(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 733 501**

(51) Int. Cl.:

C02F 5/08	(2006.01)
C11D 3/00	(2006.01)
C11D 3/06	(2006.01)
C11D 3/08	(2006.01)
C11D 3/36	(2006.01)
C11D 3/37	(2006.01)
C11D 7/14	(2006.01)
C11D 7/36	(2006.01)
C23F 11/08	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2009** **E 09167186 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 2157058**

(54) Título: **Producto de limpieza, en particular para limpiadores de alta presión de agua caliente**

(30) Prioridad:

12.08.2008 DE 102008039411

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2019

(73) Titular/es:

ALFRED KÄRCHER SE & CO. KG (100.0%)
Alfred-Kärcher-Strasse 28-40
71364 Winnenden, DE

(72) Inventor/es:

HOLZWARTH, WOLFGANG;
KLEIN, WALTER;
WEITZDÖRFER, JÜRGEN y
RITSCHER, FRANK

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 733 501 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

Producto de limpieza, en particular para limpiadores de alta presión de agua caliente

La invención se refiere a un producto de limpieza, en particular para limpiadores de alta presión de agua caliente, que se recomienda para dosificar en el agua suministrada al limpiador de alta presión con el fin de evitar depósitos de cal durante el funcionamiento con agua caliente.

Tales productos se utilizan de manera versátil y exitosa, por ejemplo, en forma del producto de limpieza Systempflege Advance 1 RM 110 ASF de la empresa Kärcher.

Tales productos de limpieza se comercializan habitualmente como concentrados, que se dosifican en pequeñas cantidades al agua suministrada al limpiador de alta presión de agua caliente. Los principios activos típicos en tales productos de limpieza se llaman aglutinantes de cal o *trashholder*, por ejemplo, compuestos orgánicos de ácido fosfónico a los que se añade soda cáustica para ajustar el valor de pH del concentrado a aproximadamente neutro.

Otros componentes típicos del producto de limpieza son conservantes y otros aditivos, por ejemplo, colorantes. El resto del producto de limpieza es agua.

Además de evitar la calcificación de las partes que conducen agua en el limpiador de alta presión de agua caliente, siempre que se use agua de dureza de aproximadamente 10 °dH o superior, se consigue una buena protección contra la corrosión, que se debe, en particular, al hecho de que en el revestimiento de los serpentines de calefacción, que se elaboran típicamente de acero, se separa una capa delgada de cal como capa protectora contra la corrosión.

Resulta problemática la utilización de los denominados productos de limpieza cuando el agua que va a procesarse presenta una dureza muy baja (agua blanda), en el cual la formación de la capa delgada de cal como capa protectora sobre el revestimiento de los serpentines de calefacción es insuficiente o prácticamente no tiene lugar y estos se corroen.

El agua blanda que permanece en los aparatos incluso durante un tiempo relativamente corto se tiñe de negro a causa de los productos de corrosión, de manera que, en este caso, se habla de aguas negras.

Por el documento US 6.539.954 B1 se conoce un agente para lavavajillas de líquido a pastoso, el cual, además de los detergentes convencionales, comprende un fitosilicato cristalino.

El documento EP 2 090 645 A1 se refiere a agentes para la limpieza de superficies, que comprenden como constituyente principal un sistema binario en forma de un agente tensioactivo y un constituyente secundario de un fosfonato de azúcar.

El objetivo de la presente invención es indicar un producto de limpieza que pueda dosificarse en particular en limpiadores de alta presión de agua caliente y sea apropiado tanto para agua con una dureza del agua alta como muy baja, y evite en este último caso el problema de la formación de aguas negras.

De acuerdo con la invención, este objetivo se resuelve por un producto de limpieza de la reivindicación 1.

Sorprendentemente, esto se consigue por la adición de un silicato alcalino así como de un fosfato alcalino al componente aglutinante de cal (*trashholder*) en forma de compuestos orgánicos de ácido fosfónico así como ácidos poliacrílicos y copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico así como sus derivados.

La alcalinidad del silicato alcalino es suficiente para llevar los compuestos de ácido fosfónico inicialmente ácidos, así como también el ácido poliacrílico y los copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico, a un pH neutro.

