



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 665**

51 Int. Cl.:

B01J 19/10 (2006.01)

C07D 213/89 (2006.01)

A61K 8/04 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

B01F 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99908433 .8**

96 Fecha de presentación : **24.02.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1060015**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2000**

54

Título: **Procedimiento sónico para mejorar las reacciones de transquelación.**

30

Prioridad: **24.02.1998 US 75803 P**
23.02.1999 US 256969 P

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2011

73

Titular/es: **ARCH CHEMICALS, Inc.**
501 Merritt 7, P.O. Box 4500
Norwalk, Connecticut 06856-4500, US

72

Inventor/es: **Mohseni, Saeed, H. y**
Jardas, John, J.

74

Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 360 665 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 sónico para mejorar las reacciones de transquelación

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere de forma general a procedimientos sónicos (por ejemplo, ultrasónicos) de preparación de suspensiones de partículas uniformes no aglomeradas, y más específicamente a procedimientos para obtener un producto de reacción química que es una suspensión o una dispersión de partículas no aglomeradas y de forma uniforme con un índice de producción elevado, comprendido entre 18,9 y 378,5 litros por minuto (entre 5 y 100 galones por minuto). Cuando la reacción química se lleva a cabo en presencia de energía sónica en el punto de contacto de los reactivos presentes en el reactor, se obtiene un mezclado íntimo de los mismos a fin de facilitar una reacción más completa y uniforme que la que se logra mediante los sistemas convencionales con mezclador de palas.

2. Descripción del estado de la técnica

20 Las suspensiones de partículas muy pequeñas, sólidas o líquidas, son utilizables en muchas aplicaciones, incluidos productos de cuidado personal (por ejemplo, champús, jabones, etc.), productos de limpieza, pinturas, revestimientos, productos alimenticios, fertilizantes, productos químicos para piscinas y similares. En general, una suspensión o emulsión bien dispersada de partículas no aglomeradas de tamaño uniforme resulta deseable porque dichas suspensiones proporcionan una superficie amplia y uniforme, lo que se traduce en un mejor rendimiento de dichos productos. En consecuencia, se han dedicado muchos esfuerzos al desarrollo de métodos para preparar suspensiones bien dispersadas de partículas pequeñas no aglomeradas de tamaño uniforme, particularmente partículas con un tamaño de un orden de magnitud comprendido entre un tamaño submicrónico y unos pocos micrones de tamaño. Un procedimiento consiste en la utilización de métodos químicos para controlar el tamaño de las partículas y/o su forma durante la formación de las mismas en la reacción química llevada a cabo para obtenerlas. Otro procedimiento utiliza la mezcla física de las partículas, durante o después de su obtención, en una suspensión o emulsión líquida, o la trituración de las partículas formadas, a fin de obtener el tamaño o la forma deseados. También se ha estudiado como alternativa una combinación de estos métodos.

35 Generalmente, los métodos químicos utilizados para el control del tamaño y/o la forma de las partículas se centran en la manipulación de los parámetros de la reacción de precipitación en la que se forman las partículas. Por ejemplo, se utilizan adecuadamente aditivos, tales como tensoactivos, en la mezcla de reacción de precipitación de formación de las partículas, a fin de obtener una suspensión de partículas con una forma específica y con una distribución de tamaño de partículas comprendida entre aproximadamente 0,5 y 30 micrones (micrómetros o "µm"). Sin embargo, resulta difícil obtener suspensiones de partículas pequeñas sólidas o líquidas con "un tamaño y una forma esencialmente uniforme" únicamente mediante la utilización de tensoactivos. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "tamaño esencialmente uniforme" se refiere al hecho de que las partículas mencionadas tienen unas dimensiones que no varían en más de un veinte por ciento, preferentemente en no más de un diez por ciento, entre las partículas individuales del producto particulado. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "forma esencialmente uniforme" se refiere al hecho de que las partículas mencionadas tienen una forma esencialmente idéntica, es decir, que las formas de las partículas dentro de cierta distribución de partículas son esencialmente idénticas. Más concretamente, si dentro de una distribución descrita como "de forma esencialmente uniforme" las partículas son mayoritariamente hexagonales, entonces, como mínimo, el 80%, preferentemente, como mínimo, el 90%, de las partículas de dicha distribución tienen que presentar forma hexagonal.

50 Modificando otros parámetros de la reacción, por ejemplo, mediante la disminución de la temperatura de la reacción de precipitación, en combinación con la utilización de un aditivo tensoactivo, es posible obtener suspensiones de partículas sólidas con unas dimensiones comprendidas dentro de un intervalo de tamaños de partícula de 0,5 a 5 µm. Sin embargo, este intervalo de distribución de tamaño continúa siendo mayor de lo que sería deseable. En consecuencia, en el ámbito de la fabricación de dispersiones y suspensiones persiste la necesidad de disponer de productos particulados con una distribución de partículas esencialmente uniformes en tamaño y forma. La presente invención da respuesta a dicha necesidad.

60 Hasta el momento, se han utilizado diversas técnicas de mezcla y/o trituración para intentar reducir adicionalmente el tamaño de las partículas sin afectar a la configuración o la forma de las mismas. Habitualmente, los procedimientos convencionales de mezcla utilizan un dispositivo de mezclado de palas, tal como un mezclador. Las palas de dicho dispositivo giran a una velocidad específica para generar fuerzas de cizalladura que reducen físicamente el tamaño de las partículas. Desafortunadamente, sin embargo, dichos mezcladores de palas plantean una serie de problemas en la preparación de suspensiones de partículas pequeñas, tales como los biocidas. Por ejemplo, los mezcladores de palas tienden a hacer entrar aire en el medio de reacción, y dicho aire puede provocar una formación de espuma o un espesamiento no deseados en la suspensión. Los mezcladores de palas presentan asimismo el efecto no deseado de proporcionar un mezclado no uniforme en diversos puntos de la cámara de reacción. Se cree que este

efecto se puede atribuir al hecho de que la cantidad de fuerzas de cizalladura generadas en el borde de la pala es mayor que en las demás partes del recipiente de reacción, tales como la superficie, el fondo o los laterales. Resulta evidente que la aplicación de diferentes fuerzas de cizalladura en diferentes puntos del reactor puede afectar negativamente a la química de formación de partículas.

