



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 042**

51 Int. Cl.:
C01B 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04251781 .3**

96 Fecha de presentación : **26.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1464617**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2004**

54 Título: **Comprimidos que contienen hipoclorito cálcico.**

30 Prioridad: **02.04.2003 US 405388**
20.02.2004 US 783210

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.03.2011

73 Titular/es: **ARCH CHEMICALS, Inc.**
501 Merritt 7, P.O. Box 5204
Norwalk, Connecticut 06856-5204, US

72 Inventor/es: **Brennan, James P. y**
Loomis, Paul S.

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 354 042 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

Comprimidos que contienen hipoclorito cálcico.

5 Antecedentes de la invención**1. Sector de la invención**

La presente invención se refiere a comprimidos que tienen propiedades de producción de incendios reducidas y es un producto de disolución lenta que contiene mezclas seleccionadas de hipoclorito cálcico hidratado con sulfato de magnesio heptahidratado.

2. Descripción breve de la técnica

El hipoclorito cálcico hidratado es un potente oxidante y, como tal, puede causar un fuerte aumento de la velocidad de combustión del material combustible con el que entra en contacto. Esta característica de oxidación puede causar problemas tanto en el transporte como en el almacenamiento del producto. Por ejemplo, los incendios que implican hipoclorito cálcico pueden ser bastante vigorosos, particularmente cuando está presente material combustible, incluyendo el propio material de envasado del producto (por ejemplo, plástico, cartón). Las mezclas de hipoclorito cálcico hidratado y sulfato de magnesio heptahidratado de la invención no están clasificadas como un "Oxidante de la División 5.1" (es decir, no aumentan la velocidad de combustión del material combustible) según lo medido mediante un ensayo estándar reconocido internacionalmente, es decir, el United Nations Protocol: Transport of Dangerous Goods: Manual of Tests and Criteria, Section 34; Classification Procedures, Test Methods, and Criteria relating to Oxidizing Substances of Division 5.1 [Protocolo de las Naciones Unidas: Transporte de Mercancías Peligrosas: Manual de Ensayos y Criterios, Sección 34; Procedimientos de Clasificación, Métodos de Ensayo y Criterios relacionados con Sustancias Oxidantes de la División 5.1].

Los productos que son "Oxidantes de la División 5.1" son, por definición, "mercancías peligrosas" para fines de transporte. Las siguientes referencias han descrito este problema de causa de incendios y ofrecieron soluciones para él.

La patente de Estados Unidos No. 3.793.216 (19 de febrero de 1974) (asignada a Pennwalt) da a conocer la adición de agua en forma de una sal inorgánica hidratada a hipoclorito cálcico anhidro (menos del 1% de agua) de modo que el agua total resultante en la mezcla era del 3 al 13%, dando como resultado un producto que "proporciona resistencia a la descomposición autopropagante, exotérmica cuando entra en contacto con una llama, chispa, o una sustancia orgánica contaminante". El ensayo utilizado en esta patente para verificar esta propiedad era un "ensayo de ignición", que pone en contacto a la muestra de ensayo (de 10 a 500 gramos) con una cerilla encendida, o una gota de glicerina o 2-propanol. La ignición y la autopropagación de la combustión son indicadores de fallo. Se consideró que las mezclas que tienen una reacción retardada, una reacción menos vigorosa, o una reacción localizada en comparación con el hipoclorito cálcico anhidro eran mezclas satisfactorias. Sin embargo, este "ensayo de ignición" no es un ensayo exigente. Dado que no hay combustible presente, el procedimiento no pone a prueba las propiedades oxidantes, es decir, aún podrían aumentar la velocidad de combustión de materiales combustibles. De hecho, tal como se mostrará a continuación, muchos productos de mezcla descritos por esta patente de Pennwalt superan este ensayo de ignición pero seguirían estando clasificados como "Oxidantes de la División 5.1".

La patente de Estados Unidos No. 4.201.756 (6 de mayo de 1980), (asignada a Olin) da a conocer el recubrimiento de hipoclorito cálcico con una serie de capas de sales inorgánicas. La primera capa debe estar compuesta por sales del Grupo I de la Tabla Periódica, sales de metales alcalinos (sodio, potasio, litio, rubidio, cesio o francio.) La sal debe ser un cloruro, clorato, nitrato, bromuro, bromato o sulfato. La primera capa forma una barrera de modo que las sales incompatibles, tales como sulfato de aluminio básico, sulfato de magnesio alcalinizado y boratos sódicos, puedan recubrirse con una segunda capa sobre el hipoclorito cálcico recubierto previamente sin contacto físico con el hipoclorito cálcico. Véase columna 17, líneas 36 a 54. Las capas de sal forman una barrera física, que resiste la acumulación de polvo y la degradación durante el manejo, y también reduce la propensión a la ignición y a la descomposición autosostenida cuando entra en contacto con una cerilla encendida o materiales orgánicos incompatibles.