Mientras que, en el caso de los productos de limpieza convencionales, el agua blanda, por ejemplo, en contacto con aceros de baja aleación de tipo ST37.8, en un tiempo relativamente corto, por ejemplo, en el plazo de una hora a temperatura ambiente, ya muestra una coloración negra, los productos de limpieza de acuerdo con la invención son capaces, incluso en el caso de agua extremadamente blanda, de evitar la formación de aguas negras incluso durante una semana de contacto a temperatura ambiente del agua mezclada con el producto de limpieza.

El ácido poliacrílico y sus derivados, así como los copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico así como sus derivados, pueden emplearse en particular cuando el producto de limpieza debe presentar un bajo contenido de fósforo, mientras que en otros casos, en los que esto no tiene mayor importancia, resulta preferente el uso de compuestos orgánicos de ácido fosfónico.

En primer lugar, sería concebible resolver el problema del agua negra con la elección de otro tipo de acero, en particular acero inoxidable, al envolver los elementos de calefacción, como es el caso en lavavajillas.

No obstante, en este sentido, hay que considerar dos problemas. Uno es que el costo de los serpentines de calefacción de acero inoxidable es significativamente más alto que el de los aceros normales, por ejemplo, los aceros de baja aleación de tipo ST37.8. Aparte de eso, y esto es considerablemente importante en particular en el caso de los

limpiadores de alta presión de agua caliente, la transferencia de calor es considerablemente mejor en el caso de los aceros de baja aleación del tipo anteriormente mencionado que en el caso de los aceros inoxidables, de manera que, en última instancia, a pesar del problema del agua negra, se recurre preferentemente a aceros de baja aleación del tipo anteriormente mencionado.

A diferencia de los lavavajillas, en los cuales el agua permanece en la máquina para el proceso de enjuague, en el caso del limpiador de alta presión de agua caliente el agua se calienta durante el paso y solo tiene un tiempo de permanencia muy corto en el aparato. Por este motivo, para conseguir temperaturas del agua suficientemente altas, es muy importante una transferencia eficiente de la potencia térmica de los serpentines de calefacción al agua que pasa.

Preferentemente, en el caso del producto de limpieza de acuerdo con la invención, el valor de pH está ajustado a un valor de aproximadamente 7 o más, lo cual evita que un recubrimiento de protección contra la cal formado una vez sobre el acero del revestimiento de los serpentines de calefacción pueda disolverse nuevamente.

Un porcentaje preferente del silicato alcalino en el producto de limpieza asciende aproximadamente del 5 al 15 % en peso, estando referidas las indicaciones en peso a la sustancia pura del silicato alcalino. Sin embargo, frecuentemente eso se procesa durante la preparación de productos de limpieza como solución, por ejemplo, como solución al 45 %.

Más preferentemente, los porcentajes del silicato alcalino están en el intervalo del 7 al 15 % en peso.

Los silicatos alcalinos se utilizan preferentemente en forma de silicatos alcalinos de sodio y/o de potasio.

Tanto para los compuestos orgánicos de ácido fosfónico así como para el ácido poliacrílico y sus derivados o copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico y sus derivados, resultan preferentes intervalos del 4 al 15 % en peso como porcentajes en el producto de limpieza.

Además, resultan preferentes sus porcentajes en el intervalo del 8 al 15 % en peso.

En el caso de los productos de limpieza preferentes, el fosfato alcalino comprende un polifosfato.

El porcentaje del fosfato alcalino asciende de manera preferente a aproximadamente del 4 al 15 % en peso.

Más preferentemente, el porcentaje de fosfato alcalino en el producto de limpieza es de aproximadamente el 8 al 15 % en peso.

En el caso de los productos de limpieza preferentes, el fosfato alcalino comprende un fosfato de sodio y/o de potasio.

El compuesto orgánico de ácido fosfónico se selecciona preferentemente de ácido hidroxietilamino-di(metilenfosfónico), que se ofrece con la denominación Hempa por la empresa Connect Chemicals GmbH, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácidos aminofosfónicos, por ejemplo, ácido aminotrismetilenfosfónico, y ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) o mezclas de estos ácidos fosfónicos.