5 Teniendo en cuenta dichos problemas y desventajas, resulta difícil preparar una suspensión bien dispersada de partículas no aglomeradas de tamaño y forma uniformes utilizando una técnica de mezclado de palas. A pesar de ello, el mezclado, la trituración y la centrifugación mediante mezcladores de palas han sido ampliamente utilizados en la producción de biocidas sólidos. Por ejemplo, los biocidas yodopropargilbutilcarbamato (designado "IPBC") y piritiona se preparan habitualmente utilizando mezclado o centrifugación por palas, y generalmente el tamaño y la forma del producto resultante vienen determinados por los reactivos y los parámetros de reacción utilizados. En el pasado, los fabricantes de biocidas han llevado a cabo un proceso de trituración para reducir adicionalmente el tamaño o modificar la forma de las partículas a partir del tamaño y la forma que resultan de la propia reacción. Desafortunadamente, sin embargo, la trituración tiende a tener un efecto adverso sobre la uniformidad de forma deseada para las partículas de biocida, tal como se describe con más detalle a continuación.

20 Son ejemplos específicos de biocidas utilizables de piritiona las sales de metales polivalentes de piritiona (también conocida como 1-hidroxi-2-piridintiona; 2-piridintiol-1-óxido; 2-piridintiona; 2-mercaptopiridina-N-óxido; piridintiona; y piridintiona-N-óxido). Estas piritonas han gozado de una amplia aplicación como fungicidas y bactericidas en pinturas y productos de cuidado personal, tales como champús anticasca. Las sales de metales polivalentes de piritiona son sólidos sólo ligeramente solubles en agua, y son ejemplos de las mismas la piritiona de magnesio, la piritiona de bario, la piritiona de bismuto, la piritiona de estroncio, la piritiona de cobre, la piritiona de zinc, la piritiona de cadmio y la piritiona de zirconio. Las sales divalentes de piritiona más utilizadas son la piritiona de zinc y la piritiona de cobre. Tanto la piritiona de zinc como la piritiona de cobre son utilizables como agentes antimicrobianos activos frente a bacterias grampositivas y gramnegativas, hongos y levaduras. La piritiona de zinc se utiliza como componente anticasca en champús, mientras que las suspensiones técnicas de piritiona de zinc y/o piritiona de cobre se utilizan como conservantes en pinturas y polímeros. La síntesis de las sales polivalentes de piritiona se describe en la patente de Estados Unidos 2.809.971, de Berstein y otros. Otras patentes que dan a conocer compuestos similares y procedimientos para prepararlos son, entre otras, las patentes de Estados Unidos 2.786.847; 3.589.999; 3.590.035 y 3.773.770.

35 Las limitaciones de tamaño en la preparación de partículas de sal de piritiona llevada a cabo mediante la metodología convencional de mezcla por palas ponen de relieve las desventajas de utilizar dicho procedimiento. A título ilustrativo, los métodos conocidos para preparar sales polivalentes insolubles de piritiona suelen dar lugar a partículas sólidas con un tamaño promedio mayor de un micrómetro (μm). Sin embargo, tal como se ha mencionado anteriormente, a menudo resultan deseables partículas más pequeñas de sales de piritiona (es decir, con un tamaño menor de un micrón) porque forman suspensiones con más facilidad y proporcionan una mayor superficie, dando lugar a una mayor actividad biocida. Además, las partículas más pequeñas, especialmente del orden de magnitud submicrónico inferior (por ejemplo, aproximadamente por debajo de 0,1 ó 0,2 μm), pueden ser transparentes a la luz, por lo que pueden posibilitar la preparación de productos "nítidos", tales como champús y jabones transparentes, actualmente muy populares en el mercado.

45 Habitualmente, las partículas más pequeñas de sales de piritiona se generan mediante una etapa de manipulación mecánica independiente (por ejemplo, trituración o molienda) en partículas o cristales mayores preparados mediante procesos convencionales. Por ejemplo, la solicitud de patente europea 70046 describe la preparación de piritiona de zinc utilizando disolventes orgánicos. Dicho procedimiento da lugar a la obtención de grandes cristales de piritiona de zinc que se aíslan fácilmente por filtración. Se lleva a cabo una etapa de trituración independiente opcional para desmenuzar dichos cristales grandes y obtener partículas de piritiona de zinc de menor tamaño. La patente de Estados Unidos 4.670.430 describe un procedimiento de preparación de partículas de piritiona de zinc con un tamaño promedio de aproximadamente 0,2 μm mediante la trituración de partículas mayores de piritiona de zinc.

55 Como alternativa a la trituración, se ha aplicado la tecnología de sonicación para romper grandes partículas sólidas o líquidas y obtener partículas más pequeñas. Hasta la fecha, sin embargo, dicha tecnología no se ha utilizado para mejorar las reacciones químicas comerciales, según los conocimientos de los presentes inventores, debido a una variedad de razones, tales como los problemas de ampliación de escala que se describen a continuación. Sin embargo, la bibliografía técnica reciente proporciona datos a escala de laboratorio que sugieren que la sonicación es un método prometedor para facilitar un elevado rendimiento de producción en reacciones químicas bajo condiciones suaves de reacción, proporcionando a la vez un tiempo de reacción breve. La facilitación de reacciones químicas utilizando sonicación en la industria puede proporcionar una ventaja comercial importante, como por ejemplo en la fabricación de biocidas tales como piritiona de zinc o IPBC, tanto en términos de un mayor rendimiento de producción como en términos de minimización de daños al producto mediante la aplicación de condiciones suaves de proceso.

65 Las aplicaciones clásicas de la sonicación con fines comerciales han incluido los tratamientos "físicos", tales como limpieza, perforación, ayuda a la emulsión, soldadura blanda, detección por sonar, tratamientos médicos y soldadura dura. Las ondas de sonido ultrasónicas también se han utilizado comercialmente para analizar y evaluar las

propiedades físicas y químicas de algunos materiales, tales como la densidad, la porosidad, la viscosidad y la composición química.