Existen muchas diferencias entre esta patente de Olin y la presente invención. En primer lugar, el requisito de que una sal alcalina inerte (tal como cloruro sódico) se añada como una barrera entre el hipoclorito cálcico y un material tal como sulfato de magnesio heptahidratado no es necesario. En segundo lugar, el requisito de que el contenido final de agua del hipoclorito cálcico recubierto esté entre el 0,5 y el 10% es realmente contraproducente para reducir el comportamiento oxidante del hipoclorito cálcico. Como tal, el mecanismo es diferente del que se da a conocer en la presente invención, que implica mezclar físicamente las dos sustancias de modo que estén en contacto físico entre sí, y mantener un contenido de agua, como mínimo, del 17%.

El mejor indicador de las diferencias entre las dos ideas se muestra utilizando el ejemplo XIV en la patente de Olin. El ejemplo muestra que el hipoclorito cálcico encapsulado con cloruro sódico (aproximadamente el 21% en peso) impedía la ignición del material cuando se ponía en contacto con una cerilla encendida, es decir, no conseguía experimentar descomposición autosostenida. Los experimentos de los presentes inventores demuestran que la mezcla

física de cloruro sódico al 21% con hipoclorito cálcico realmente acelera la combustión. Tal como se ha indicado anteriormente, el mecanismo es, por lo tanto, diferente.

Además, los comprimidos de hipoclorito cálcico han demostrado velocidades de disolución muy rápidas en agua. Por ejemplo, como se muestra en las patentes de Estados Unidos No. 4.876.003 y 4.928.813 (ambas expedidas a Casburg y asignadas a Olin), se colocaron manguitos de plástico alrededor del comprimido para ralentizar la velocidad de disolución de los comprimidos de hipoclorito cálcico. Cuando se colocaban alrededor de los comprimidos, los comprimidos duraban más, proporcionando de este modo conveniencia para clorar piscinas y otras aplicaciones. Sin embargo, dichos manguitos de plástico después de utilizarlos, deben retirarse de los rebosaderos, alimentadores y flotadores para piscinas donde se estuvieron utilizando. Esta retirada y desechado puede ser incómoda para el propietario de la piscina. Como alternativa, se ha añadido polímero polifluorado finamente dividido a los comprimidos de hipoclorito cálcico para hacer que los comprimidos se disuelvan más lentamente. Véase las patentes de Estados Unidos No. 4.970.020 y 5.205.961. Otras mezclas químicas para preparar comprimidos de hipoclorito cálcico se dan a conocer en las patentes de Estados Unidos No. 4.145.306; 4.192.763; 4.692.335; 4.865.760; 4.961.872; 5.009.806; 5.164.109; y 5.753.602.

Sigue existiendo una necesidad en la técnica de producir un producto de hipoclorito cálcico mezclado en forma de comprimidos que (1) sea un producto de disolución relativamente lenta que no requiera la utilización de un manguito de plástico o material insoluble y (2) no esté clasificado como un Oxidante de la División 5.1 y que tenga una mayor seguridad (es decir, propiedades de producción de incendios reducidas). La presente invención da a conocer una solución para esta necesidad.

Características de la invención

Un aspecto de la presente invención se refiere a un comprimido no Oxidante de la División 5.1 compuesto esencialmente por una mezcla de hipoclorito cálcico hidratado y sulfato de magnesio heptahidratado, en el que el contenido de agua de la mezcla es, como mínimo, de aproximadamente el 17% en peso de la mezcla y la velocidad de disolución promedio del comprimido es menor de 150 gramos al día.

Esta "velocidad de disolución promedio" se basa en un comprimido esférico de 300 gramos colocado en una masa de agua estancada (es decir, que no fluye) a 20°C.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un comprimido no Oxidante de la División 5.1 compuesto esencialmente por una mezcla de hipoclorito cálcico hidratado y sulfato de magnesio heptahidratado, en el que el contenido de agua de la mezcla es, como mínimo, de aproximadamente el 17% en peso de la mezcla; contiene de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 10% de cal en base al peso total del hipoclorito cálcico hidratado y sulfato de magnesio heptahidratado y la velocidad de disolución promedio del comprimido es menor de 150 gramos al día.

El comprimido de la presente invención no es un Oxidante de la División 5.1 y producirá fuegos de intensidad dramáticamente reducida en comparación con las mezclas que contienen hipoclorito cálcico de la técnica anterior indicadas anteriormente. Dado que los productos de la presente invención no están clasificados como Oxidantes de la División 5.1, no se consideran mercancías peligrosas para fines de transporte y, por lo tanto, sus costes de transporte son menores que los de las mezclas de la técnica anterior indicadas anteriormente.

