

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 477**

51 Int. Cl.:

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2015 PCT/AT2015/050073**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15143468**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2015 E 15726856 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 3122863**

54 Título: **Procedimiento para la limpieza de instalaciones**

30 Prioridad:

26.03.2014 AT 2172014

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

06.06.2018

73 Titular/es:

**THONHAUSER GMBH (100.0%)
Perlhofgasse 2/1
2372 Gießhübl, AT**

72 Inventor/es:

**HERZOG, DANIEL y
THONHAUSER, PHILIP**

74 Agente/Representante:

CAPITAN GARCÍA, Nuria

ES 2 671 477 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 para la limpieza de instalaciones

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la limpieza de instalaciones con detección simultánea del grado de limpieza de la instalación.

ESTADO DE LA TÉCNICA

- 10 Las denominadas aplicaciones «CIP», es decir la limpieza «Clean-in-place», por ejemplo de instalaciones de bebidas o de embotellado, normalmente mediante soluciones acuosas de agentes oxidantes fuertes, representa el problema general de detección del grado de pureza de la instalación limpia. A tal fin se añaden a las soluciones indicadores de color, en las que a la salida de la instalación se observa un cambio de color, en tanto estén contenidos en el mismo impurezas oxidables (por lo general orgánicas). Preferiblemente se
 15 usa para tal fin permanganato como agente oxidante fuerte, que proporciona al mismo tiempo un sistema indicador de color. En los documentos EP 1.343.864 A1 y EP 1.730.258 A1 (que corresponde al documento WO 2005/044968 A1) la parte solicitante da a conocer también agentes de limpieza y desinfección que contienen permanganatos solubles en agua, en los que se usa además de permanganato un segundo agente oxidante, que sirve a veces como agente oxidante principal, mientras que el permanganato actúa sobre todo
 20 como función de indicador.

- Frecuentemente, por ejemplo en aplicaciones de permanganato como único agente oxidante, es decir, a altas concentraciones del indicador, es difícil sin embargo reconocer en función del cambio de color si se encuentran aún restos oxidables en la instalación, por lo que frecuentemente se consume mucha más
 25 solución de limpieza que la necesaria.

- Para resolver este problema se propuso por ejemplo en el documento DE 10 2006 060 204 A1 un procedimiento de limpieza que comprende un reciclado del agente indicador para la reutilización como agente oxidante. Como agentes de limpieza e indicadores preferidos se citan aquellos que se dan a conocer en las
 30 aplicaciones de la parte solicitante citadas anteriormente. En formas de realización preferidas el documento DE 10 2006 060 204 A1 prevé medir un cambio de color de la composición de limpieza tras la salida de la instalación y comparar con su valor de color antes de la entrada. En tanto los valores coincidan esencialmente, es decir, en el marco de un intervalo de tolerancia determinado, se puede considerar la instalación como suficientemente limpia. En caso contrario se deben repetir una o varias etapas de limpieza,
 35 lo que implica que se trate a este respecto de un procedimiento de limpieza discontinuo, que se interrumpe con el paso de solución indicadora por la instalación. Para la determinación de valores de color se puede usar por ejemplo una cámara digital, por ejemplo, un «Photo Eye» de la parte solicitante.

- La desventaja de un procedimiento de este tipo según el documento DE 10 2006 060 204 A1 consiste en que
 40 los valores que se van a comparar, es decir, el valor de color medido a la salida de la instalación que se va a limpiar y el valor de referencia del agente indicador antes de la entrada, se miden en distintas condiciones, como se indica más detalladamente más adelante, y no se pueden comparar directamente. La presente invención debe resolver este problema.

45 REVELACIÓN DE LA INVENCION

- Este objetivo lo consigue la invención proporcionando un procedimiento para la limpieza de una instalación, que comprende la conducción de una composición de limpieza que comprende al menos un agente oxidante para la oxidación de impurezas así como la conducción de una composición indicadora para la detección del
 50 estado de limpieza de la instalación mediante observación de un cambio de color de la composición indicadora, asignando los valores de color a una o varias posiciones, al menos tras su salida de la instalación, y se comparan con un valor teórico, en donde

- 55 a) se usa una composición de limpieza que contiene indicador de color, que sirve al mismo tiempo como composición indicadora; y

b) la composición se conduce en continuo por la instalación; y el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque:

- 60 c) los valores de color F de la composición tras la salida de la instalación se determinan en intervalos temporales fijos;

d) se calculan diferencias ΔF de valores de color obtenidos a partir de dos determinaciones consecutivas;

e) antes de la puesta en operación de la instalación limpia se determinan los valores de color hasta que se constata una diferencia ΔF de 0, tras lo cual el último valor de color medido se define como un valor inherente de instalación F_A y se especifica una desviación máxima tolerable de este valor como valor teórico ΔF_A para la limpieza; y

5

f) la limpieza de la instalación tras su operación se lleva a cabo hasta que la diferencia ΔF_R de dos valores de color consecutivos F_R es igual o menor de ΔF_A , lo que evidencia la limpieza de la instalación.