Recientemente, ha cobrado importancia otro campo de la tecnología denominado "sonoquímica", en el que los ultrasonidos se han utilizado para mediar en reacciones de síntesis orgánica a escala de laboratorio, tal como se recoge en el tratado de Jean-Louis Luche "Synthetic Organic Sonochemistry" (Plenum Publishing Corporation, 1998). Sin embargo, hay una serie de retos por afrontar a la hora de ampliar de escala dichos métodos sonoquímicos de laboratorio, tal como se describe en la página 326 del texto de Luche, en el que se afirma que "las primeras etapas a llevar a cabo para una puesta en marcha exitosa de un procedimiento sonoquímico a nivel industrial son los problemas geométricos (diseño del reactor) asociados con el análisis gráfico y las mediciones de la solución". En la misma línea, un artículo técnico de Frerich J. Keil y Sascha Daehnke, publicado en Hungarian Journal of Industrial Chemistry, vol. 25, nº 1, pág. 71-80 (1997), señala los problemas de la ampliación de escala basándose en la distribución de densidad de energía y los cálculos de burbujas de cavitación en el reactor. Debido a estos problemas y dificultades de la ampliación de escala, hasta el momento la metodología sonoquímica no ha sido aplicada en todo su potencial comercial, según los conocimientos de los presentes inventores.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, existe una clara necesidad en la industria, que no ha sido satisfecha hasta ahora mediante la utilización de la metodología sonoquímica, de un método comercialmente factible para la rápida preparación de una suspensión o dispersión de partículas no aglomeradas con un tamaño y una forma deseados. Idealmente, dicho método daría lugar a partículas con un tamaño y una forma esencialmente uniformes en condiciones suaves de reacción, a la vez que evitaría las duras condiciones de cizalladura asociadas a los mezcladores de palas y las máquinas trituradoras. La presente invención proporciona una respuesta a dicha necesidad. La solicitud de patente europea EP 0 295 903 se refiere a una preparación para el cabello que comprende un polímero poroso que absorbe aceite. Durante la preparación de dicho polímero, la dispersión del monómero se puede lograr mediante sonicación.

La patente de Estados Unidos 4.466.870 describe un método de laboratorio para provocar cambios químicos mediante energía ultrasónica.

La patente de Estados Unidos 4.576.688 se refiere a un procedimiento de laboratorio para la producción de poli(p-fenileno) sometiendo el medio de reacción líquido a activación mediante energía ultrasónica.

La patente de Estados Unidos 5.688.981 se refiere a una reacción para la quelación de plata utilizando ácido etilendiaminotriacético o sales del mismo. La sonicación se puede utilizar para mejorar el proceso de quelación.

La patente de Estados Unidos 5.108.654 se refiere a un método y un dispositivo para llevar a cabo reacciones químicas polifásicas utilizando emisores de ultrasonido o turbinas.

La patente de Estados Unidos 4.168.295 se refiere también a un dispositivo para la mejora de las reacciones químicas. Dicho dispositivo está diseñado para su uso en reacciones continuas e incluye transductores de ultrasonidos radialmente espaciados en la pared exterior del tubo de reacción.

La patente de Estados Unidos 5.658.534 describe un dispositivo de sonicación que se puede utilizar para llevar a cabo reacciones sonoquímicas.

La solicitud de patente europea EP 0 093 541 se refiere a piritiona de zinc en partículas, en la que cada partícula tiene un diámetro máximo de 2 μm , un volumen máximo de $3 \times 10^{-17} \text{ m}^3$ y una superficie mínima de $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

La solicitud de patente europea EP 0 034 385 se refiere a sales de metales pesados de piritiona en forma de estructuras cristalinas definidas.

En Sergev, V. A. y otros, Russian Journal of Physical Chemistry, 1992, 66(7), 1018-1022, se describe un proceso de agregación de partículas de cobalto/alúmina que se puede lograr utilizando ultrasonidos.

La solicitud de patente internacional WO/98/41505 describe un método para producir partículas de sales de piritiona. Las partículas se someten a fuerzas de pulverización después de la reacción, pudiendo ser una de dichas fuerzas una sonicación.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de una suspensión o dispersión de partículas sólidas no aglomeradas, tal como se define en las reivindicaciones. Se describe un procedimiento que comprende una etapa de formación de las partículas mediante una reacción química, como mínimo, entre dos reactivos, en un medio líquido en presencia de energía sónica, en el que la mejora comprende la aplicación de dicha energía sónica al medio líquido en el punto de contacto de un reactivo con el otro, alcanzándose de este modo un mezclado íntimo de los reactivos y una rápida terminación asociada de la reacción, obteniéndose

un producto deseado a la vez que se minimiza o se reduce el riesgo de formación de subproductos no deseados, encontrándose dicho producto deseado en forma de dicha suspensión o dispersión de partículas no aglomeradas con un tamaño y una forma esencialmente uniformes.

5 Sin embargo, la presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de una suspensión o una dispersión de partículas sólidas no aglomeradas a escala comercial, con un índice de producción comprendido entre 18,9 y 378,5 litros por minuto (entre 5 y 100 galones por minuto), comprendiendo dicho método la formación continua de partículas mediante una reacción de transquelación, como mínimo, entre dos reactivos, poniendo en
10 contacto dichos reactivos en un punto de contacto y aplicando energía sónica en dicho punto de contacto a fin de obtener un mezclado íntimo y facilitar una rápida transquelación en dicho punto de contacto, obteniéndose así el producto deseado a la vez que se minimiza o se reduce la producción de subproductos no deseados, encontrándose dicho producto deseado, tal como se ha mencionado, en forma de suspensión o dispersión de las partículas no aglomeradas resultantes de dicha transquelación, en el que dicha energía sónica tiene una frecuencia comprendida entre 5 kHz y 105 kHz, y en el que dicha energía sónica tiene una potencia energética comprendida entre 100 y
15 1.000 vatios.

Además, se describe un procedimiento para preparar una suspensión de partículas de sal de piritiona no aglomeradas mediante la formación de partículas de la sal de piritiona en un medio líquido mediante una reacción de transquelación, como mínimo, entre dos reactivos, en el que se aplica energía sónica al medio líquido durante la
20 etapa de formación en el punto de contacto de dichos reactivos a fin de obtener la suspensión de partículas de sal de piritiona no aglomeradas.