Además, debido a la dramáticamente reducida intensidad de cualquier incendio que implique a dichos comprimidos (en comparación con los productos en forma de comprimidos de hipoclorito cálcico dihidrato comercializados actualmente) el bien común se beneficia de la seguridad altamente mejorada de almacenamiento y transporte del producto.

Descripción detallada de la invención

La expresión "composición no Oxidante de la División 5.1", tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a cualquier mezcla de hipoclorito cálcico hidratado y sulfato de magnesio heptahidratado que no esté clasificada como un Oxidante de la División 5.1 según la ONU, según procedimientos de ensayo estándar actualmente en vigor.

El término "comprimido" se utiliza en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones para abarcar un comprimido de cualquier forma o tamaño, o un producto comprimido en otra forma hecho de una mezcla de los dos materiales críticos. Dichos comprimidos no abarcan materiales granulares sueltos, tales como los abarcados por la solicitud de patente de Estados Unidos pendiente de tramitación con No. de serie 10/271.375, presentada el 15 de octubre de 2002, ahora patente de Estados Unidos No. 6.638.446. Dichos comprimidos pueden prepararse según cualquier proceso de preparación de comprimidos convencional y/o cualquier equipo convencional que se utilice para preparar comprimidos para la desinfección de piscinas.

El término "mezcla" se utiliza en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones para referirse a cualquier mezcla homogénea o casi homogénea de los dos materiales críticos. No incluye productos encapsulados o en capas, tales como los abarcados en la patente de Estados Unidos No. 4.201.756.

ES 2 354 042 T3

El término “hidratado”, tal como se utiliza junto con los productos de hipoclorito cálcico en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a cualquier producto de hipoclorito cálcico que tiene un contenido de agua, como mínimo, del 5% en peso de producto de hipoclorito cálcico. Preferentemente, las composiciones de la presente invención están compuestas por hipoclorito cálcico “hidratado” (del 5,5% al 16% de agua) comercial, número CAS [7778-54-3] y sulfato de magnesio heptahidratado, número CAS [10034-99-8]. Estas mezclas preferentes no aceleran la combustión y no son, por lo tanto, oxidantes (según lo medido mediante el ensayo de clasificación de oxidante estándar en la industria, es decir, United Nations Protocol Transport of Dangerous Goods - Oxidizing Substances of Division 5.1 [Protocolo de las Naciones Unidas, Transporte de Mercancías Peligrosas - Sustancias Oxidantes de la División 5.1]).

La expresión “velocidad de disolución promedio”, tal como se utiliza en la presente invención, a no ser que se identifique de otra manera, se utiliza para representar la velocidad de disolución promedio estática de las mezclas en forma de comprimido de la presente invención en un volumen de agua estancada.

Como se ha indicado anteriormente, los comprimidos de la presente invención tienen una velocidad de disolución promedio menor de aproximadamente 150 gramos/día. En otras palabras, un comprimido esférico de 300 gramos necesitará como mínimo 2 días para disolverse completamente en una masa estanca (que no fluye) de agua a 20°C. Sin embargo, la forma del comprimido no es particularmente crítica, los factores que tienen una mayor influencia sobre la velocidad de disolución son la composición y el peso del comprimido. Preferentemente, la velocidad de disolución promedio es menor de 100 gramos al día para los comprimidos de la presente invención. Debe admitirse que la velocidad de disolución promedio de las mezclas en forma de comprimido de la presente invención tendrá generalmente mayores velocidades de disolución en condiciones de agua corriente tales como en un rebosadero o un alimentador en una piscina.

La composición contiene preferentemente, como mínimo, aproximadamente el 25% en peso de sulfato de magnesio heptahidratado y menos de aproximadamente el 75% en peso de hipoclorito cálcico hidratado. Más preferentemente, estas composiciones contienen de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 40% de sulfato de magnesio heptahidratado y de aproximadamente el 60% a aproximadamente el 75% en peso de hipoclorito cálcico hidratado.

Además, la cantidad de agua en la mezcla debe ser, como mínimo, de aproximadamente el 17% en peso de la mezcla total; más preferentemente, de aproximadamente el 18% a aproximadamente el 24% en peso de la mezcla. El sulfato de magnesio heptahidratado granular se mezcla físicamente con hipoclorito cálcico granular para producir una mezcla granular esencialmente homogénea. Como se ha indicado anteriormente, las mezclas no están clasificadas como Oxidantes de la División 5.1 según la ONU.

Las composiciones en forma de comprimidos de la presente invención también pueden contener pequeñas cantidades de otros materiales, siempre que la presencia de estos materiales no haga que el producto resultante se clasifique como un Oxidante de la División 5.1.