10 Según este procedimiento de la presente invención no sirve el valor de color base designado aquí como F_B de la composición de limpieza que sirve al mismo tiempo como composición indicadora antes de la entrada en la instalación que se va a limpiar como valor de referencia para la determinación de la limpieza de la instalación. Más bien se irriga según la presente invención, por decirlo así para la «calibración» del
 15 procedimiento, la instalación en primer lugar hasta la obtención de un valor de color constante con la composición. La constante del valor de color específico de la instalación denominado F_A indica que no están contenidas más impurezas oxidables en la instalación.

Por contra a las indicaciones del documento DE 10 2006 060 204 A1 este valor de color puede corresponder no obstante ni siquiera al valor base de la composición antes de la introducción en la instalación. Los
 20 inventores han constatado de forma ciertamente sorprendente que en aquellas instalaciones a las que la invención se refiere principalmente, es decir instalaciones de bebidas o de embotellado, se llega normalmente a una degradación no despreciable del permanganato durante el paso por la instalación.

Sin pretender unirse a una teoría determinada, los inventores asumen que esto se atribuye a una
 25 contaminación del agua usada para la preparación de la composición (de concentrados o soluciones madre) así como en ocasiones también del aire contenido en la instalación. Especialmente en el caso del permanganato de alta sensibilidad usado preferiblemente como indicador de color se tiene que observar este efecto: Con permanganato como indicador es posible detectar impurezas orgánicas en cantidades de < 0,5 mg por litro.

30

Adicionalmente los inventores han constatado que esta «autodegradación» es dependiente de la temperatura y además también depende fuertemente del tamaño de la instalación, es decir, de su superficie interior y del tiempo de residencia en la misma, así como naturalmente de la exactitud en la preparación de la
 35 composición.

35

Se ha evidenciado adicionalmente que la cascada descrita en las solicitudes previas de la parte solicitante citadas al comienzo de degradación de permanganato en manganesa, especialmente en interacción con un agente oxidante adicional como, por ejemplo, persulfato o hipoclorito, continua por si misma, en tanto toda vez entre en contacto también con cantidades ínfimas de impurezas orgánicas oxidables. En ausencia de
 40 (otras) impurezas la velocidad de reacción es claramente menor pero nunca nula.

40

De aquí se desprende que la diferencia entre F_B y F_A en la realidad nunca puede ser cero y adicionalmente también fluctúa más o menos fuertemente en función de varios parámetros. La influencia de la «autodegradación» del indicador dentro de la instalación se elimina ahora completamente mediante la
 45 presente invención, como se describió anteriormente.

45

Para eliminar también otras de las influencias descritas anteriormente el procedimiento de la presente invención comprende preferiblemente que el valor inherente de instalación F_A en la etapa c) se determine varias veces

50

- a distintas temperaturas de la composición y/o

- con distintas concentraciones del indicador y/o

55

- en distintos días

y se determine un valor medio, que se asume como valor inherente de instalación F_A , a partir del cual se calcula el valor teórico ΔF_A .

60

De este modo puede determinarse varias veces por ejemplo antes de la puesta en funcionamiento de la instalación tras una limpieza básicamente constatable el valor para F_A con uso de distintas temperaturas del agua, como se encuentran dentro de la variación natural durante la estación correspondiente o en el calendario anual, para determinar de este modo la influencia de la temperatura. O bien se pueden determinar inexactitudes en la mezcla de concentrados obtenidos normalmente en el mercado para la composición de
 65 limpieza, variando las masas por ejemplo en saltos del 1% en torno a $\pm 5\%$ en peso y determinando los

valores de color respectivos y se utilizan para el cálculo del valor medio. Mediante la realización de las medidas en distintos días, preferiblemente a periodos de varios días o semanas, pueden contemplarse por ejemplo también influencias de la pureza del agua y del aire del ambiente en el valor medio.

- 5 Para evitar marcha sin carga de la instalación entre las determinaciones múltiples se llevan a cabo estas preferiblemente respectivamente en el transcurso de los procesos de limpieza tras operación intermedia de la instalación. A modo de ejemplo puede medirse en la práctica en cada limpieza rutinaria de la instalación, que se realiza por ejemplo 1 x por semana, al menos durante el primer mes de operación de la instalación el valor de color de la composición que sale hasta ser constante, de modo que se obtiene a lo largo del tiempo un
10 valor medio cada vez más exacto para F_A , en el que se tienen en cuenta variaciones o influencias de la temperatura, aire y concentración.

- 15 En formas de realización preferidas del procedimiento según la invención puede determinarse adicionalmente en la etapa c) en cada una de las determinaciones múltiples del valor inherente de instalación F_A bajo las mismas condiciones de temperatura o concentración también respectivamente un valor de color base F_B de la composición sin paso por la instalación, que se correlaciona con el valor obtenido para F_A respectivo, con el fin de obtener una correlación general cada vez más exacta entre F_B y F_A con el paso del tiempo de forma iterativa.