También se describe un procedimiento para preparar una suspensión de partículas de sal de piritiona no aglomeradas, que comprende la etapa de reacción de piritiona, o una sal soluble en agua de la misma, y una sal de metal polivalente soluble en agua en un medio acuoso y en presencia de un aditivo dispersante, a fin de obtener
25 partículas de sales de piritiona, en el que se aplica energía sónica al medio acuoso durante la etapa de reacción a fin de obtener la suspensión de partículas de sal de piritiona no aglomeradas, presentando dichas partículas de sal de piritiona no aglomeradas un tamaño promedio comprendido entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 50 micrones. El "aditivo dispersante" es adecuadamente un agente dispersante o de otro tipo (por ejemplo, un agente
30 espesante como la carboximetilcelulosa, designada "CMC") que facilita la formación de la suspensión estable deseada de partículas sólidas o líquidas en el medio acuoso.

Estos y otros aspectos se pondrán de manifiesto tras la lectura de la siguiente descripción detallada de la invención.

35 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La presente invención se comprenderá mejor en su totalidad a partir de la siguiente descripción detallada, considerada junto con las figuras adjuntas, en las que:

40 La figura 1 es una vista, con una zona cortada, del diseño de reactor de una realización del procedimiento continuo según la invención.

La figura 2 es una micrografía con un aumento de 10.000X de partículas de piritiona de zinc hexagonales con bordes definidos que han sido preparadas de acuerdo con el procedimiento según la presente invención.
45

La figura 3 es una micrografía con un aumento de 10.000X de partículas para comparación de piritiona de zinc de forma irregular y bordes irregulares que han sido preparadas mediante la metodología convencional con mezclador de palas.

50 La figura 4 es una vista en perspectiva del diseño de reactor de una realización para el procedimiento continuo según la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

55 Sorprendentemente, se ha descubierto, de acuerdo con la presente invención, que se puede ofrecer una solución al prolongado problema de cómo preparar una suspensión o dispersión bien dispersadas de partículas sólidas o líquidas no aglomeradas de tamaño y forma uniformes sin utilizar un tratamiento posterior agresivo que dañe a las partículas, tal como la trituration. Los presentes inventores han resuelto este problema mediante la utilización de una etapa de sonicación sustitutiva de las etapas convencionales de mezcla y/o trituration en los procedimientos de
60 preparación de las partículas según el estado de la técnica. El procedimiento según la invención también se puede utilizar como un método general para la formación rápida de cristales o pequeñas partículas sólidas o líquidas de cualquier compuesto a partir de uno o más reactivos. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en un solo lote o en modo continuo. Cuando se lleva a cabo en modo de funcionamiento continuo, el procedimiento según la invención puede proporcionar un mayor rendimiento que los procesos por lotes convencionales. En otras
65 palabras, la presente invención da a conocer un método menos costoso mediante el cual se puede preparar una mayor cantidad de partículas en un período más breve utilizando el procedimiento según la invención, en

comparación con los procedimientos por lotes existentes. El elevado rendimiento de la invención permite una mayor eficiencia, menores costos y una mayor productividad, ventajosamente en un proceso continuo, en la planta de producción.

5 Aunque la invención emplea adecuadamente cualquiera entre una variedad de ondas de sonido para efectuar la sonicación deseada, resulta particularmente ventajosa la energía en el espectro del ultrasonido. Alternativamente, se utilizan adecuadamente los espectros de ondas de radio para proporcionar la energía deseada para facilitar el mezclado íntimo en el punto de contacto de los reactivos.

10 La invención se utiliza adecuadamente en la preparación de dispersiones líquidas de biocidas sólidos.

En una realización, la suspensión uniforme de partículas no aglomeradas consiste en partículas de sal de piritona, particularmente utilizables en los productos de cuidado personal, tales como jabones, champús y similares; pinturas; revestimientos; fertilizantes; productos químicos para piscinas, o cualquier otra aplicación en la que se desea una población uniforme de pequeñas partículas o cristales. Las partículas de sal de piritona preparadas mediante el procedimiento según la presente invención son utilizables como reactivos anticasca en champús debido a la uniformidad de la mezcla alcanzada por sonicación y a la naturaleza muy dispersada de las partículas preparadas mediante el procedimiento según la invención.

20 Los presentes inventores entienden que, en términos generales, el término "energía sónica" abarca ondas de sonido en el espectro audible, el espectro de infrasonido y el espectro de ultrasonido, en un intervalo de frecuencias comprendido entre 5 KHz y 105 kHz, con unos niveles de potencia comprendidos entre 100 y 1.000 vatios, preferentemente entre 250 y 750 vatios, y unos niveles de decibelios (dB) comprendidos entre aproximadamente 10 dB y aproximadamente 180 dB, preferentemente entre 50 y 100 dB, más preferentemente entre 65 y 85 dB. El término "sonicación", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la aplicación de energía sónica.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "sales de piritona solubles en agua" incluye las sales de piritona en las que se sustituye el átomo de hidrógeno del grupo tiol por un catión monovalente. El término "sal de metal polivalente soluble en agua" se refiere a las sales solubles en agua en las que el catión tiene una carga de +2 o mayor. El término "partículas de sales de piritona", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a sales de piritona que forman precipitados y son esencialmente insolubles o poco solubles en el medio circundante. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "tensoactivo" se refiere a un compuesto que facilita una separación uniforme y máxima de partículas sólidas extremadamente finas (es decir, de tamaño y forma coloidal).

35 De acuerdo con una realización del procedimiento según la presente invención, las partículas dispuestas en un portador se someten a energía sónica para obtener una suspensión uniforme no aglomerada de partículas individuales. Las partículas según la presente invención pueden proceder de cualquier fuente comercial. Alternativamente, las partículas se pueden preparar *in situ*, tal como se describe más detalladamente a continuación. Las partículas adecuadas incluyen biocidas, tales como piritona de magnesio, piritona de bario, piritona de bismuto, piritona de estroncio, piritona de cobre, piritona de zinc, piritona de cadmio, piritona de zirconio, piritona de hierro (II), piritona de estaño, piritona de níquel, piritona de cobalto, piritona de manganeso y combinaciones de las mismas. También se pueden preparar según el procedimiento de la invención otras sales orgánicas, tales como los sulfatos de potasio y los hipocloritos de calcio.

