agua, comienza a dominar el manganeso II (Ec. 25):



La coloración amarilla de la solución indica la presencia de manganeso (II), que forma complejos con oxalato, y con ello también la finalización prácticamente completa del proceso de limpieza y desinfección.

55 Durante el curso completo de las reacciones en cadena 10 a 25 se produce la liberación de oxígeno y peróxido de hidrógeno (Ec. 1, 2, 16 y 25), lo que apoya adicionalmente el proceso de limpieza y desinfección.

Como agente oxidante fuerte adicional no han de usarse exclusivamente compuestos de peroxodisulfato. También se consideran otros agentes oxidantes cuyo potencial de oxidación supere al de manganeso VII a manganeso VI (línea $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{--}$ en el diagrama de Pourbaix de la fig. 1), preferentemente al de HO_2^- a OH^- (línea $\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$ en el diagrama de Pourbaix de la fig. 1). Respecto a la línea $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{--}$ también sería adecuado, por ejemplo, el peryodato, que en el marco de un mecanismo químico algo modificado se encarga de la reoxidación de manganato V o VI a permanganato. El monopersulfato de potasio (sal triple) puede servir de sustituto del peroxodisulfato. El uso de peroxodifosfato y ozono es imaginable teóricamente pero poco realizable técnicamente. El peroxodifosfato actualmente no se encuentra disponible en mayores cantidades y el ozono se descompone muy rápidamente debido a su elevada reactividad, por lo que no parece ser adecuado como agente limpiador, desinfectante e indicador comercial. El hipoclorito sería suficientemente estable en solución acuosa, pero para la formación de iones HO_2^- también debe asegurarse la dominancia electroquímica de la pareja redox ClO^-/Cl^- durante un almacenamiento prolongado.

ES 2 313 096 T3

El uso del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención puede realizarse, por ejemplo, como procedimiento de limpieza “por lotes”, en el que se dispone una cantidad determinada del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención que se hace circular a través de las instalaciones o partes de instalaciones que se han de limpiar. Para ello se añaden a una cantidad adecuada de agua entre 0,5 y 1,5% del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención, se mezcla y a continuación se ajusta un pH de al menos 11, preferentemente de al menos 12, con la ayuda de hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, fosfatos alcalinos, silicatos alcalinos y/o hidróxidos alcalinotérreos. Naturalmente también pueden usarse para ello aparatos existentes para la limpieza de las instalaciones, tales como las instalaciones CIP (“cleaning in place”, limpieza *in situ*). A continuación, la solución así obtenida se hace circular a través de la instalación, valorándose el refluj o también el volumen completo al final de la evaluación por comparación del color y/o medición fotométrica. En las instalaciones inicialmente sucias, la intensidad de la luz emitida por la solución limpiadora, desinfectante e indicadora en el intervalo espectral violeta primero disminuirá, y la intensidad de la luz emitida por la solución limpiadora, desinfectante e indicadora en el intervalo espectral verde y amarillo aumentará. Cuanto más se desvíe el color del color inicial puramente violeta, mayor habrá sido la suciedad del sistema total. Si el grado de suciedad es elevado, debe repetirse la limpieza con una nueva cantidad de solución limpiadora, desinfectante e indicadora, así como también la evaluación. Una intensidad constante de la coloración violeta de la solución limpiadora, desinfectante e indicadora indica que la instalación está prácticamente limpia. El color del refluj o de la solución limpiadora, desinfectante e indicadora será en este caso una mezcla de violeta y verde, pudiendo presentar ésta en ocasiones también considerables proporciones verdosas. En cualquier caso, el color del refluj o no debe ser amarillo. En este caso ha de repetirse la limpieza con la ayuda de una nueva cantidad de solución limpiadora, desinfectante e indicadora.

La determinación de la intensidad de la luz emitida por el agente limpiador, desinfectante e indicador en el intervalo espectral violeta puede realizarse de diferentes maneras. Así, por ejemplo, la determinación puede basarse en una observación puramente visual de la coloración. Sin embargo, la determinación de la intensidad luminosa preferentemente se lleva a cabo de forma automatizada. Ésta puede efectuarse, por ejemplo, con la ayuda de espectrofotómetros o fotómetros de filtros u otros detectores adecuados específicos de una longitud de onda de luz que miden la intensidad de la luz emitida a determinadas longitudes de onda. Con la ayuda de los algoritmos de evaluación correspondientes puede determinarse, a partir de los datos así medidos, la limpieza de la instalación y efectuarse ajustes posteriores del proceso de limpieza, por ejemplo la dosificación del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención. La determinación cuantitativa del grado de limpieza también es ventajoso para los sistemas de seguridad cualitativa puesto que el momento y el grado de limpieza medido de la instalación pueden anotarse en protocolos correspondientes y, por lo tanto, demostrarse.