- 20 Este valor para F_B no sirve sin embargo, como en el estado de la técnica, como punto de referencia para la constatación del valor teórico, sino que representa solamente una alternativa o preferiblemente también un complemento a las determinaciones múltiples anteriormente descritas. En lugar de obtener el valor medio para F_A cada vez más exacto en el transcurso del tiempo, considerando influencias de temperatura y otras, puede realizarse *ad hoc* según esta forma de realización preferida de la invención «el promedio» de estas
25 influencias. Tras realización de las etapas a) a e) de forma múltiple, particularmente repetidas veces, y la obtención resultante de esto de una correlación factible entre F_B y F_A necesita para una determinada instalación en la etapa c) determinar solo el valor de color base F_B , mientras que el valor inherente de instalación F_A se puede calcular a partir de la correlación entre F_B y F_A . Esto simplifica y acelera por tanto el procedimiento de la invención claramente y procura simultáneamente una gran exactitud en la determinación
30 de la limpieza.

- El valor teórico ΔF_A , que se determina en base al valor inherente de instalación F_A determinado en primer lugar en la «calibración» de la instalación y sirve como referencia para la medida durante los procesos de limpieza siguientes, no se encuentra especialmente limitado y puede variar en función de varios factores. A
35 tal fin se consideran sobre todo la finalidad de la instalación propiamente, por ejemplo, si esta sirve para bebidas u otros alimentos o bien no es para alimentos, la frecuencia de limpieza, los costes necesarios para la consecución de un grado de limpieza determinado y el coste de tiempo necesario para ello, pero también la fiabilidad del valor inherente de instalación F_A . Por último depende sobre todo de si el valor se basa en determinaciones múltiples, en caso afirmativo, de su cantidad y de qué influencias se consideraron a este respecto en el valor medio (por ejemplo, temperatura, calidad del agua, etc.).
40

- A modo de ejemplo la última diferencia ΔF puede preestablecerse mayor de cero antes de alcanzar la constante de valores como valor teórico ΔF_A , o también una desviación porcentual determinada del valor inherente de instalación F_A , por ejemplo 95% del mismo o similar. Debido a que el procedimiento según la
45 invención provoca sobre todo un ahorro de composición de limpieza, puede preestablecerse como valor teórico a veces una desviación relativamente grande de F_A en la medida que esto sea posible, por ejemplo, sin perjudicar los requisitos de higiene pertinentes.

- 50 Para la determinación de valores de color se usa según la presente invención preferiblemente una cámara digital y para el cálculo de valores de diferencia ΔF un software comparativo de color, por ejemplo, un software que sea capaz de transformar los colores registrados por la cámara en valores RGB (en tanto no registre directamente valores RGB) y comparar estos valores RGB, por ejemplo mediante un procedimiento de sustracción de vector, representando la magnitud del vector de diferencia la diferencia ΔF respectiva.

- 55 La composición de limpieza que contiene indicador de color comprende en formas de realización preferidas permanganato como indicador de color así como al menos un agente oxidante adicional, cuyo potencial de oxidación se encuentra por encima del de permanganato, como se describió al comienzo, con especial preferencia peroxodisulfato, hipoclorito o una mezcla de estos, v.a. debido a la elevada sensibilidad y fuerte efecto de oxidación de tales sistemas. Pero se pueden usar también otros indicadores a parte de
60 permanganato o combinaciones con agente(s) oxidante(s), por ejemplo, yoduro de potasio, dicromato o diclorofenolindofenol en combinación con peróxido de hidrógeno o ferroína para persulfato.

- Además debe mencionarse que en este documento con el término «valor de color» no se entiende necesariamente un valor RGB. El principio de la invención funciona con datos físicos completos, permitiendo
65 las conclusiones en relación a la concentración de especies de iones de manganeso en la composición de

limpieza que sale de la instalación - y por tanto con posterioridad la cantidad de impurezas oxidadas en el paso en cuestión por la instalación-. A estos pertenecen por ejemplo también valores de extinción medidos fotométricamente, el índice de refracción o también el valor del pH de la composición de limpieza que sale de la instalación.

5

Además debe constatararse de forma expresa que el principio de la invención no se basa solo en valores de diferencia, sino también en otras relaciones entre dos mediciones de valor de color consecutivas temporalmente. En lugar de diferencias pueden formarse por ejemplo también cocientes de ambos valores de medida obtenidos en último lugar, en tal caso la constante de la composición de limpieza no se presenta en un valor de diferencia de 0, sino en un cociente de 1. El valor teórico puede ser sin embargo también en este caso una desviación porcentual del mismo, por ejemplo, un valor de 0,95 o de 1,05 - dependiendo de si el valor de color en la proximidad del valor inherente de instalación constante F_A aumenta o se disminuye. Véase a tal fin también las realizaciones en los ejemplos posteriores, de forma particular en relación con las Fig. 5 y 6.

15

Las formas de realización alternativas aclaradas anteriormente se deben observar en cualquier caso como equivalentes y deben encontrarse igualmente en el ámbito de protección de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

20

A continuación se describen más detalladamente formas de realización de la presente invención en función de ejemplos con referencia a los seis dibujos adjuntos. Las Fig. 1 a 4 son representaciones esquemáticas de tres formas de realización distintas del procedimiento de la invención, y las Fig. 5 y 6 son representaciones gráficas de valores de color medidos en un ejemplo de realización del procedimiento según la invención.