45 En general, las partículas de sal de piritona se obtienen en forma de precipitado haciendo reaccionar piritona o una sal de piritona soluble en agua con una sal soluble en agua de un metal polivalente seleccionado en presencia de un tensoactivo. Se puede utilizar en la reacción piritona en su forma ácida o una sal soluble en agua de la misma. Las sales de piritona solubles en agua utilizables incluyen preferentemente un ion amonio o un ion de metal alcalino, tal como el sodio. Así, son ejemplos de sales de piritona solubles en agua la piritona de sodio, la piritona de potasio, la piritona de litio, la piritona de amonio y combinaciones de las mismas. La sal de piritona soluble en agua útil en la presente invención más preferente es la sal sódica (es decir, la piritona de sodio). La cantidad de piritona o sal de piritona soluble en agua puede variar en un amplio intervalo y el establecimiento de una cantidad útil entra dentro de las capacidades del profesional experto en la materia sobre la base de la estequiometría de la reacción y la cantidad necesaria de partículas que se pretenden generar. La cantidad de piritona o sal de piritona soluble en agua está comprendida preferentemente entre aproximadamente el 1% y aproximadamente el 40% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 5% y el 25% en peso, y de la forma más preferente entre aproximadamente el 12% y aproximadamente el 15% en peso, refiriéndose todos los porcentajes al peso total de la mezcla de reacción.

60 Las sales de metal polivalente solubles en agua utilizables según el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, sales de zinc, sales de estaño, sales de cadmio, sales de cobre, sales de zirconio, sales de magnesio, sales de aluminio y similares. También se pueden utilizar combinaciones de las mismas. Los ejemplos de contraiones utilizables para estos metales incluyen nitratos, acetatos, sulfatos, haluros o combinaciones de los mismos. Las sales de metal polivalente solubles en agua son, por ejemplo, cloruro de zinc ($ZnCl_2$), cloruro de cobre ($CuCl_2$), acetato de zinc ($Zn(O_2CCH_3)_2$) y sulfato de zinc ($ZnSO_4$). La cantidad de sal de metal polivalente soluble en agua puede variar en función de la cantidad de sal de piritona soluble en agua, pero preferentemente está

comprendida entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 70% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 5 y el 30% en peso, y de la forma más preferente entre aproximadamente el 15 y aproximadamente el 20% en peso, refiriéndose todos los porcentajes al peso total de la mezcla de reacción. La relación molar de piritiona o sal de piritiona soluble en agua con respecto a la sal de metal polivalente soluble en agua está comprendida preferentemente entre un mol de sal metálica y aproximadamente dos moles de sal de piritiona soluble en agua. Un ligero exceso estequiométrico (por ejemplo, de un 0,5 a un 1 por ciento molar de sal de metal polivalente soluble en agua en peso sobre la piritiona o la sal de piritiona soluble en agua) ayuda a garantizar la compleción de la reacción, lo que resulta deseable.

Los medios utilizables para la reacción incluyen medios acuosos como el agua, o agua en combinación con uno o más disolventes orgánicos. Los ejemplos de disolventes orgánicos utilizables incluyen alcoholes, tales como metanol o etanol, aminas, tales como dietanolamina, éteres, ésteres y similares. También se pueden añadir a la mezcla de reacción ingredientes adicionales, tal como metabisulfito de sodio.

Un dispersante particularmente útil según el procedimiento de la invención es el "DARVAN 1" (condensado de naftalensulfonato de sodio y formaldehído, un producto de R. T. Vanderbilt Co. Inc.). Otros dispersantes similares están disponibles comercialmente con los nombres comerciales "DEMOL N" (sal sódica del ácido naftalensulfónico, un producto de Kao Chemicals), "DAXAD 11" (sal sódica de ácidos alquilnaftalensulfónicos polimerizados, un producto de W. R. Grace & Co.), y "TAMOL N" (sal sódica de ácido naftalensulfónico condensado, un producto de Rohm and Haas Co.).

En el procedimiento según la presente invención, el dispersante se utiliza adecuadamente solo o en combinación con un tensoactivo. Los tensoactivos utilizables se seleccionan convenientemente entre las clases de tensoactivos conocidos como no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros (este último también conocido comúnmente como "zwitteriónicos"). Los tensoactivos se utilizan adecuadamente solos o en combinaciones de dos, tres o incluso cuatro o más tensoactivos seleccionados entre las cuatro clases mencionadas anteriormente.

Los ejemplos de tensoactivos no iónicos utilizables incluyen alcoholes alcoxilados lineales, tales como alcoholes etoxilados lineales, copolímeros de bloque etoxilados/propoxilados, alcoholes grasos etoxilados/propoxilados, éteres de polioxietileno cetílicos y similares. Existen alcoholes alcoxilados lineales utilizables disponibles comercialmente, por ejemplo con la marca registrada POLYTERGENT SL-42, un producto de Olin Corporation. Si se desea, se dispone convenientemente en el extremo del alcohol alcoxilado un grupo alquilo inferior, y un producto de este tipo está disponible comercialmente con el nombre POLY-TERGENT SLF-18, un alcohol alcoxilado lineal terminado con óxido de propileno, que es también un producto de Olin Corporation. Estos alcoholes alcoxilados lineales terminados con un grupo alquilo son sensiblemente poco espumantes durante su utilización. También resultan ventajosos para su utilización de acuerdo con la presente invención los tensoactivos comprendidos dentro del grupo comercialmente disponible con el nombre POLY-TERGENT SLF-18B, que son tensoactivos caracterizados por una elevada biodegradabilidad (también productos de Olin Corporation), que son alcoholes alcoxilados lineales terminados con óxido de alqueno que contienen restos de óxido de etileno en su estructura, y adecuadamente contienen también, por lo menos, un resto de óxido de propileno en dicha estructura, tal como se da a conocer, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 4.925.587 y 4.898.621.

Otros tensoactivos no iónicos utilizables incluyen uno disponible comercialmente con el nombre NEODOL 91-6, tensoactivo de marca registrada de la empresa Shell Chemical. Dicho tensoactivo es una mezcla de detergentes de alcoholes etoxilados primarios lineales C_9-C_{11} con un promedio de seis moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Otros tensoactivos no iónicos utilizables incluyen los que contienen una cadena lineal de carbono C_9-C_{11} y cinco o seis grupos óxido de etileno u óxido de propileno por molécula.