No obstante, para una evaluación exhaustiva del proceso también puede resultar interesante calcular la carga de suciedad evacuada. Esto puede realizarse en particular cuando las intensidades de la luz emitida en los intervalos espectrales violeta, verde y amarillo se registran de forma automatizada, puesto que la carga de suciedad evacuada se puede determinar a partir del cambio de intensidad de la luz emitida, así como a partir de la cantidad de agente limpiador, desinfectante e indicador añadido.

Una vez finalizado el procedimiento de limpieza, obviamente se aclara con agua para no perjudicar el uso posterior de la instalación limpia.

En lugar de los procedimientos de limpieza “por lotes” (discontinuos), también puede estar indicada en algunos casos la dosificación continua del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención hasta alcanzar una coloración violeta constante. Un modo de proceder de este tipo se recomendará especialmente en el caso de instalaciones más sucias. Para ello, por ejemplo, se dispone en un depósito una solución de partida alcalina que se puede hacer circular desde éste a través de la instalación. Mientras esta solución de partida alcalina circula a través de la instalación, la solución de partida que sale se mezcla con el agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención hasta que en el refluj o hacia el depósito se alcance el valor cromático (mixto) deseado.

En los procedimientos de este tipo lo más importante es en primer lugar la función de limpieza y desinfección del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención. Dependiendo del grado de suciedad de la instalación se puede elegir, pues, la duración de la dosificación del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención hasta que se ajuste una coloración violeta constante. También en este caso el progreso de la limpieza se puede controlar adicionalmente mediante la determinación de la intensidad de la luz emitida por el agente limpiador, desinfectante e indicador añadido en el intervalo espectral verde y/o amarillo. La determinación del valor cromático puede realizarse de nuevo por observación visual o mediante aparatos y de forma automatizada con la ayuda de mediciones fotométricas en línea.

Una vez finalizado el procedimiento de limpieza, obviamente se vuelve a aclarar con agua para no perjudicar el uso posterior de la instalación limpia.

Todos los componentes del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención se encuentran en forma líquida, lo que resulta extremadamente ventajoso para la estabilidad del agente de acuerdo con la invención al almacenamiento puesto que el mezclado con los agentes alcalinos y el agua sólo se efectúa poco antes de su aplicación.

Los siguientes ejemplos deben documentar la diversidad de las posibilidades de uso del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención y no deben entenderse en un sentido limitante.

ES 2 313 096 T3

Ejemplo 1

Debe comprobarse la limpieza de los carbonadores y llenadoras de la instalación de embotellado de un fabricante de agua mineral con la ayuda del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención. La limpieza habitualmente se lleva a cabo en un circuito de CIP con la ayuda de una solución de ácido fórmico al 2% y una desinfección siguiente con ácido peracético al 0,1%. Normalmente no se efectúa ninguna limpieza alcalina. Respecto a la limpieza de la instalación, habitualmente sólo se comprueba que se ha completado el lavado del ácido peracético, evaluando el pH, la capacidad ácida y/o la conductividad del líquido de aclarado, preferentemente agua.

En principio, aún así puede partirse de la base de que la instalación está comparablemente limpia antes de la comprobación de la limpieza de la instalación, de manera que el agente de acuerdo con la invención se usa sobre todo como indicador. Esto quiere decir que no se pretende aprovechar en primer lugar el efecto limpiador y desinfectante del agente sino únicamente su efecto indicador. Para ello se prepara en un depósito (por ejemplo, en el depósito de CIP) un volumen de 6.000 litros de agua en el sentido de un procedimiento "por lotes" (discontinuo). El volumen muerto de la instalación que se ha de comprobar asciende a 4.000 litros. Justo antes de comenzar con la circulación se añade el agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención en una concentración del 1%. Con la ayuda de la sosa (NaOH) de la que dispone el fabricante de agua mineral se ajusta a continuación una concentración de 0,50%, lo que equivale a una solución con un pH superior a 12,5. La temperatura de la solución asciende a 54°C y su color es violeta.

En un primer paso de limpieza, la solución así obtenida se hace circular durante 25 min a través de la instalación que se ha de comprobar. Una vez completada la circulación, el líquido indicador de acuerdo con la invención presenta un color verde amarillento, lo que equivale aproximadamente a una relación 50:50 entre manganeso VI y manganeso II. La carga de suciedad movilizada se calculó entre 80 y 120 g (en forma de $\{CH_2O\}$). La instalación resulta así inesperadamente sucia, de manera que, pese a que en realidad sólo se pretendía indicar el grado de limpieza de la instalación, el agente de acuerdo con la invención también desplegó su efecto limpiador y desinfectante.