25

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En la Fig. 1 se representa una forma de realización más simple del procedimiento según la invención. Desde un recipiente de almacenamiento 1 para la composición de limpieza se conduce esta de forma continua por una instalación 2 que se va a limpiar, después de lo cual pasa un sensor 3 en el que se determinan valores de color en intervalos regulares y sus diferencias. La duración del intervalo temporal depende a este respecto del tamaño de la instalación y del periodo de residencia de la composición en la instalación relacionado con este - desde la entrada hasta la salida-. En una instalación de embotellado de bebidas de tamaño medio el tiempo de residencia puede alcanzar por ejemplo en torno a 15 min, en tal caso la determinación del valor de color puede realizarse por ejemplo cada 2 min o cada 5 min.

35

De estos valores medidos F_i para el valor de color se forman diferencias ΔF_i continuas entre valores medidos consecutivamente, y se lleva a cabo entretanto (al menos) la medida, hasta que se mida una diferencia nula, es decir el valor de medida real corresponde al último medido y de este modo se alcanza un valor de color constante. Esto indica la limpieza de la instalación y se define como valor inherente de instalación F_A , que representa aquel valor que se puede conseguir con una composición de limpieza definida en las condiciones dadas (temperatura, proporción de aire).

40

En base a este valor guía se define una desviación ΔF_A máxima permitida, que se puede conseguir en la próxima limpieza de la instalación tras su operación, para poder considerar la instalación como suficientemente limpia. Como se citó anteriormente la magnitud de este valor teórico depende de diversas consideraciones y circunstancias. A modo de ejemplo se puede utilizar la última diferencia medida > 0 como valor teórico ΔF_A . Esto significaría que de acuerdo con el procedimiento según la invención el lavado de la instalación podría finalizar algunos minutos antes, lo que ahorra costes de material (de composición de limpieza), energía y tiempo.

50

Sin embargo preferiblemente, en caso de que los requisitos de limpieza lo permitan, se compromete una mayor diferencia como ΔF_A , para aumentar el potencial de ahorro, por ejemplo una diferencia entre F_A y ese valor, que se midiese antes del último ciclo completo de la instalación, es decir, por ejemplo en los 15 min antes de alcanzar el valor medido con diferencia nula, o, como ya se citó, una desviación porcentual de F_A .

55

Para aumentar la fiabilidad del valor inherente de instalación F_A , preferiblemente se determina este varias veces: Se procede varias veces en el mismo día, por ejemplo, con distintas temperaturas del agua usada para la preparación de la composición de limpieza y/o concentraciones ligeramente variantes de la composición de limpieza, o también en distintos días, para involucrar además de los parámetros citados también las influencias del aire del ambiente.

60

De forma particular se determina en primer lugar el valor de F_A en un determinado periodo de tiempo en cada limpieza de la instalación. De este modo se obtiene para F_A un valor promedio, en el que se han considerado varias variables, de modo que puede ser cada vez más seguro llegar a limpiar diariamente de forma

65

adecuada la instalación con interrupción del proceso de limpieza tras medida de una diferencia de valor de color $< \Delta F_A$.

5 La duración de este «periodo de tiempo determinado» depende naturalmente de la frecuencia de la limpieza y de otras circunstancias diversas. Con una limpieza que tiene lugar semanalmente puede determinarse por ejemplo durante varios meses o también durante un año completo el valor de F_A respectivo, para obtener un valor medio representativo.

10 De este modo según la presente invención se considera la autodegradación de la composición de limpieza en la instalación con la valoración de la limpieza de la instalación, lo que nunca se había logrado con el estado de la técnica.

15 La Fig. 2 muestra una de realización preferida del procedimiento de la Fig. 1 en la que está provista en paralelo a la conducción por la instalación 2 un conducto de derivación B, por el que se puede conducir la composición de limpieza - mediante operación de la válvula de tres vías indicada en el dibujo con las referencias 4 y 4', sin que atravesase en primer lugar la instalación.

20 Una disposición de este tipo hace posible la determinación de un denominado valor de color base F_B , similar al del documento DE 10 2006 060 204 A1. Sin embargo F_B se mide según la presente invención a diferencia del estado de la técnica no por un único sensor antes de la entrada en la instalación, sino por este mismo, por el sensor 3 conectado a la instalación como en el transcurso de la limpieza propiamente. Y adicionalmente en el procedimiento de la invención F_B no sirve como valor teórico en la limpieza, sino que solamente para la determinación más exacta del valor inherente de la instalación F_A o de la diferencia ΔF_A basada en el mismo.

25 Mediante la medida del valor de color base F_B antes del comienzo de cada proceso de limpieza pueden tenerse en cuenta desviaciones diarias como temperatura del agua, concentración, pureza del agua y del aire. Esto último de forma particular de modo que en una forma de realización según la Fig. 2 la composición de limpieza entra en contacto en el paso por el conducto de derivación B durante un tiempo determinado tanto con el aire del ambiente como también con el sistema de conducción, lo que da como resultado un valor de comparación considerablemente más fiable que en la medida de F_B antes de la entrada en la instalación- o casi completamente independiente de la instalación, como se da a conocer en el documento DE 10 2006 060 204 A1.