Un material preferente es la cal (Ca(OH)_2) que puede incluirse en cantidades de hasta aproximadamente el 10% en peso; preferentemente, de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 10% en peso; más preferentemente de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 3%; y de la forma más preferente, de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 2%, de la cantidad total de la mezcla de los dos ingredientes críticos. Se cree que estos comprimidos mezclados son más estables con la inclusión de cal, dando como resultado una mayor vida útil de los comprimidos. Además, desde un punto de vista operativo, la inclusión de cal en la mezcla parece prolongar el tiempo de suministro de cloro del comprimido en el entorno acuoso.

La cantidad de agua en el producto en forma de comprimidos puede calcularse mediante cualquier método analítico estándar para medir agua en productos químicos como estos. El método preferente de los presentes inventores es el análisis termogravimétrico (TGA).

Los productos en forma de comprimidos de la presente invención pueden prepararse a partir de mezclas granulares de los dos ingredientes críticos (con o sin aditivos opcionales tales como cal) según cualquier proceso y equipo de formación de comprimidos convencional utilizado habitualmente para preparar comprimidos que contienen hipoclorito cálcico hidratado. Puede utilizarse cualquier equipo adecuado que produce productos compactos moldeados tales como comprimidos, comprimidos oblongos o briquetas, u otros productos compactados moldeados conocidos, utilizando las mezclas de la presente invención. Pueden utilizarse comprimidos de cualquier forma o tamaño. Una forma preferente de comprimido se muestra en la patente de Estados Unidos No. 4.876.003. El comprimido de tamaño preferente de esa forma cilíndrica es de aproximadamente 4 pulgadas (10,16 cm) de longitud y aproximadamente 1,8 pulgadas (4,57 cm) de diámetro. El equipo de formación de comprimidos preferente incluye prensas hidráulicas (tales como prensas hidráulicas Hydratron o Hydramet o Bipel). Pueden utilizarse cualquier tiempo de permanencia y presión adecuado en el manejo de dichas prensas hidráulicas. Específicamente, estos comprimidos son útiles como desinfectantes en el tratamiento de agua (por ejemplo en piscinas y balnearios), y son especialmente más seguros de transportar y almacenar que el propio hipoclorito cálcico.

Aunque no sea una realización preferente, puede ser útil para algunas aplicaciones colocar un manguito de plástico sobre las mezclas en forma de comprimidos de la presente invención para obtener un producto en forma de comprimidos que tenga tiempos de disolución aún más largos.

ES 2 354 042 T3

La presente invención se describe adicionalmente en detalle por medio de los siguientes ejemplos y comparaciones. Todas las partes y porcentajes están en peso y todas las temperaturas son grados Celsius a no ser que se indique explícitamente lo contrario.

5 Ejemplos

El ensayo para sustancias oxidantes descrito en la Sección 34 del Protocolo de las Naciones Unidas se utilizó para determinar las características de las diversas mezclas enumeradas en la tabla a continuación. Este ensayo es mucho más exigente que el ensayo de "ignición" de glicerina (descrito anteriormente), requiriendo la presencia de una cantidad sustancial, es decir, hasta el 50% en peso, de un combustible (celulosa) en lugar de una gota de combustible potencial. El método de ensayo detallado se describe en United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods; Manual of Tests and Criteria; Third Revised Edition; Section 34 "Classification Procedures, Test Methods and Criteria Relating to Oxidizing Substances of Division 5.1" [Recomendaciones de las Naciones Unidas sobre el Transporte de Mercancías Peligrosas; Manual de Ensayos y Criterios; Tercera Edición Revisada; Sección 34 "Procedimientos de Clasificación, Métodos de Ensayo y Criterios Relacionados con las Sustancias Oxidantes de la División 5.1"]. En el ensayo, las velocidades de combustión relativas de los diversos productos de hipoclorito cálcico se comparan con las de otros oxidantes conocidos. En base a este ensayo, un producto puede definirse como un oxidante o un no oxidante. El método de ensayo indica que "Este método de ensayo está diseñado para medir el potencial de una sustancia sólida para aumentar la velocidad de combustión o la intensidad de combustión de una sustancia combustible cuando las dos se mezclan minuciosamente. Se realizan ensayos en la sustancia a evaluar mezclada con celulosa fibrosa seca en proporciones de mezclado de 1:1 y 4:1, en masa, de muestra con respecto a celulosa. Las características de combustión de las mezclas se comparan con la mezcla 3:7 estándar, en masa, de bromato potásico con respecto a celulosa. Si el tiempo de combustión es igual al de esta mezcla estándar o menor que el de la misma, los tiempos de combustión deben compararse con los estándares de referencia del grupo de envasado I o II, 3:2 y 2:3, en masa de bromato potásico con respecto a celulosa respectivamente".

