

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 071**

51 Int. Cl.:

C11D 3/34 (2006.01)

C11D 7/34 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2008 E 08805802 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2155848**

54 Título: **Procedimiento de limpieza de superficies de materiales a base de poliolefina(s) manchados por alimentos, en particular productos lácteos**

30 Prioridad:

24.05.2007 FR 0755251

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

11.10.2013

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**LAFFITTE, JEAN-ALEX y
MONGUILLON, BERNARD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 425 071 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de limpieza de superficies de materiales a base de poliolefina(s) manchados por alimentos, en particular productos lácteos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la limpieza de materiales en contacto con los alimentos.

10 Por limpieza se entiende la eliminación de las manchas procedentes de estos alimentos, como hidratos de carbono, grasas, proteínas, componentes minerales inorgánicos, como carbonato de calcio, fosfato de calcio o de otros tipos de incrustaciones compuestas, por ejemplo, por oxalatos, sulfatos, hidróxidos y/o sulfuros combinados con metales, metaloides, o alcalino-terrosos, y otros residuos que se encuentran en la industria del tratamiento de los alimentos. La solicitud de patente US 2006/0035808 propone unas composiciones detergentes ácidas no cloradas que comprenden un 1,3-diaminopropano de alquilo graso y eventualmente un ácido alcano sulfónico.

Técnica anterior

15 Para la limpieza de los materiales a base de poliolefina manchados por los alimentos, como los productos lácteos, la industria del tratamiento de los alimentos y, en particular, la industria láctea (queserías,...) utiliza composiciones a base de ácido para la limpieza de los materiales (recipientes, filtros, moldes,...).

Por ejemplo, para la limpieza de los moldes para queso de polipropileno (PP) que se re-utilizan múltiples veces, la industria quesera utiliza composiciones de limpieza a base de ácidos inorgánicos como el ácido fosfórico, sulfúrico, sulfámico y/o de ácidos orgánicos como el ácido cítrico o acético.

20 Se ha estudiado la resistencia de las poliolefinas como el PP o el PE, del policloruro de vinilo (PVC), del politetrafluoroetileno frente a ácidos como el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido nítrico, el ácido acético o el ácido cítrico en diferentes concentraciones y diferentes temperaturas. En la web www.engineeringtoolbox.com se encuentran, por ejemplo, algunos datos sobre la resistencia química del PP frente al ácido fosfórico, al ácido nítrico, al ácido sulfúrico, al ácido acético y al ácido cítrico:

Composición (csp 100 %: agua)		clasificación ¹⁾	
		20°C	60°C
H ₃ PO ₄	25 %	1	1
H ₃ PO ₄	85 %	1	1
HNO ₃	5 %	2	3
HNO ₃	65 %	4	4
H ₂ SO ₄	10 %	1	1
H ₂ SO ₄	78 %	2	4
H ₂ SO ₄	93 %	3	4
Ácido acético	10 %	1	1
Ácido cítrico		1	1

1) Clasificación: 1. Excelente (no hay ataque) / 2. Bueno (ataque no significativo) / 3. Aceptable (ataque leve, uso moderado) / 4. Inaceptable (ataque significativo) / 5. Inferior (posibilidad de desgarro o disolución)

25 o en el folleto de la empresa Schott titulado « Corrosion resistance of acid waste drainline piping and vent materials »:

Composición (csp 100 %: agua)		clasificación ²⁾
H ₃ PO ₄	> 45 % a 27 °C	A
H ₃ PO ₄	< 45 % a 27°C	A

Composición (csp 100 %: agua)		clasificación ²⁾
H ₃ PO ₄	100 % a 80 °C	B
HNO ₃	concentrado a 80 °C	F
HNO ₃	diluido a 80°C	B
H ₂ SO ₄	entre 10 y 75 % a 80 °C	C
H ₂ SO ₄	> 10 % a 80 °C	C
Ácido acético	50 % a 80 °C	A
2) clasificación: A: muy bueno / B: moderado / C: limitado / F: no satisfactorio		

Los ácidos orgánicos como el ácido acético y el ácido cítrico no pueden, sin embargo, aplicarse de manera generalista debido a su menor acidez y, por lo tanto, su más reducido poder limpiador.