Puesto que debido al color amarillento todavía no se puede hablar de una instalación limpia, se vuelve a añadir al depósito un 1% del agente de acuerdo con la invención. De este modo la solución adquiere un color mixto granate. Al cabo de otros 12 min de circulación de la solución a través de la instalación, el color permanecía prácticamente inalterado, de manera que el proceso de limpieza puede darse por finalizado y la instalación realmente puede considerarse limpia.

Ejemplo 2

Debe limpiarse el recorrido del mosto de cerveza en la sala de cocción de una fábrica de cerveza, que entre otras cosas comprende un intercambiador de calor de placas, con la ayuda del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención y comprobarse su limpieza. La limpieza habitualmente se lleva a cabo hasta tres veces al día en un circuito de CIP con la ayuda de una solución de NaOH al 3-4% con un aditivo tensioactivo de ácido fosfórico en una cantidad inferior al 0,5%. La temperatura asciende en este caso a entre aproximadamente 80 y 85°C. La solución limpiadora se acumula, se desenloda y se regenera con sosa según las mediciones de conductividad. Normalmente no se realiza una limpieza posterior con ácido sino, en caso necesario, una neutralización con CO_2 así como una desinfección con vapor. Respecto a la limpieza de la instalación, habitualmente sólo se comprueba que se ha completado el lavado de la solución limpiadora, evaluando el pH, la capacidad ácida y/o la conductividad del líquido de aclarado, preferentemente agua.

En este caso debe partirse de una instalación comparablemente sucia, de manera que el agente de acuerdo con la invención desplegará en primer lugar sobre todo su función limpiadora. Para ello se prepara en un depósito (por ejemplo, en el depósito de CIP) un volumen de 6.500 litros de agua en el sentido de un procedimiento continuo. El volumen muerto de la instalación que se ha de comprobar asciende a 5.000 litros. Con la ayuda de la sosa (NaOH) disponible en la fábrica de cerveza se ajusta una concentración de 1,50%, lo que equivale a una solución con un pH de al menos 13,0. La solución de partida alcalina así obtenida se hace circular a través de las partes de la instalación que se han de limpiar.

Durante la circulación de esta solución de partida (temperatura 60°C) se añade a la solución que sale el agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención. Se añade un total de 200 litros (3,0%) durante un periodo de circulación de 80 min. El color obtenido en la solución limpiadora después de la circulación es amarillo intenso y contiene varios 100 mg/l de turbios marrones. La carga de suciedad movilizada se calculó entre 20 y 30 kg (en forma de $\{CH_2O\}$). Durante la adición y/o circulación de la solución limpiadora a través de la instalación se empiezan a observar tendencias hacia el verde/verde amarillento. A medida que aumenta la concentración del agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención, el color del refluo vuelve a cambiar a amarillo puro debido a la movilización de nuevos depósitos de suciedad.

En este caso se recomienda efectuar una limpieza básica química de la instalación y/o un desmontaje de la instalación y del intercambiador de calor y una limpieza mecánica siguiente. Una vez realizada la limpieza, puede efectuarse una nueva evaluación con el agente limpiador, desinfectante e indicador de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Agente limpiador, desinfectante e indicador en forma líquida que contiene un permanganato hidrosoluble para, en especial, el mezclado con un agente que asegura un ambiente alcalino con un pH de al menos 11, **caracterizado** porque además del permanganato hidrosoluble contiene

- un agente oxidante adicional cuyo potencial de oxidación es superior al de manganeso VII a manganeso VI,
- sustancias tamponadoras de pH, preferentemente carbonatos alcalinos primarios y/o secundarios tales como carbonato sódico y/o hidrogenocarbonato sódico, así como
- polifosfatos estables a la oxidación.

2. Agente limpiador, desinfectante e indicador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el potencial de oxidación del agente oxidante adicional es superior al de HO_2^- a OH^- .

3. Agente limpiador, desinfectante e indicador según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el agente oxidante adicional es un persulfato, preferentemente un peroxodisulfato.

4. Agente limpiador, desinfectante e indicador según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el peroxodisulfato es peroxodisulfato de sodio.

5. Agente limpiador, desinfectante e indicador según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el permanganato es permanganato de potasio.

6. Agente limpiador, desinfectante e indicador según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque como polifosfato estable a la oxidación contiene tripolifosfato de sodio.

7. Agente limpiador, desinfectante e indicador según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque como polifosfato estable a la oxidación contiene hexametáfosfato de sodio.