Por definición, una sustancia que no es un Oxidante de la División 5.1 (es decir, no es una sustancia oxidante) es cualquier sustancia que, en ambas proporciones de 4:1 y 1:1 de muestra con respecto a celulosa (en masa) ensayadas, no prende y se quema, o muestra tiempos de combustión medios mayores del de una mezcla 3:7 (en masa) de bromato potásico y celulosa.

Las siguientes mezclas de hipoclorito cálcico hidratado y anhidro con otros materiales se evaluaron utilizando el método de ensayo descrito anteriormente.

TABLA 1

Resultados de ensayo de diversas mezclas de hipoclorito cálcico (anhidro e hidratado) utilizando el ensayo de clasificación de oxidante de la División 5.1 de la ONU

Ejemplo	Componentes de la mezcla	Proporción	% de H ₂ O en la mezcla	Oxidante 5.1
<i>Mezclas con Ca(OCl)₂ "anhidro"</i>				
1	Ca(OCl) ₂ /CaSO ₄ •2H ₂ O	80/20	5,0	Si
2	Ca(OCl) ₂ /Na ₂ B ₄ O ₇ •5H ₂ O	80/20	7,0	Si
3	Ca(OCl) ₂ /Na ₃ PO ₄ •12H ₂ O	85/15	9,5	Si
4	Ca(OCl) ₂ /MgSO ₄ •7H ₂ O	90/10	6,0	Si
5	Ca(OCl) ₂ /MgSO ₄ •7H ₂ O	75/25	13,5	Si
6	Ca(OCl) ₂ /MgSO ₄ •7H ₂ O	70/30	16,0	Si
<i>Mezclas con Ca(OCl)₂ "hidratado"</i>				
7	Ca(OCl) ₂ •2H ₂ O/CaSO ₄ •2H ₂ O	80/20	9,0	Si
8	Ca(OCl) ₂ •2H ₂ O/Na ₂ B ₄ O ₇ •5H ₂ O	80/20	11,0	Si
9	Ca(OCl) ₂ •2H ₂ O/Na ₃ PO ₄ •12H ₂ O	85/15	13,8	Si
10	Ca(OCl) ₂ •2H ₂ O/MgSO ₄ •7H ₂ O	90/10	10,5	Si
11	Ca(OCl) ₂ •2H ₂ O/MgSO ₄ •7H ₂ O	75/25	17,3	No
12	Ca(OCl) ₂ •2H ₂ O/MgSO ₄ •7H ₂ O	70/30	20,5	No

ES 2 354 042 T3

Véase que los ensayos se realizaron con hipoclorito cálcico tanto anhidro (menos del 1% de agua) como hidratado (6% de agua), aunque debe observarse que el hipoclorito cálcico hidratado no existía en una base comercial cuando se realizó el anterior trabajo de Pennwalt.

5 Los ensayos muestran que las cuatro primeras mezclas en la tabla (ejemplos 1-4), aunque están dentro del alcance de la patente de Pennwalt, no superan el ensayo de Oxidante de la División 5.1 de la ONU. Todas se clasifican como oxidantes según ese ensayo.

10 Las únicas mezclas que superan el ensayo de Oxidante de la División 5.1 de la ONU (es decir, no son oxidantes) son las mezclas a 75/25 y 70/30 de hipoclorito cálcico hidratado/MgSO₄·7H₂O (ejemplos 11 y 12). Véase que ni la mezcla 75/25 ni la 70/30 de hipoclorito cálcico anhidro/MgSO₄·7H₂O (ejemplos 5 y 6) superan el ensayo de Oxidante de la División 5.1 de la ONU. Tanto la mezcla 75/25 como la 70/30 de hipoclorito cálcico hidratado/MgSO₄·7H₂O quedan fuera del alcance de la patente de Pennwalt, como mínimo, por dos razones. Primera, como se ha indicado anteriormente, el hipoclorito cálcico hidratado no existía en el mercado en aquel momento y, segunda, ambos productos
15 contienen sustancialmente más del 13% de agua mencionado en la patente de Pennwalt.

20 Ensayos adicionales también mostraron que la mezcla 70/30 de hipoclorito cálcico hidratado y sulfato de magnesio heptahidratado no aceleraba la combustión del producto en botellas de plástico de 5 libras (2,268 kg). Las botellas que contenían las mezclas de los ejemplos 11 y 12, cuando se les prendía fuego artificialmente utilizando queroseno y una antorcha se quemaban lentamente, mostrando una velocidad de combustión similar a la de los propios envases de plástico vacíos. En cambio, el hipoclorito cálcico hidratado solo, en la misma cantidad y envase, ardía de forma bastante más vigorosa.