Como componentes adicionales también pueden estar contenidas pequeñas cantidades de ácidos minerales en el producto de limpieza, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido fosfónico.

Los compuestos poliacrílicos adecuados están disponibles con la denominación Socalan CP10S de la empresa BASF AG.

Los copolímeros adecuados de ácido maleico y ácido acrílico están disponibles con el nombre de Socalan CP12S de la empresa BASF AG.

Tanto los compuestos poliacrílicos como los copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico tienden ligeramente a la formación de precipitados, por lo que no son igualmente adecuados para todas las aplicaciones. Una tendencia a la formación espuma limita asimismo el uso para algunas aplicaciones.

Evidentemente, puede añadirse toda una serie de aditivos adicionales al producto de limpieza de acuerdo con la invención, los cuales otorgan otras propiedades al producto de limpieza o siguen mejorando las ya mencionadas.

En particular, resulta ventajoso si se agrega al producto de limpieza un porcentaje de un aceite lubricante así como un componente tensioactivo para emulsionar este aceite lubricante, puesto que entonces el producto de limpieza todavía puede cumplir simultáneamente el objetivo de mantener y proteger los sistemas de bombeo existentes en los limpiadores de alta presión de agua caliente así como las piezas de goma existentes en el flujo de agua.

Los aceites lubricantes adecuados pueden seleccionarse de aceites de parafina, aceites de silicona, aceites minerales y aceites naturales.

El componente tensioactivo comprenderá preferentemente uno o varios tensioactivos de baja espumación, para evitar una espumación excesiva del agua extraída del limpiador de alta presión.

El porcentaje de aceite lubricante en el producto de limpieza asciende de manera preferente a aproximadamente del 0,05 a 1 % en peso.

Dependiendo del porcentaje de aceite lubricante, se requieren tensioactivos para emulsionar el aceite lubricante. Preferentemente, los porcentajes de lubricante respecto a los porcentajes de componente tensioactivo en el producto de limpieza se encuentran en el intervalo de aproximadamente 1:8 a 1:12.

Para poder producir el producto de limpieza con muy altas concentraciones de sus componentes, al producto de limpieza se añade preferentemente un solubilizante.

Los solubilizantes adecuados son, por ejemplo, sulfonatos aromáticos, en particular sulfonato de cumeno, sulfonato de xileno y/o sulfonato de tolueno.

Los porcentajes en los cuales el solubilizante debería estar presente preferentemente en el producto de limpieza se encuentran en el intervalo de aproximadamente el 0,5 al 6 % en peso.

Otros porcentajes preferentes del solubilizante en el producto de limpieza se encuentran aproximadamente del 1 al 4 % en peso.

Otros porcentajes preferentes del solubilizante en el producto de limpieza se encuentran en el intervalo de aproximadamente el 2 al 4 % en peso.

Aparte de eso, la invención se refiere al uso del producto de limpieza de acuerdo con la invención descrito anteriormente como aditivo para el agua de un limpiador de alta presión de agua caliente.

El producto de limpieza se agrega al agua del limpiador de alta presión preferentemente como protección contra la calcificación y en particular se dosifica al agua suministrada durante el funcionamiento del limpiador de alta presión.

Otro uso prevé que el producto de limpieza se añada al agua del limpiador de alta presión como protección contra la corrosión y se dosifique en particular durante el funcionamiento del limpiador de alta presión.

Otro uso del producto de limpieza de acuerdo con la invención consiste en usar este como aditivo en circuitos de agua caliente, en particular de instalaciones de calefacción, incluso instalaciones de calefacción industriales. Además, se emplea en circuitos de refrigeración, en los que el agua puede calentarse asimismo parcialmente a altas temperaturas.

Una dosificación preferente del producto de limpieza en los usos anteriormente mencionados se encuentra en aproximadamente 3 ml o más por °dH y m^3 del agua usada. Más preferentemente, la dosificación se encuentra en el intervalo de aproximadamente 5 a 8 ml por °dH y m^3 del agua usada.