Los tensoactivos aniónicos utilizables son, por ejemplo, disulfonatos de alquil difeniléter, ésteres de fosfato alquil fenil etoxilado, alcoholes alcoxilados lineales carboxilados, ácido alquilbencensulfónico lineal, sulfosuccinato de diisobutilo y sulfonatos de alquilo. Los ejemplos de tensoactivos aniónicos utilizables también incluyen sulfonatos de óxido de difenilo alquilados, cuyos métodos de preparación son bien conocidos, tal como se ilustra en las memorias de las patentes de Estados Unidos 3.264.242, 3.634.272 y 3.945.437. Generalmente, los procedimientos comerciales de preparación de los sulfonatos de óxido de difenilo alquilados no producen especies monoalquiladas, monosulfonadas, dialquiladas o disulfonadas. Las especies disponibles comercialmente suelen ser mayoritariamente (más del 90 por ciento) disulfonadas, y son una mezcla de monoalquiladas y dialquiladas, siendo el porcentaje de dialquilación de entre aproximadamente el 15 y el 25 por ciento, y el porcentaje de monoalquilación de entre aproximadamente el 75 y el 85 por ciento. Habitualmente, las especies comercialmente disponibles están monoalquiladas en un 80 por ciento y dialquiladas en un 20 por ciento.

Dos soluciones ilustrativas comercialmente disponibles que contienen tensoactivos de sulfonato de óxido de difenilo alquilados son los tensoactivos DOWFAX 8390 y DOWFAX 8390A, productos registrados de The Dow Chemical Company. En cada uno de ellos, el grupo alquilo es mayoritariamente un grupo hexadecilo C_{16} . Estos productos se utilizan convenientemente, si se desea, en una solución total o parcialmente neutralizada con hidróxido de amonio.

También se puede obtener un tensoactivo aniónico ventajoso mediante la reacción de los sulfonatos de óxido de difenilo alquilados descritos anteriormente con un compuesto de piperazina, a fin de obtener una relación molar de compuesto sulfonato con respecto a compuesto de piperazina de entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:10, preferentemente entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 1:2. Aunque se puede utilizar cualquier compuesto de piperazina para dicha reacción, los compuestos preferentes incluyen los seleccionados entre el grupo que consiste en 1,2-aminoetil piperazina, ácido 1,4 piperazindietansulfónico, piperazina anhidra, piperazina hidratada y combinaciones de los mismos.

Otros tensoactivos aniónicos utilizables son los alcoholes alcoxilados policarboxilados, preferentemente los seleccionados entre ácidos o sales orgánicas o inorgánicas de los siguientes compuestos: alcoholes alcoxilados lineales policarboxilados, alcoholes alcoxilados ramificados policarboxilados, alcoholes alcoxilados cíclicos policarboxilados y combinaciones de los mismos. Estos alcoholes alcoxilados policarboxilados contienen típicamente, como mínimo, dos radicales de ácido succínico por molécula. Los alcoholes alcoxilados policarboxilados preferentes son aquellos que presentan un esqueleto que contiene bloques de poli(óxido de propileno) y poli(óxido de etileno), y dichos alcoholes alcoxilados policarboxilados preferentes están fácilmente disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre POLY-TERGENT CS-1, un tensoactivo registrado de Olin Corporation. Si se desea, por lo menos una parte de los grupos ácidos del alcohol alcoxilado policarboxilado se neutraliza con una base a fin de obtener la sal correspondiente. Los ejemplos de bases adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos e hidróxidos no metálicos, incluidos el hidróxido de potasio, el hidróxido de amonio, el hidróxido de calcio, el hidróxido de magnesio, el amoníaco, las mono, di y trietanol aminas, y combinaciones de los mismos. Resulta preferente el hidróxido de sodio y, a pesar de que se puede utilizar hidróxido de potasio, no resulta preferente. La base orgánica o inorgánica se utiliza preferentemente, como mínimo, en una cantidad equimolar en relación con el número de moles de alcohol alcoxilado policarboxilado utilizado. El alcohol policarboxilado también puede contener un ácido policarboxílico, por ejemplo ácido poliacrílico, junto con el alcohol alcoxilado inicial y ésteres del alcoxilado del ácido policarboxílico.

Aunque, individualmente, los tensoactivos catiónicos y los tensoactivos anfóteros son aceptables para su utilización en el procedimiento según la presente invención, también se pueden utilizar en combinación, como mínimo, con un tensoactivo de una de las otras clases. Los tensoactivos catiónicos ilustrativos incluyen tensoactivos que contienen halogenuros de alquil triamonio, halogenuros de alquil dimetilo no lineales y halogenuros de alquil dimetil bencil amonio. Los tensoactivos anfóteros ilustrativos incluyen derivados de poliglicoléter, derivados de etoxilato oxazolina, lauramidopropil betaina y lecitina.

En el procedimiento según la presente invención, se pueden utilizar mezclas adecuadas basadas en diversas combinaciones de los tensoactivos descritos anteriormente. Dichas mezclas pueden ser cualquier combinación de dos o más tensoactivos de entre las cuatro grandes clases de tensoactivos descritas anteriormente. Dichas combinaciones pueden incluir mezclas de: aniónicos con aniónicos, aniónicos con no iónicos, aniónicos con catiónicos, aniónicos con anfóteros, catiónicos con catiónicos, catiónicos con anfóteros, no iónicos con no iónicos, no iónicos con anfóteros y anfóteros con anfóteros. Del mismo modo, se pueden obtener mezclas ternarias y cuaternarias de tensoactivos mediante la selección de tres o cuatro tensoactivos, respectivamente, entre las clases anteriormente descritas.