35 El valor de color base F_B así medido se puede comparar luego con F_A , preferiblemente con un valor medido respectivamente el mismo día para F_A , para obtener de este modo con el tiempo una correlación cada vez más exacta entre F_B y F_A , que puede ser por ejemplo una fórmula de cálculo definida o una curva de calibración derivada de la misma. Tras determinación con suficiente frecuencia de ambos valores, por ejemplo semanalmente durante un año completo, se puede evaluar a continuación a partir de un valor medido para F_B a partir de la correlación obtenida con mayor precisión un valor pertinente para F_A , sin tener que determinar este propiamente. Y concretamente un valor para F_A en el que ya se consideren las desviaciones diarias (véase anteriormente).

45 En la Fig. 3 se representa esquemáticamente una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, en la que al contrario que para la forma de realización de las Fig. 1 y 2 la composición que sale de la instalación no se purga en su totalidad (y en ocasiones se desecha), sino que a menos parcialmente se recicla y se mezcla con composición de limpieza fresca. Con 4 se indica a su vez una válvula de tres vías, mediante la cual se puede regular la relación entre composición de limpieza reciclada y desechada.

50 En la Fig. 4 se representa una variante similar a la de la Fig. 2 con derivación, en la que adicionalmente a la disposición de la Fig. 3 en un circuito de derivación B entre las válvulas 4 y 4' se puede medir el valor de color base F_B de la composición de limpieza en el sensor 3 y a su vez se pueden relacionar con el valor inherente de instalación F_A . Tras determinación del valor de color base F_B se retira la derivación B, de modo que la composición de limpieza se conduce como se representa en la Fig. 3. Mediante la válvula 4'' se puede regular nuevamente la relación entre composición de limpieza reciclada y a desechar.

55 Opcionalmente - y por tanto representado en paréntesis - puede estar previsto en esta disposición de la Fig. 4 un sensor 3' adicional, que mide de forma similar al documento DE 10 2006 060 204 A1 un valor de color base F_B antes de la entrada en la instalación. Este valor se puede usar igualmente en correlación bien con F_A o F_B o con ambos, para aumentar aún más la exactitud de la calibración. El procedimiento de la invención funciona sin embargo también mejor sin este segundo sensor.

60 En las Fig. 5 y 6 se muestran finalmente curvas que se obtuvieron mediante la representación de valores medidos en una realización del procedimiento y disposición de medida como la representada en la Fig. 1. Concretamente se midió con un fotómetro la extinción de una composición de limpieza comercializada por la parte solicitante (TM Desana) a la salida de la instalación 2 cada 12 segundos, y a dos temperaturas distintas,

a saber a temperatura ambiente, es decir aproximadamente 20° C y a 40° C y a distintas longitudes de onda de detección. A la instalación se incorporó en estos ejemplos una impureza orgánica artificial, en concreto con microesferas impregnadas con extracto de malta, después de esto la instalación se limpió con la composición de limpieza y se observó como cambiaba a este respecto la composición a la salida de la instalación con el tiempo.

La Fig. 5 muestra los resultados de las medidas a ambas temperaturas así como a longitudes de onda de 535 nm, es decir, el cambio de la coloración violeta basada en permanganato, que representa una medida de la presencia de manganeso (VII) en la composición. A ambas temperaturas se constató una evolución similar: Tras adición de la impureza cayó el contenido en manganeso (VII) desde el valor inherente de instalación F_A registrado como punto de partida, que se encontraba en este caso en una extinción de aproximadamente 0,1, abruptamente hasta un mínimo, pero aumentó rápidamente - debido a las pequeñas dimensiones de la instalación de ensayo ya tras algunos segundos- de nuevo y se aproximó luego lentamente de nuevo al valor de partida F_A .

A temperatura ambiente (puntos de medición a cuadrados) la composición de limpieza alcanzó ya tras aproximadamente 1 min de nuevo en torno al 95% del valor de partida, es decir de F_A , y se aproximaba a este de modo casi asintótico. A 40° C (puntos de medida cuadráticos) fue este el caso tras aproximadamente 4 min.

Esto se debe en parte a que a elevada temperatura los restos de microesferas contaminadas, que se quedan rezagadas e posiciones menos accesibles de la instalación (por ejemplo partes posteriores, ramificaciones), reaccionan más fuertemente con manganeso (VII) que a baja temperatura, pero también a que la «autodegradación» a alta temperatura sucede en mayor medida, es decir, lo antes mencionado, tras contacto también con cantidades menores de impurezas orgánicas oxidables por cascada de autodegradación da manganesa.

Para ambas series de medidas en la Fig. 5 se incluye un valor de diferencia ΔF , es decir ΔF_{RT} o $\Delta F_{40^\circ C}$, que corresponde respectivamente aproximadamente a 5% de la extinción original, es decir de F_A , y puede utilizarse como valor teórico ΔF_A para la instalación aquí usada. En la práctica ciertamente i) las impurezas que quedan en las posiciones más difícilmente accesibles constituidas por componentes de un procedimiento realizado en la instalación a funcionamiento normal, que como tales podrían no alterar el procedimiento propiamente en gran extensión (al menos en tanto no se trate de alimentos perecederos), especialmente, ii) estas impurezas residuales por lo general están contenidas solo en cantidades extraordinariamente pequeñas, pero suficientes para provocar la autodegradación del permanganato.