25 *Ensayo de disolución de comprimidos en flujo continuo*

Se prepararon seis formulaciones indicadas a continuación en la tabla 2, mezclando en primer lugar de forma homogénea los ingredientes enumerados conjuntamente para cada formulación y, a continuación, preparando seis lotes de comprimidos de dichas mezclas que pesaban 285 gramos cada uno. Estos comprimidos se produjeron en
30 una máquina de formación de comprimidos hidráulica Bipel o Hydratron con una forma similar a los comprimidos cilíndricos mostrados en la patente de Estados Unidos No. 4.876.003 (Casberg y otros). La prensa Bipel era una Prensa hidráulica Bipel Split Preformer de 3 comprimidos, de 70 toneladas. Los lotes preparados con ella tenían tiempos de permanencia de entre 2,4 y 3,0 segundos y las presiones eran de 2800-3100 psig (1,93 x 10⁷ - 2,14 x 10⁷ Pa). La prensa Hydratron era una prensa hidráulica Hydratron, para un único comprimido, de 30 toneladas. Los lotes preparados con ella se fabricaron con una permanencia de 0,6 segundos y una presión de 2100-2200 psig (1,45 x 10⁷ - 1,52 x 10⁷ Pa).
35

TABLA 2

Formulaciones de Hipoclorito cálcico hidratado/Sulfato de magnesio heptahidratado/cal

40

Formulación	Ca(OCl) ₂ ·2H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Ca(OH) ₂
1	70	30	0
2	30	27	3
3	70	28,5	1,5
4	70	29	1
C-5	98,5	0	1,5
C-6*	98,5	0	1,5
* La formulación tenía un manguito de plástico alrededor del comprimido como se muestra en la patente de Estados Unidos No. 4.876.003.			

60

65 Estos comprimidos de dicha formulación se colocaron, a continuación, en rebosaderos diferentes en una piscina. El caudal de agua a través de los rebosaderos era de 30 galones (0,114 m³) por minuto. El tamaño de la cesta del rebosadero era de 6,5 pulgadas (16,5 cm). El ensayo se realizó con el flujo de agua encendido durante 12 horas consecutivas y, a continuación, apagado durante 12 horas consecutivas cada día. Durante el periodo de apagado, los comprimidos

ES 2 354 042 T3

se sumergían bajo el agua en el rebosadero. Estos comprimidos se retiraban de los rebosaderos a intervalos de tiempo periódicos y se pesaban. Las velocidades de disolución promedio aproximadas de cada formulación en un periodo de ensayo de 2 a 6 días se muestran a continuación en la Tabla 3.

5

TABLA 3

Formulación Velocidades de disolución promedio (gramos día)

10

Formulación	Velocidades de disolución promedio (gramos día)
1	137
2	73
3	94
4	73
5	790
6	118

15

20

25

Ensayos de disolución estática

30

Se prepararon cuatro formulaciones indicadas, a continuación, en la Tabla 4 mezclando en primer lugar de forma homogénea los ingredientes enumerados conjuntamente para cada formulación y, a continuación, preparando comprimidos de dichas mezclas. Cada comprimido pesaba 285 gramos. Estos comprimidos se produjeron en una máquina de formación de comprimidos hidráulica todos de lotes de aproximadamente 200 libras (90,7 kg) cada uno con una forma similar a los comprimidos cilíndricos mostrados en la patente de Estados Unidos No. 4.876.003 (Casberg y otros). Estos comprimidos se produjeron todos en la prensa hidráulica Hydratron para un único comprimido, de 30 toneladas. La presión de prensado para todos los lotes era de 2500 a 2800 psig ($1,72 \times 10^7$ - $1,93 \times 10^7$) con una permanencia de 0,2 segundos.

35

40

TABLA 4

Formulación	Ca(OCl) ₂ •2H ₂ O	MgSO ₄ •7H ₂ O	Ca(OH) ₂
1	98,5%	--	1,5%
2	70%	30%	--
3	70%	28,5%	1,5%
4	70%	27%	3%

45

50

55

Cada comprimido pesado previamente se colocó en una cesta en 3 litros de agua. No se produjo agitación del agua durante 5 horas y media. El comprimido se retiró y se pesó de nuevo, a continuación, el agua se mezcló vigorosamente durante 30 minutos antes de analizarla para detectar el contenido de Cl₂. Se dejó reposar al agua y los comprimidos se colocaron de nuevo en sus cestas hasta la próxima vez que se realizara la medición. Los procedimientos de mezclado y análisis se repitieron. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 5 a continuación.