Evidentemente, a los productos de limpieza de acuerdo con la invención pueden estar agregados conservantes típicos, colorantes y similares como aditivos adicionales.

Estas y otras ventajas de la invención se explicarán con más detalle a continuación mediante los ejemplos.

Ejemplo comparativo 1

4,2 % en peso de Hempa (al 60 %)
4,5 % en peso de solución de sosa cáustica (al 50 %)
0,1 % en peso de conservante biocida (por ejemplo, Acticide FS de la empresa Thor)

resto agua desmineralizada; valor de pH = 7

Este producto de limpieza es apropiado para la dosificación a agua que debería extraerse mediante un limpiador de alta presión de agua caliente. Como dosificación se recomiendan aproximadamente 6 ml por °dH y m^3 de agua.

En el caso de calidades de agua con grados de dureza de aproximadamente 10 °dH o más, no se produce ningún problema de agua negra con este producto de limpieza. Es decir, en ensayos en los que un revestimiento de serpentines de calefacción de acero de baja aleación del tipo ST37.8 se mantiene en contacto con agua mezclada con el producto de limpieza en la dosificación mencionada anteriormente durante 48 horas a temperatura ambiente, no se observa ninguna formación de agua negra.

Si el ensayo se lleva a cabo en condiciones por lo demás idénticas con agua de la dureza de aproximadamente 5 °dH o menos, la formación de agua negra ocurre después de solo 1 h a temperatura ambiente.

Ejemplo 2

10,0 % en peso de Hempa (al 60 %)
11,0 % en peso de tripolifosfato de sodio
26,0 % en peso de silicato de potasio (al 45 %)
0,15 % en peso de conservante biocida (por ejemplo, Acticide FS de la empresa Thor)

resto agua desmineralizada; valor de pH = 12,3

Este producto de limpieza de acuerdo con la invención es comparable en su efecto de limpieza, es decir, protección contra la calcificación, al producto de limpieza del ejemplo comparativo 1.

No obstante, los ensayos de agua negra muestran la evitación de agua negra con agua blanda de una dureza de aproximadamente 5 °dH o menos en contacto con el tipo de acero ST37.8 durante 48 horas a temperatura ambiente.

Ejemplo comparativo 3

3,9 % en peso de Hempa (al 60 %)
2,2 % en peso de solución de sosa cáustica (al 50 %)
0,1 % en peso de conservante biocida
4,0 % en peso de sulfonato de cumeno de sodio (al 40 %)

resto agua desmineralizada; valor de pH = 7

Esta formulación muestra un efecto de agua negra como el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 4

A la formulación del ejemplo comparativo 3 se añaden aún

0,6 % en peso de ácido graso de *tall oil* (por ejemplo, oleína especial de la empresa Gustav Heess)
1,0% en peso de emulsionante para el ácido graso de *tall oil* (por ejemplo, Emulan HE50 de la empresa BASF AG)
valor de pH = 7

actuando el ácido graso de *tall oil* como lubricante de la bomba.

En comparación con las formulaciones de los ejemplos comparativos 1 y 3, no hay ninguna mejora con respecto a la formación de agua negra. La formulación resulta ser demasiado espumosa en conjunto.

Ejemplo 5

8,0 % en peso de Hempa (al 60 %)
9,0 % en peso de tripolifosfato de sodio
25,0 % en peso de silicato de potasio (al 45 %)
6,0 % en peso de sulfonato de cumeno de sodio (al 40 %)
0,2 % en peso de aceite de parafina, viscoso (por ejemplo, empresa Merck, n.º de artículo 107160)
1,8 % en peso de emulsionante (por ejemplo, Plurafac LF403 de la empresa BASF AG)

valor de pH = 12

Esta formulación proporciona los mismos excelentes resultados de ensayo de agua negra que la formulación del ejemplo 2, pero ofrece adicionalmente la función de lubricación de la bomba así como la limpieza de las piezas de goma del conjunto de aparatos del limpiador de alta presión de agua caliente. La formación de espuma permanece dentro de un intervalo aceptable.