La instalación mostrada aquí a modo de ejemplo continuaría con la limpieza hasta que se alcanzase de nuevo realmente F_A , durando en cualquier caso una hora y sería por tanto altamente antieconómica. Mediante el procedimiento de la presente invención es posible sin embargo estimar muy exactamente y de forma oportuna cuánto debería durar la limpieza de la instalación.

Se debe señalar nuevamente que el valor inherente de instalación F_A representado aquí como punto de partida no corresponde en la práctica a cada valor de extinción, que se obtuvo con la composición de limpieza antes de pasar por la instalación. Debido a la autodegradación del indicador esto incluso queda excluido, es decir, es inevitable que estos dos valores discrepen uno del otro.

En la Fig. 6 se representan de nuevo los valores del ensayo a 40° C. Adicionalmente se representan no obstante también valores de extinción medidos simultáneamente a 435 nm, que reflejan el cambio en el tiempo de cantidades de especies de manganeso (VI) de color verde. Se reconoce claramente que las dos tendencias son -lógicamente- opuestas: con adición de suciedad baja de forma abrupta la cantidad de manganeso (VII) y aumenta la de manganeso (VI), en el transcurso del proceso de limpieza se aproximan ambos a las cantidades de partida. Para ambos se ilustran valores de ΔF correspondientes, es decir, $\Delta F_{Mn(VII)}$ y $\Delta F_{Mn(VI)}$, pudiendo servir ambos como valor teórico ΔF_A en la limpieza.

A este respecto se puede reconocer fácilmente que ΔF_A según cada tipo del valor de color medido puede presentar un valor positivo o negativo. Es decisivo por tanto finalmente la magnitud de esta diferencia, es decir, la dimensión del cambio de valor de color y por tanto de la concentración de la composición de limpieza pero no el sentido.

La invención proporciona por tanto públicamente un nuevo procedimiento, mediante el cual instalaciones como, por ejemplo, instalaciones de bebidas o embotelladoras, se pueden limpiar de forma claramente más económica que según el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la limpieza de una instalación, que comprende la conducción de una composición de limpieza que comprende al menos un agente oxidante para la oxidación de impurezas así como la
 5 conducción de una composición indicadora para la detección del estado de limpieza de la instalación mediante observación de un cambio de color de la composición indicadora, asignando a estos valores de color a una o varias posiciones, al menos tras su salida de la instalación, y se compara con un valor teórico, en donde
- 10 a) se usa una composición de limpieza que contiene indicador de color, que sirve al mismo tiempo como composición indicadora; y
- b) la composición se conduce en continuo por la instalación;
- 15 **caracterizado por que**
- c) los valores de color F de la composición tras la salida de la instalación se determinan en intervalos temporales fijos;
- 20 d) se calculan diferencias ΔF de valores de color obtenidos a partir de dos determinaciones consecutivas;
- e) antes de la puesta en operación de la instalación limpia se determinan los valores de color hasta que se determina una diferencia ΔF de 0, después el último valor de color medido se define como un valor inherente de instalación F_A y se especifica una desviación máxima tolerable de este valor como valor teórico ΔF_A para la limpieza; y
- 25 f) la limpieza de la instalación tras su operación se lleva a cabo hasta que la diferencia ΔF_R de dos valores de color consecutivos ΔR es igual o menor de ΔF_A , lo que evidencia la limpieza de la
- 30 instalación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por** que se determina varias veces el valor inherente de instalación F_A en la etapa c)
- 35 - a distintas temperaturas de la composición y/o
- con distintas concentraciones del indicador y/o
- 40 - en distintos días
- y porque se determina un valor medio, que se asume como valor inherente de instalación F_A , a partir del cual se calcula el valor teórico ΔF_A .
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por** que se llevan a cabo las determinaciones múltiples de F_A respectivamente en el curso del proceso de limpieza tras operaciones intermedias de la
 45 instalación.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizado por** que en la etapa c) durante cada una de las determinaciones múltiples del valor inherente de instalación F_A bajo las mismas condiciones de temperatura o
 50 concentración también se determina respectivamente un valor de color base F_B de la composición sin paso por la instalación que se va a limpiar, que se correlaciona con el valor obtenido para F_A con el fin de obtener una correlación general entre F_B y F_A .
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por** que tras realización repetida de las etapas a) a
 55 e) en la etapa c) solo se determina el valor de color base F_B y se calcula el valor inherente de instalación F_A a partir de la correlación entre F_B y F_A .
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por** que para la determinación de los valores de color se usa una cámara digital y para el cálculo de los valores de diferencia ΔF un software de
 60 comparación de color.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por** que la composición de limpieza que contiene indicador de color comprende permanganato como indicador de color así como al menos un agente oxidante adicional, cuyo potencial de oxidación se encuentra por encima del de permanganato.
- 65

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por** que como agente oxidante adicional se usa peroxodisulfato, hipoclorito o una mezcla de estos.