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Formulación	Tiempo Horas	Peso g	Pérdida de peso	Temp. °C	V de Cl. disponible en solución	g de Cl. en solución (mediante análisis)	Dosificación en la piscina por cápsula, ppm de cloro disponible	Dosificación por cápsula por día, ppm de cloro disponible
Agua tratada utilizada								
N° 1	0	296,96	0,00	20,0	0,00	0,00		
	5,5	225,11	71,85	20,0	2,15	64,50	1,1	4,9
	24	147,24	149,72	20,0	3,69	110,80	1,9	1,9
	48	64,07	232,89	20,0	4,79	144,00	2,5	1,3
	72	28,80	268,16	20,0	4,89	147,00	2,6	0,9
Agua tratada utilizada								
N° 2	0	280,52	0,00	20,0	0,00	0,00		
	5,5	260,03	20,49	20,0	0,88	26,50	0,5	2,0
	24	241,93	38,59	20,0	1,48	44,33	0,8	0,8
	48	102,67	177,85	20,0	1,69	50,70	0,9	0,4
	72	0,00	280,52	20,0	2,06	61,75	1,1	0,4
Agua tratada utilizada								
N° 3	0	288,76	0,00	20,0	0,00	0,00		
	5,5	304,98	0,00	20,0	0,64	19,10	0,3	1,5
	24	288,78	9,98	20,0	1,20	35,98	0,6	0,6
	48	176,08	122,68	20,0	1,77	53,20	0,9	0,5
	72	69,00	229,76	20,0	2,48	74,40	1,3	0,4
Agua tratada utilizada								
N° 4	0	278,74	0,00	20,0	0,00	0,00		
	5,5	279,47	0,00	20,0	0,7	21,00	0,4	1,6
	24	249,58	29,16	20,0	1,28	38,37	0,7	0,7
	48	130,63	148,11	20,0	2,00	58,89	1,1	0,5
	72	62,00	216,74	20,0	2,37	71,00	1,2	0,4

ES 2 354 042 T3

La velocidad de disolución promedio de cada comprimido se muestra a continuación:

	Formulación	Velocidad de disolución promedio
5	1	119
	2	74
	3	49
10	4	58

Pérdida de cloro disponible con y sin cal

15 Cinco tipos de muestras de 20 gramos se colocaron en viales de vidrio sellados y se calentaron durante 10 ó 20 días en un horno Modelo 230G de la Serie 200 de Fisher Isotemp que se precalentó a 45°C.

Estos cinco tipos de muestra fueron los siguientes:

- 20 (1) Control - Gránulos de hipoclorito cálcico hidratado estándar (disponibles en el mercado de Arch Chemicals como HtH® Poolife®, gránulos de hipoclorito cálcico hidratado de limpieza activa).
- 25 (2) Comprimidos de hipoclorito cálcico hidratado de la marca Duration regranulados que no tenían cal incluida en su interior. Los comprimidos Duration están disponibles de Arch Chemicals, Inc. La regranulación de estos comprimidos se realizó de forma manual mediante la utilización de mortero y mazo.
- 30 (3) Comprimidos de hipoclorito cálcico hidratado de la marca Duration regranulados que tenían el 1,5% en peso de cal (Ca(OH)₂) incorporado en su interior. Los comprimidos Duration están disponibles de Arch Chemicals, Inc. La regranulación de estos comprimidos se realizó de forma manual mediante la utilización de mortero y mazo.
- 35 (4) Comprimidos de hipoclorito cálcico hidratado regranulados que contenían el 70% en peso de hipoclorito cálcico hidratado y el 30% en peso de sulfato de magnesio heptahidratado. La regranulación de estos comprimidos se realizó de forma manual mediante la utilización de mortero y mazo.
- 40 (5) Comprimidos de hipoclorito cálcico hidratado regranulados que contenían el 70% en peso de hipoclorito cálcico hidratado, el 29% en peso de sulfato de magnesio heptahidratado y el 1% en peso de cal (Ca(OH)₂) incorporado en su interior. La regranulación de estos comprimidos se realizó de forma manual mediante la utilización de mortero y mazo.

40 El cloro disponible en la muestra se midió antes y después de cada pase. Este análisis del cloro disponible se realizó mediante valoración con tiosulfato sódico estandarizado hasta un punto final de yoduro de almidón. Estos ensayos en horno durante 10 ó 20 días simulan la pérdida de cloro disponible en productos envasados en condiciones de almacenamiento normales durante 1 ó 2 años.

45 La cantidad de pérdida de cloro disponible para cada pase de muestra durante el ensayo en horno durante 20 días se muestra en la Tabla 6.

50 La cantidad de pérdida de cloro disponible para cada pase de muestra durante el ensayo en horno durante 10 días se muestra en la Tabla 7.