5 En lo que se refiere a los ácidos inorgánicos, se ha constatado que las composiciones comerciales de limpieza a base de ácido sulfúrico y/o nítrico tienden a atacar las superficies de los materiales a base de poliolefina durante las limpiezas sucesivas, lo que obliga a cambiarlas por material nuevo.

Para el ácido fosfórico y/o sulfámico, aunque tienen un alto poder limpiador, debido al hecho de que contienen respectivamente fósforo y nitrógeno, estos son generadores respectivamente de fosfatos y de nitratos en los residuos y se tiende a sustituirlos por razones de técnica ecológica ya que las directivas europeas sobre las tasas de residuos de fósforo y de nitrógeno en los cursos de agua son cada vez más estrictas.

10 Existe, por lo tanto, la necesidad de sustituir estas composiciones de limpieza a base de ácido fosfórico y/o sulfámico y/o nítrico y/o sulfúrico, aplicadas por lo general en unos intervalos de temperatura que van en general de 10 a 90 °C, por otras soluciones técnicas a la vez más respetuosas con el medio ambiente y con el material manchado a base de poliolefina que se desea limpiar en unos rangos de temperatura similares.

Descripción de la invención

15 La presente invención propone un procedimiento de limpieza de materiales a base de poliolefina(s) manchados por alimentos y, de manera más particular, por productos lácteos, caracterizado por el uso de composiciones acuosas de limpieza que no degradan la superficie de los materiales a base de poliolefina y están exentos de nitrógeno y de fósforo.

20 Las composiciones de limpieza que se aplican en el procedimiento de acuerdo con la invención contienen en particular uno o varios ácidos alcano sulfónicos de cadena corta con entre 1 y 4 átomos de carbono, y de preferencia contienen ácido metano sulfónico (AMS).

En general, las composiciones de la invención contienen entre un 0,5 y un 100 % en peso de ácido(s) alcano sulfónico(s), en particular entre un 0,5 y un 20 %, y de manera más particular entre un 0,5 y un 5 %.

Estas se preparan a menudo en forma de mezcla concentrada que diluye el usuario final.

25 Además del o de los ácidos alcano sulfónicos, las composiciones de limpieza contienen eventualmente uno o varios co-disolventes, uno o varios co-ácidos (como el ácido sulfúrico, sulfámico, cítrico) miscibles en el agua, eventualmente uno o varios agentes espesantes, eventualmente uno o varios tensioactivos y eventualmente otros aditivos diferentes como agentes espumantes o agentes estabilizantes de espuma.

30 En el procedimiento de limpieza de acuerdo con la invención, la puesta en contacto del material a base de poliolefina(s) y de la composición de limpieza se lleva a cabo, por lo general, entre 10 y 90 °C durante un periodo que va en general de alrededor de un minuto a algunas decenas de minutos. A continuación se aclara por lo general con agua para eliminar la composición de limpieza que queda sobre el material que se acaba de limpiar y se seca, por ejemplo al aire libre.

35 Este tipo de composiciones de limpieza a base de ácido(s) alcano sulfónico(s) se describen, por ejemplo, en el documento EP 271 791 B1, en el documento CA 2 499 592 A1 donde estas únicamente se utilizan para la limpieza de objetos metálicos (cobre, aluminio, acero) y de envases de vidrio.

En el sentido de la presente invención, por poliolefina(s) se entienden los homo- o copolímeros de alfa olefinas o de diolefinas, como, por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, octeno-1, butadieno, solos o mezclados.

5 Ejemplos de alfa-olefinas que tienen entre 3 y 30 átomos de carbono como comonómeros eventuales incluyen al propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoceno, 1-dococeno, 1-tetracoceno, 1-hexacoceno, 1-octacoceno y 1-triaconteno. Estas alfa-olefinas se pueden utilizar solas o en una mezcla de dos o de más de dos.