8. Agente limpiador, desinfectante e indicador según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque presenta la siguiente composición:

- 3 a 5% de peroxodisulfato de sodio, preferentemente 4%
- 0,06% a 0,08% de permanganato de potasio, preferentemente 0,07%
- 5 a 7% de tripolifosfato de sodio, preferentemente 6%
- 9 a 11% de hexametáfosfato de sodio, preferentemente 10%
- 2,0 a 3,0%, preferentemente 2,6%, de una mezcla de carbonato sódico e hidrogenocarbonato sódico, preferentemente en una relación de 3:1.

9. Procedimiento para la limpieza, desinfección y comprobación de la limpieza de instalaciones o partes de instalaciones profesionales e industriales, **caracterizado** porque en un primer paso se mezcla en solución acuosa un agente limpiador, desinfectante e indicador que contiene

- un permanganato hidrosoluble,
- un agente oxidante adicional cuyo potencial de oxidación es superior al de manganeso VII a manganeso VI,
- sustancias tamponadoras de pH, preferentemente carbonatos alcalinos primarios y/o secundarios tales como carbonato sódico y/o hidrogenocarbonato sódico, así como
- polifosfatos estables a la oxidación,

con un agente que asegura un ambiente alcalino con un pH de al menos 11, preferentemente al menos 12, en un segundo paso se hace circular la solución así obtenida a través de las instalaciones o partes de instalaciones que se han de limpiar y/o desinfectar y el progreso de la limpieza se controla por determinación de la intensidad de la luz emitida por la solución en el intervalo espectral violeta.

ES 2 313 096 T3

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el progreso de la limpieza se controla adicionalmente por determinación de la intensidad de la luz emitida por la solución en los intervalos espectrales verde y amarillo.

5 11. Procedimiento para la limpieza, desinfección y comprobación de la limpieza de instalaciones o partes de instalaciones profesionales e industriales en el que se hace circular una solución acuosa con un pH de al menos 11, preferentemente al menos 12, a través de las instalaciones o partes de instalaciones que se han de limpiar y/o desinfectar, **caracterizado** porque durante la circulación se añade un agente limpiador, desinfectante e indicador líquido que contiene

- 10
- un permanganato hidrosoluble,
 - un agente oxidante adicional cuyo potencial de oxidación es superior al de manganeso VII a manganeso VI,
 - sustancias tamponadoras de pH, preferentemente carbonatos alcalinos primarios y/o secundarios tales como carbonato sódico y/o hidrogenocarbonato sódico, así como
 - polifosfatos estables a la oxidación,
- 15
- 20

y el progreso de la limpieza se controla por determinación de la intensidad de la luz emitida por el agente limpiador, desinfectante e indicador añadido en el intervalo espectral violeta.

25 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el progreso de la limpieza se controla adicionalmente por determinación de la intensidad de la luz emitida por el agente limpiador, desinfectante e indicador añadido en el intervalo espectral verde y/o amarillo.

30 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado** porque el agente limpiador, desinfectante e indicador presenta la siguiente composición:

- 3 a 5% de peroxodisulfato de sodio, preferentemente 4%
 - 0,06% a 0,08% de permanganato de potasio, preferentemente 0,07%
 - 5 a 7% de tripolifosfato de sodio, preferentemente 6%
 - 9 a 11% de hexametáfosfato de sodio, preferentemente 10%
 - 2,0 a 3,0%, preferentemente 2,6%, de una mezcla de carbonato sódico e hidrogenocarbonato sódico, preferentemente en una relación de 3:1.
- 35
- 40

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, **caracterizado** porque la determinación de la intensidad luminosa se lleva a cabo de forma automatizada.

45 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 14, **caracterizado** porque la carga de suciedad evacuada se calcula a partir del cambio de intensidad de la luz emitida, así como a partir de la cantidad usada del agente limpiador, desinfectante e indicador.

50 16. Uso de una solución formada por un agente limpiador, desinfectante e indicador que contiene

- un permanganato hidrosoluble,
 - un agente oxidante adicional cuyo potencial de oxidación es superior al de manganeso VII a manganeso VI,
 - sustancias tamponadoras de pH, preferentemente carbonatos alcalinos primarios y/o secundarios tales como carbonato sódico y/o hidrogenocarbonato sódico, así como
 - polifosfatos estables a la oxidación,
- 55
- 60

y un agente que asegura un ambiente alcalino con un pH de al menos 11, preferentemente al menos 12, como solución indicadora para la determinación de la limpieza de instalaciones o partes de instalaciones profesionales e industriales por determinación de la intensidad de la luz emitida por la solución en el intervalo espectral violeta.

65 17. Uso de una solución según la reivindicación 16 como solución indicadora para la determinación de la limpieza de instalaciones o partes de instalaciones profesionales e industriales por determinación de la intensidad de la luz emitida por la solución en el intervalo espectral verde y/o amarillo.

Fig. 1: Estabilidad Relativa (50% / 50%)