Convenientemente, se utiliza cualquier tensoactivo individual o combinación de dos, tres o cuatro tensoactivos de la siguiente lista ilustrativa: (a) no iónicos, incluidos alcoholes alcoxilados lineales (tales como tensoactivo POLY-TERGENT SLF-18, un producto de Olin Corporation), alcoholes etoxilados lineales (como tensoactivo NEODOL 91-8, un producto de la empresa Shell Corporation), alquil benceno etoxilado lineal (tal como tensoactivo TRITON X-100, un producto de Union Carbide Corporation), y copolímeros de bloque EO/PO (tal como tensoactivo POLY-TERGENT E-17A, un producto de Olin Corporation); (b) aniónicos, incluidos disulfonatos de alquil difenil éter (tal como tensoactivo POLY-TERGENT 2A1, un producto de Olin Corporation), ésteres de fosfato alquil fenil etoxilado (tal como tensoactivo Wayfos M-60, un producto de Olin Corporation), alcoholes alcoxilados carboxilados lineales (tal como tensoactivo POLY-TERGENT CS-1, un producto de Olin Corporation), ácido alquilbencensulfónico lineal (tal como tensoactivo BIOSOFT S-130, un producto de Stepan Company), sulfonatos alfaolefínicos (tal como tensoactivo BIO TERG AS-40, un producto de Stepan Company), dialquilsulfosuccinatos (tal como tensoactivo AROWET SC-75, un producto de Arol Chemical Products) y sulfatos de alquilo (tal como tensoactivo STEPANOL SLS, un producto de Stepan Company); (c) catiónicos, incluidos halogenuros de alquil triamonio (tal como tensoactivo CTAB, un producto de VWR Scientific Inc.), polioxietileno-cocoamina (tal como tensoactivo MAZEEN, un producto de PPG Industries), aminas alquílicas primarias (tal como tensoactivo ARMEEN, un producto de Akzo Chemical Co.), halogenuros de dicoco dimetilamonio (tal como tensoactivo JET QUAT, un producto de Jetco Chemical Inc.), halogenuros de diisodecil dimetilamonio (tal como tensoactivo AMMONYX K9, un producto de Stepan Company) y estearato de dietil aminoetilo (tal como tensoactivo CERASYNT 303, un producto de ISP Van Dyke); y (d) anfóteros, incluidos derivados de poliglicoléter (tal como tensoactivo ALBEGAL A, un producto de Ciba-Geigy), derivados de etoxilato oxazolina (tal como tensoactivo ALKATERG T-IV, un producto de Angus Chemicals), lauramida propil betaina (tal como tensoactivo LEXAINE C, un producto de Inolex Chemicals), lecitina (tal como tensoactivo CANASPERSE, un producto de Can Amoral), cocoanfodiacetato disódico (tal como tensoactivo MONATERICS, un producto de Mona Industries), sales grasas complejas de amina (tal como tensoactivo MAFO 13, un producto de PPG Industries), y óxido de cocoamina (tal como tensoactivo MACKAMINE CO, un producto de McIntyre Group Ltd.).

El dispersante o combinación de dispersante y tensoactivo se utiliza preferentemente en una cantidad total comprendida entre aproximadamente el 0,05 y el 10%, más preferentemente entre aproximadamente el 0,1 y el 5%, y de la forma más preferente entre aproximadamente el 0,5 y el 1,5% en peso, con relación al peso total de la mezcla de reacción.

La temperatura de la reacción puede ser cualquier temperatura que permita la precipitación de partículas de sal de piritiona. Las temperaturas preferentes para la reacción están comprendidas entre aproximadamente -10 y 100°C, y más preferentemente entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 95°C. Una temperatura de trabajo particularmente útil es una temperatura de aproximadamente 60-70°C.

Durante la reacción, se aplica energía sónica a la mezcla de reacción a fin de obtener una suspensión altamente uniforme de partículas no aglomeradas. Dicha energía sónica tiene una frecuencia comprendida entre 5 kHz y 105 kHz, y preferentemente entre aproximadamente 16 kHz y aproximadamente 20 kHz. También se pueden utilizar combinaciones de frecuencias en función de la configuración del dispositivo de sonicación en particular. La salida de potencia de energía que resulta de la energía sónica aplicada a la mezcla de reacción está comprendida entre 100 y 1.000 vatios, y preferentemente entre aproximadamente 400 y 600 vatios. Un ejemplo de dispositivo de sonicación adecuado que resulta útil según el procedimiento de la invención es un procesador acústico de campo cercano (NAP) modelo 3606 (comercialmente disponible a través de Advanced Sonic Processing Systems, Woodbury (Connecticut), EE.UU.), aunque en el procedimiento según la presente invención se puede utilizar cualquier dispositivo de sonicación.

Cabe señalar que los niveles de sonido que se pueden obtener mediante los niveles de energía sónica mencionados anteriormente pueden superar los 100 decibelios (dB) y, potencialmente, llegar a niveles de hasta 140 dB. A fin de evitar toda disfunción auditiva, deben seguirse los procedimientos de seguridad y de amortiguación del sonido cuando los niveles de decibelios son mayores de aproximadamente 80 dB.

Preferentemente, en el procedimiento por lotes descrito, pero que no forma parte de la presente invención, la energía sónica se aplica a la mezcla de reacción a través de una sonda climática que se pone en contacto directo con los reactivos. Son también factibles otros métodos de aplicación de energía sónica, tales como un conducto que transporta la energía sónica hasta el recipiente de reacción, o una cámara rodeada de transductores de energía sónica. Este último método es particularmente útil en la fabricación continua de partículas, tal como se describe más detalladamente a continuación.

Las partículas de sales de piritiona preparadas según el procedimiento de la invención tienen preferentemente un tamaño comprendido entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 50 micrones, más preferentemente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 15 micrones, y de la forma más preferente entre aproximadamente 0,1 y 5 micrones.

Las suspensiones de partículas no aglomeradas preparadas según el procedimiento de la invención se producen en régimen continuo. Tal como se describe más detalladamente a continuación, los procedimientos por lotes que no entran dentro del ámbito de la invención suelen comportar la colocación de todos los reactivos en un recipiente de reacción y la aplicación de energía al contenido de dicho recipiente de reacción. Alternativamente, el procedimiento por lotes puede incluir la colocación de todos los reactivos menos uno en el recipiente y la adición del único reactivo restante lentamente mientras se aplica energía sónica a la mezcla de reacción. En una realización de la invención, el procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en modo de "flujo continuo", tal como se muestra en la figura 1, a fin de obtener de forma rápida y continua una suspensión de partículas bien dispersada.

Tal como se muestra en la figura 1, el modo de "flujo continuo" del procedimiento según la invención utiliza un dispositivo de reacción de flujo continuo -10-, el cual incluye una cámara de reacción -12- que permite la mezcla continua de los reactivos. Los conductos de entrada -14-, -16- permiten a los reactivos entrar en la cámara de reacción -12-, mientras que un conducto colector -18- recoge el producto obtenido de la reacción continua. En una realización, un conducto de entrada de reactivo -14- puede transportar una solución acuosa de piritiona de sodio y un tensoactivo, y otro conducto de entrada de reactivo -16- puede transportar una solución acuosa de sulfato de zinc o cloruro de zinc.