A título de ejemplo de poliolefinas, se pueden citar:

- 10 - los homo polímeros y copolímeros del etileno, en particular, a título de ejemplo de polietilenos, se pueden citar:
- el polietileno de baja densidad (LPDE);
- el polietileno de alta densidad (HDPE);
- el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE);
- el polietileno de muy baja densidad (VLDPE);
- 15 - el polietileno obtenido mediante catálisis de metalloceno, es decir, los polímeros que se obtienen mediante la copolimerización de etileno y de alfa olefina como propileno, buteno, hexeno u octeno en presencia de un catalizador mono-sitio compuesto por lo general por un átomo de zirconio o de titanio y por dos moléculas cíclicas alquilo unidas con el metal. De manera más específica, los catalizadores de metalloceno se componen habitualmente de dos ciclos ciclopentadiénicos unidos con el metal. Estos catalizadores se utilizan con frecuencia con aluminosanos como cocatalizadores o activadores, de preferencia el metilaluminosano (MAO). El hafnio también se puede utilizar como metal al que se fija el ciclopentadieno. Otros metallocenos pueden incluir metales de transición de los grupos IV A, V A y VI A. También se pueden utilizar metales de la serie de los lantánidos.
- 20 - los homopolímeros o copolímeros del propileno;
- los copolímeros etileno/alfa-olefina como etileno/propileno, los EPR (siglas en inglés de etileno-propileno-caucho) y etileno/propileno/dieno (EPDM);
- 25 - los copolímeros en bloques de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS);
- los copolímeros del etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados como, por ejemplo, los (met)acrilatos de alquilo, pudiendo tener los alquilos hasta 24
- 30 átomos de carbono.

En el sentido de la presente invención, se entiende también por poliolefinas, las poliolefinas halogenadas como el policloruro de vinilo (PVC) plastificado o no, sobreclorado o no, el politetrafluoroetileno (PTFE), el polifluoruro de vinilideno (PVDF), solos o mezclados con una o varias otras poliolefinas halogenadas o no.

Ejemplos

35 Estudio del envejecimiento de los moldes de Polipropileno por inmersión a 70 °C

1) Prueba por inmersión

Condiciones de la prueba de desgaste por inmersión

40 En un baño con agitación a 70 °C, se sumerge un envase de 1 l lleno con una solución de ácido fosfórico o de ácido metano sulfónico al 1 % en peso, y se introduce dentro de este envase una placa de molde de polipropileno PP con unas medidas de 3 cm x 3 cm x 0,5 cm que se deja durante 15 días. Se retira a continuación la placa, se aclara con agua destilada a temperatura ambiente, a continuación se la seca al aire libre durante 4 h y se realizan entonces unas mediciones mediante AFM (microscopio de fuerza atómica) en modo contacto intermitente, lo que permite obtener una imagen microscópica de la superficie de la muestra probada y dar las mediciones cuantitativas de rugosidad cuadrática de superficie. Cuanto más baja es la rugosidad, más importantes son el desgaste y la

45 degradación.

Medición de rugosidad mediante AFM

La rugosidad de cada muestra se calcula de manera automática con un programa informático. Existen dos valores de rugosidad: la rugosidad cuadrática (Rq) y la rugosidad media (Ra). Hemos escogido de forma arbitraria comparar nuestras muestras a partir de la rugosidad cuadrática.

50 La rugosidad cuadrática (Rq) expresada en nanómetros, corresponde a la desviación estándar de los valores de Z (altura de la muestra en un punto con respecto a una referencia cualquiera) en una superficie. Esta se calcula mediante la siguiente relación:

$$Rq = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - Z_M)^2}{N}}$$

en la que

- Z_i es el valor de Z en el punto i de la superficie (en nm) ;
- Z_M es el valor medio de Z en una superficie dada (en nm);
- N es el número de puntos analizados en esta superficie.

Rq nos informa, por lo tanto, acerca del micro relieve de la superficie; cuanto más bajo es, más lisa es la superficie y más desgastada está la superficie.