TABLA 6

Pérdida de cloro disponible						
Resumen total para 20 días en horno - Simulación de 2 años en campo						
	Hipoclorito cálcico granular solo	Comprimidos Duration sin cal	Comprimidos Duration con el 1,5% de cal	Hipoclorito cálcico/Mg(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O		
				Sin cal	1,0% de cal	
55	Pase N°1	8,46	9,99	10,40	24,87	13,96
	Pase N°2	9,29	10,81	10,11	18,24	9,56
60	Pase N°3	8,14	10,66	9,04	22,48	12,26
65	Pase N°4	6,60			22,27	13,06

ES 2 354 042 T3

Pase N°5	9,80			36,37	15,12
Pase N°6	10,77			21,88	8,28
Pase N°7	7,52			29,19	14,59
Pase N°8	8,27			22,87	17,45
Pase N°9	9,29			20,64	11,61
Pase N°10	9,55			25,24	12,65
Promedios	8,77	10,49	9,85	24,40	12,85
Desv. Estándar	1,21	0,44	0,72	5,12	2,67

TABLA 7

Pérdida de cloro disponible					
Resumen total para 10 días en horno - Simulación de 1 año en campo					
	Hipoclorito cálcico granular solo	Comprimidos Duration sin cal	Comprimidos Duration con el 1,5% de cal	Hipoclorito cálcico/Mg(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	
				Sin cal	1,0% de cal
Pase N°1	2,95	4,14	4,21	3,52	2,06
Pase N°2	3,09	4,50	4,47	3,86	2,57
Pase N°3	3,61	4,74	4,10	2,52	2,57
Pase N°4	3,37			13,07	2,26
Pase N°5	4,97			25,8	3,84
Pase N°6	3,95			3,33	2,56
Pase N°7	4,01			18,35	3,49
Pase N°8	3,24			2,27	3,03
Pase N°9	2,79			1,58	1,22
Pase N°10	4,00			3,39	4,23
Promedios	3,60	4,46	4,26	7,77	2,78
Desv. Estándar	0,65	0,30	0,19	8,39	0,89

Estos resultados indican que la adición de cal al producto mezclado de hipoclorito cálcico hidratado/sulfato de magnesio heptahidratado de la presente invención aumenta claramente su estabilidad de cloro disponible, dando como resultado una mayor vida útil.

Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente en referencia a realizaciones específicas de la misma, es evidente que pueden realizarse muchos cambios, modificaciones, y variaciones sin alejarnos del concepto de la invención que se da a conocer en el presente documento. Por consiguiente, se pretende abarcar todos de dichos cambios, modificaciones y variaciones que estén dentro del espíritu y amplio alcance de las reivindicaciones adjuntas. Todas las solicitudes de patente, patentes y otras publicaciones mencionadas en el presente documento se incorporan como referencia en su totalidad.

ES 2 354 042 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Comprimido no Oxidante de la División 5.1 compuesto esencialmente por una mezcla de hipoclorito cálcico hidratado con sulfato de magnesio heptahidratado, en el que la mezcla contiene, como mínimo, el 17% en peso de agua en base al peso total de la mezcla y la velocidad de disolución promedio del comprimido es menor de 150 gramos al día, en base a un comprimido esférico de 300 gramos colocado en una masa de agua estancada a 20°C.
- 10 2. Comprimido, según la reivindicación 1, en el que la composición contiene, como mínimo, el 25% en peso de sulfato de magnesio heptahidratado y menos del 75% en peso de hipoclorito cálcico hidratado.
3. Comprimido, según la reivindicación 1, en el que la composición contiene del 25% al 40% en peso de sulfato de magnesio heptahidratado y del 60% al 75% de hipoclorito cálcico hidratado.
- 15 4. Comprimido, según la reivindicación 1, en el que la cantidad de agua en la composición es del 18% al 24% en peso de la composición.
5. Comprimido, según la reivindicación 1, en el que la velocidad de disolución promedio es menor de 100 gramos al día.
- 20 6. Comprimido no Oxidante de la División 5.1, según la reivindicación 1, que contiene del 0,1% al 10% de cal en base al peso total de hipoclorito cálcico hidratado y de sulfato de magnesio heptahidratado.
- 25 7. Comprimido, según la reivindicación 6, en el que la composición contiene, como mínimo, el 25% en peso de sulfato de magnesio heptahidratado y menos del 75% en peso de hipoclorito cálcico hidratado.
8. Comprimido, según la reivindicación 6, en el que la composición contiene del 25% al 40% en peso de sulfato de magnesio heptahidratado y del 60% al 75% de hipoclorito cálcico hidratado.
- 30 9. Comprimido, según la reivindicación 6, en el que la cantidad de agua en la composición es del 18% al 24% en peso de la composición.
10. Comprimido, según la reivindicación 6, en el que el comprimido contiene del 0,5% al 3% en peso de cal, dicho porcentaje basado en el peso combinado del hipoclorito cálcico hidratado y el sulfato de magnesio heptahidratado.
- 35 11. Comprimido, según la reivindicación 6, en el que el comprimido contiene del 1% al 2% en peso de cal, dicho porcentaje basado en el peso combinado del peso hidratado de hipoclorito cálcico hidratado y de sulfato de magnesio heptahidratado.
- 40 12. Comprimido, según la reivindicación 6, en el que la velocidad de disolución promedio es menor de 100 gramos al día.

45

50

55

60

65