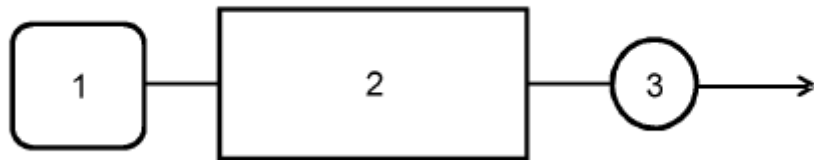


Figura 1

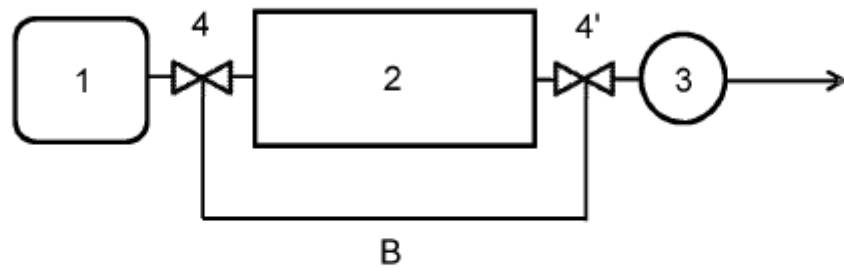


Figura 2

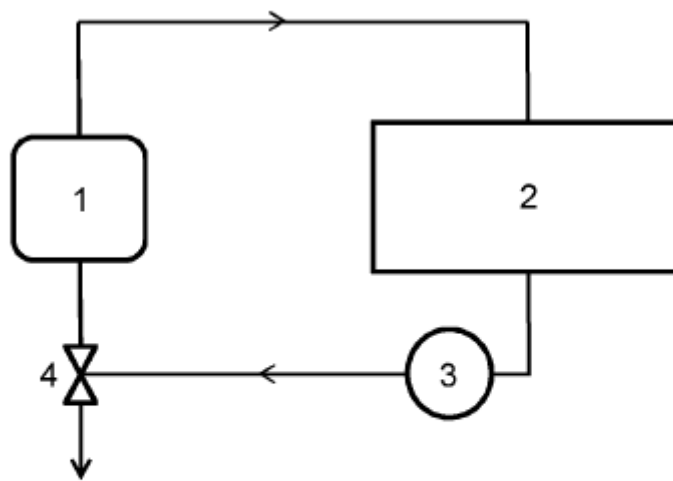


Figura 3