Las mediciones de rugosidad Rq (media de 3 mediciones) y, por lo tanto, de desgaste por inmersión se expresan en la tabla 1 como la relación entre la rugosidad en el tiempo t y la rugosidad inicial:

10 Tabla 1

tiempo de envejecimiento	rugosidad tiempo t /rugosidad inicial con solución acuosa de AMS al 1 %	rugosidad tiempo t /rugosidad inicial con solución acuosa de H ₃ PO ₄ al 1 %
0	100 %	100 %
15 días	78 %	57 %

Se observa una disminución menor de rugosidad y, por lo tanto, un desgaste menor de la placa de PP con la solución acuosa de AMS con respecto a la solución acuosa de H₃PO₄.

2) Pruebas por aspersión

Condiciones de la prueba de desgaste por aspersión

15 En las queserías, la solución limpiadora se proyecta a presión. Para simular lo mejor posible estas condiciones de limpieza, se instala un sistema de envejecimiento mediante aspersión más estricto que las anteriores condiciones experimentales por inmersión.

20 Para ello, se utiliza un reactor de doble envolvente acoplado a un baño de aceite termostatzado. Los moldes estudiados se cortan en placas de 3 cm x 3 cm x 0,5 cm de lado y a continuación se colocan estas placas sobre una rejilla de acero inoxidable 316 L a 5 cm aproximadamente del fondo del reactor. A continuación se hace que la solución estudiada circule por medio de una bomba centrífuga. De este modo, se rocían las placas con la solución según el esquema de la figura 1.

25 Las composiciones de limpieza estudiadas contienen respectivamente un 1 % de ácido metano sulfónico o un 1 % de ácido fosfórico (siendo el resto agua) y se ponen en contacto con el PP a 70 °C durante un periodo de 4 y 6 días. Tras este tiempo de aspersión, se retira seguidamente la placa, se aclara con agua destilada a temperatura ambiente y a continuación se seca al aire libre durante 4 h y se realizan entonces las mediciones mediante AFM.

La siguiente tabla 2 reúne las mediciones de rugosidad realizadas en las muestras de molde de polipropileno puestas en contacto con las soluciones de limpieza por aspersión. Estas medidas se expresan con la relación entre la rugosidad en el tiempo t y la rugosidad inicial:

30 Tabla 2

Tiempo de envejecimiento en días	rugosidad tiempo t /rugosidad inicial con solución al 1 % de AMS	rugosidad tiempo t /rugosidad inicial con solución al 1 % de H ₃ PO ₄
0	100 %	100 %
4 días	72 %	68 %
6 días	71 %	62 %

Ya sea por inmersión o por aspersión, se constata que las composiciones a base de AMS desgastan menos los moldes de polipropileno que las composiciones a base de ácido fosfórico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de limpieza de materiales a base de poliolefina(s) manchados por alimentos y de manera más particular por productos lácteos, **caracterizado por** el uso de composiciones acuosas de limpieza que contienen uno o varios ácidos alcano sulfónicos de cadena corta con entre 1 y 4 átomos de carbono, y de preferencia contienen ácido metano sulfónico (AMS).
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** las composiciones de limpieza contienen entre un 0,5 y un 100 % en peso de ácido(s) alcano sulfónico(s), de preferencia entre un 0,5 y un 20 %, y de manera ventaja entre un 0,5 y un 5 %.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** las composiciones contienen eventualmente uno o varios co-disolventes, uno o varios co-ácidos miscibles con el agua, eventualmente uno o varios agentes espesantes, eventualmente uno o varios tensioactivos y eventualmente otros aditivos diferentes como agentes espumantes, agentes estabilizantes de espuma...
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el material a base de poliolefina(s) contiene polipropileno (PP) y, de preferencia, consiste esencialmente en PP.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la puesta en contacto del material a base de poliolefina(s) manchado y de la composición de limpieza se realiza entre 10 y 90 °C, de preferencia durante un intervalo que va de alrededor de un minuto a unas decenas de minutos, seguido de uno o varios aclarados, de preferencia con agua, y de un secado.

Figura 1