En la preparación de las formulaciones anteriormente mencionadas, por regla general se predeterminan los porcentajes de agua desmineralizada, a esto se mezcla agitando el aglutinante de cal (por ejemplo, Hempa). Los grumos que se forman eventualmente se disuelven con la adición del solubilizante (sulfonato de cumeno de sodio). Los otros componentes pueden añadirse entonces en cualquier orden.

El agua usada en las formulaciones debería ser agua desmineralizada o agua destilada. El uso de agua únicamente ablandada tiene la desventaja de que la carga de sal puede ser demasiado alta por parte de la formulación, con la consecuencia de que el producto de limpieza parece turbio o muestra un enturbiamiento durante el almacenamiento prolongado. Esto tendría que contrarrestarse con mayores concentraciones de solubilizantes. Por regla general, porcentajes más altos de solubilizantes originan costes más altos que el uso de agua desmineralizada.

REIVINDICACIONES

1. Producto de limpieza, en particular para limpiadores de alta presión de agua caliente, comprendiendo el producto de limpieza:

del 2,5 al 20 % en peso de un silicato alcalino,
del 2 al 20 % en peso de un componente aglutinante de cal en forma de compuestos orgánicos de ácido fosfónico, dado el caso, mezclados con un componente adicional seleccionado de ácidos poliacrílicos y sus derivados y/o copolímeros del ácido maleico y ácido acrílico y sus derivados,
del 2 al 20 % en peso de un fosfato alcalino así como agua desmineralizada.

2. Producto de limpieza según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el valor de pH del producto de limpieza asciende a 7 o más.

3. Producto de limpieza según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el porcentaje del silicato alcalino asciende a del 5 al 15 % en peso, más preferentemente del 7 al 15 % en peso.

4. Producto de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el compuesto orgánico de ácido fosfónico está seleccionado de ácido hidroxietilamino-di(metilenfosfónico), ácido hexaetil-(1,1-difosfónico), ácidos aminofosfónicos y ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) o mezclas de estos ácidos fosfónicos.

5. Producto de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el porcentaje del componente aglutinante de cal asciende a del 4 al 15 % en peso, más preferentemente del 8 al 15 % en peso.

6. Producto de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el porcentaje del fosfato alcalino asciende a del 4 al 15 % en peso, más preferentemente del 8 al 15 % en peso.

7. Producto de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el producto de limpieza comprende un porcentaje de un aceite lubricante así como un componente tensioactivo para emulsionar el aceite lubricante, preferentemente seleccionados de aceites de parafina, aceites de silicona, aceites minerales y aceites naturales, ascendiendo el porcentaje del aceite lubricante en el producto de limpieza preferentemente a del 0,05 a 1 % en peso, y comprendiendo más preferentemente el componente tensioactivo uno o más tensioactivos de baja espumación.

8. Producto de limpieza según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la relación de los porcentajes de lubricante respecto a los porcentajes de componente tensioactivo en el producto de limpieza se encuentra en el intervalo de 1: 8 a 1:12.

9. Producto de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** comprende un agente solubilizante.

10. Producto de limpieza según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el agente solubilizante comprende un sulfonato de cumeno, un sulfonato de xileno y/o un sulfonato de tolueno.

11. Producto de limpieza según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el porcentaje del agente solubilizante asciende a del 0,5 al 6 % en peso, más preferentemente del 1 al 4 % en peso, en particular del 2 al 4 % en peso.

12. Uso del producto de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 11 como aditivo para el agua caliente de un limpiador de alta presión de agua caliente, añadiéndose preferentemente el producto de limpieza al agua del limpiador de alta presión como protección contra la calcificación, dosificándose en particular durante el funcionamiento del limpiador de alta presión.

13. Uso según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el producto de limpieza se añade al agua del limpiador de alta presión como protección contra la corrosión, dosificándose en particular durante el funcionamiento del limpiador de alta presión.

14. Uso del producto de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 11 como aditivo en circuitos de agua caliente, en particular de instalaciones de calefacción o instalaciones de refrigeración.

15. Uso según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** el producto de limpieza se usa en una dosis de 3 ml o más por °dH y m^3 de agua.