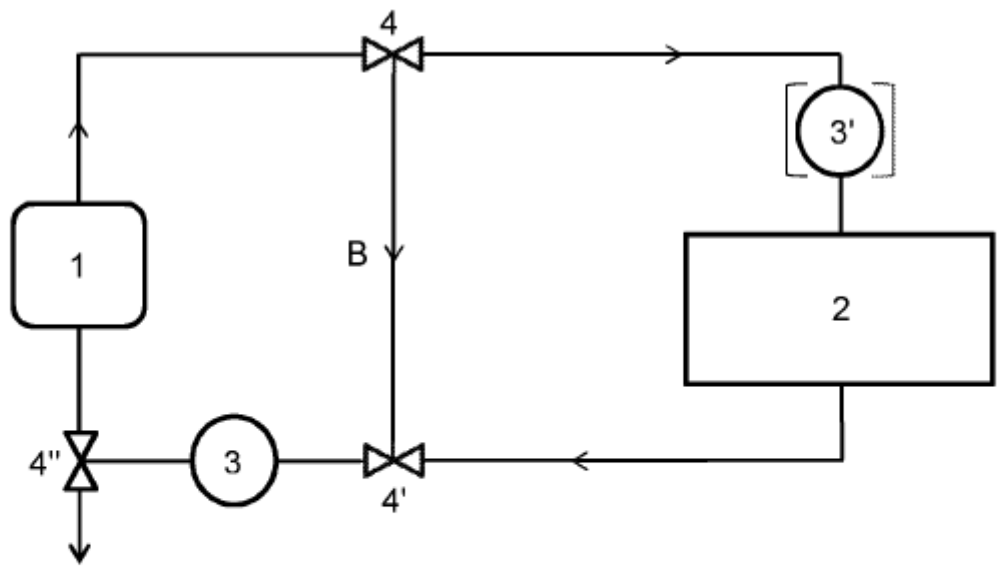


Figura 4

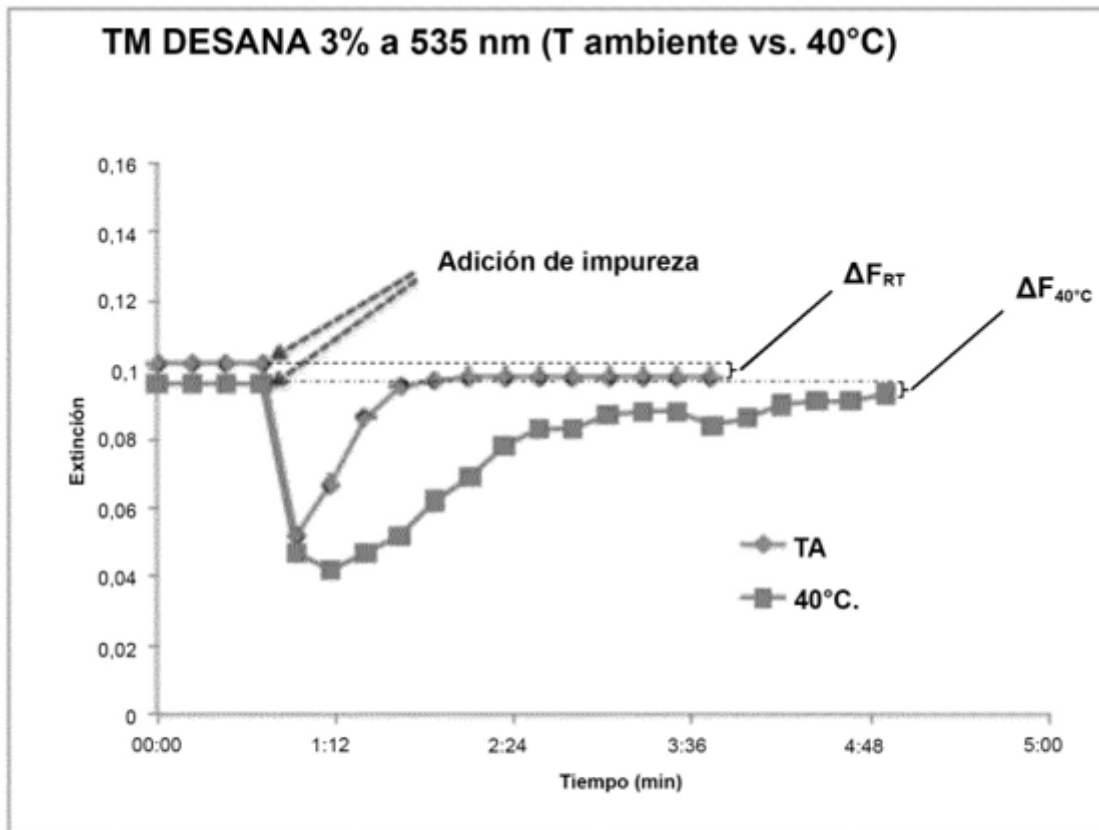


Figura 5

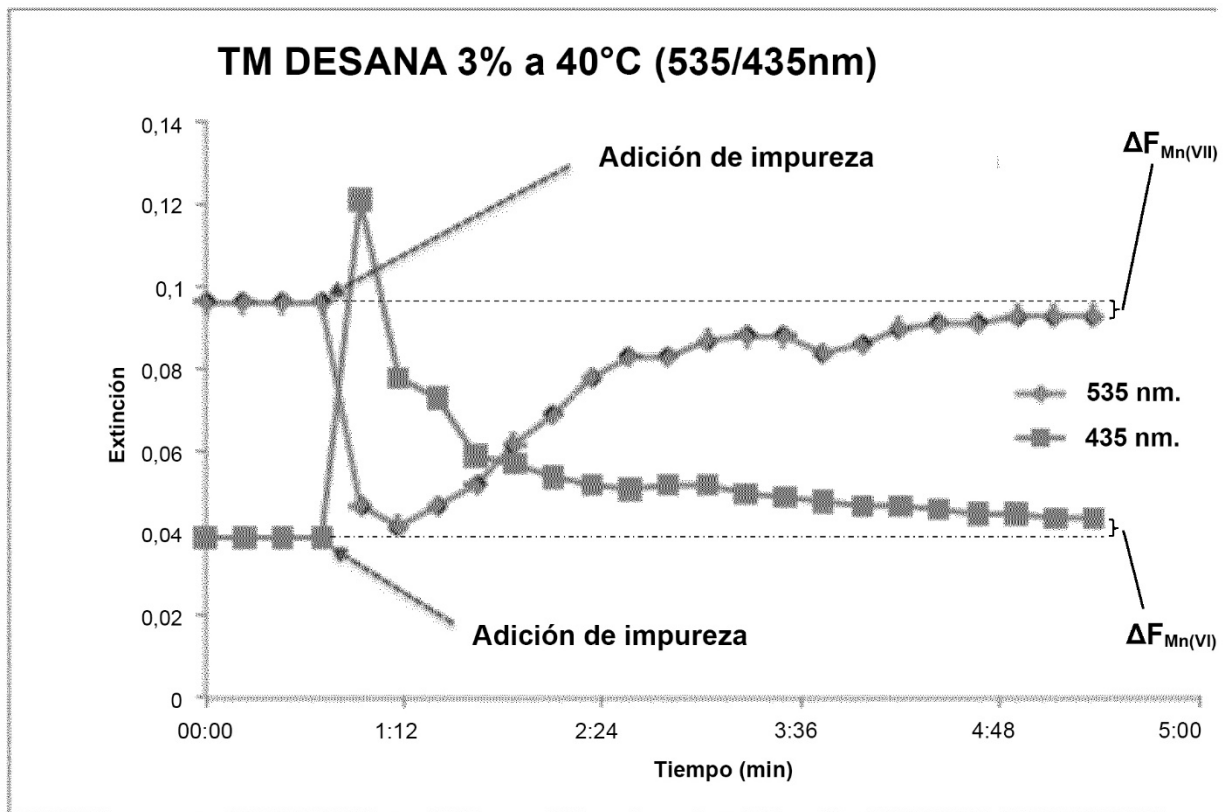


Figura 6