El reactor presenta conjuntos de transductores de energía sónica -20- y -22- situados en lados opuestos de la cámara de reacción -12-. Los conjuntos de transductores -20- y -22- presentan unos respectivos alojamientos -24- y -26- que contienen los transductores de energía sónica -28- y -30-, de los cuales se muestran, respectivamente, los -28A- a -28C- y -30A- a -30C-. Los transductores de energía sónica están dispuestos por pares (es decir, -28A- y -30A-, -28B- y -30B-, y -28C- y -30C-). Cada transductor -28- aplica energía a una primera pared o lateral -32- de la cámara de reacción -12-, mientras que en el lado directamente opuesto un transductor asociado -30- aplica energía a la segunda pared -34-.

En la realización ilustrada, el conducto de entrada -14- desemboca en un extremo superior, en el sentido del flujo, de la cámara de reacción -12- a lo largo del lateral -32-. El tubo de entrada -16- desemboca en un punto inferior, en el

sentido del flujo, del conducto de entrada -14- a lo largo de una pared -36- transversal a las paredes -32- y -34-. La entrada del conducto de entrada de reactivo -16- a la cámara de reacción -12- está colocada de tal modo que introduce la solución del conducto -16- a la del conducto -14- en un punto próximo al primer par de transductores (-28A- y -30A-). A medida que los reactivos combinados fluyen a través de la cámara de reacción -12-, la energía sónica es aplicada por los transductores de energía sónica -28- y -30-, que están dispuestos a fin de exponer prácticamente toda la longitud de la cámara de reacción -12- a la energía sónica a medida que los reactivos se desplazan a través de la cámara de reacción -12- hacia el conducto colector -18-. Opcionalmente, pueden haber múltiples conductos de entrada -16- con entradas a la cámara de reacción -12- en múltiples ubicaciones longitudinales a lo largo de la misma. Además, dichos conductos de entrada -16- pueden estar situados en el lateral (no mostrado) opuesto al lateral -36-, o a lo largo de los laterales -32- y -34-. También se pueden incluir dispositivos adicionales, tales como un intercambiador de calor (no mostrado), a lo largo del recorrido de la cámara de reacción -12- a fin de mantener la temperatura adecuada durante la reacción.

Los dos flujos de reactivos contenidos en los conductos de entrada de reactivo -14- y -16- convergen en un extremo de la sucesión de pares de transductores, apareciendo partículas sólidas precipitadas. A medida que los reactivos convergen, y ventajosamente en el punto de contacto de los mismos, la energía sónica se aplica a la mezcla de reacción a través de los transductores de energía sónica. Sin pretender limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que la energía sónica, que se aplica en el punto de contacto de los reactivos entre sí, provoca un mezclado íntimo de los mismos en un período breve y aumenta la probabilidad de que la reacción llegue rápidamente a su deseada compleción. Preferentemente, los transductores de energía sónica de los dos conjuntos -20-, -22- emiten diferentes frecuencias de energía sónica, por ejemplo, de 16 kHz y 20 kHz. La aplicación de energía sónica a través de los transductores de energía sónica da lugar a la obtención de una suspensión uniforme de las partículas individuales no aglomeradas en el medio acuoso, presentando cada partícula un tamaño comprendido entre 0,1 y 30 micrones.

Los caudales adecuados para el proceso continuo según la presente invención están comprendidos entre 18,9 y 378,5 litros por minuto (entre 5 y 100 galones por minuto), y preferentemente entre 56,8 y aproximadamente 189,3 litros por minuto (entre aproximadamente 15 y aproximadamente 50 galones por minuto).

Se apreciará que, si bien los ejemplos muestran suspensiones de partículas de piritona obtenidas según el procedimiento de la invención, se puede preparar cualquier suspensión de partículas pequeñas mediante dicho procedimiento seleccionando adecuadamente los reactivos y los niveles de energía sónica aplicada. Además, el tamaño promedio de partícula de las partículas obtenidas según el procedimiento de reacción puede variar desde pequeño (por ejemplo, de 0,1 a 5 micrones) a grande (por ejemplo, de 10 a 30 micrones).

La suspensión uniforme y bien dispersada de partículas no aglomeradas preparada según el procedimiento de la invención resulta útil en la preparación de productos de cuidado personal (por ejemplo, champús, jabones, etc), productos de limpieza, pinturas, revestimientos, productos alimenticios, fertilizantes, productos químicos para piscinas y similares. Además, cuando se lleva a cabo en modo de operación continua, el procedimiento de la invención permite la generación de una mayor cantidad de partículas uniformes, bien dispersadas, no aglomeradas en una suspensión en un periodo breve en comparación con el procesamiento por lotes convencional. El elevado rendimiento del procedimiento de la invención permite una mayor eficiencia, menores costos y una mayor productividad de la planta de producción.

Cabe destacar asimismo que el procedimiento según la presente invención proporciona también un procedimiento eficaz para mezclar diversos líquidos, por ejemplo para formar una emulsión. En una realización, se combinan un líquido orgánico y un líquido acuoso según el procedimiento de la invención. La aplicación de energía sónica da lugar a una producción rápida y uniforme de una emulsión de los dos reactivos gracias a que da lugar a una mezcla bien dispersada de vesículas muy pequeñas de líquido acuoso y líquido orgánico.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar, aunque de ninguna manera limitar, el alcance de la presente invención. Todas las partes y porcentajes son en peso, y todas las temperaturas se expresan en grados Celsius, a menos que se indique explícitamente lo contrario.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1: Preparación continua de piritona de zinc

Se calentó una solución acuosa al 12,0% de la sal sódica de N-óxido de 2-mercaptopiridina (piritona de sodio) que contenía un 0,5% de DARVAN 1 y un 0,15% de metabisulfito de sodio a una temperatura comprendida entre 58 y 65°C. Dicha solución se suministró de forma continua a un procesador acústico de campo cercano ("PAN", modelo PAN-1808) de laboratorio, comercialmente disponible a través de Advanced Sonic Processing Systems, Woodbury (Connecticut), EE.UU.) a una velocidad de aproximadamente 156 gramos por minuto. Se introdujo una segunda solución de sulfato de zinc al 20% a temperatura ambiente en el procesador acústico a una velocidad de aproximadamente 56 gramos por minuto a fin de alcanzar una reacción estequiométrica con la solución de piritona de sodio. A medida que los reactivos se desplazaban a través de la unidad acústica, se aplicó una energía sónica de

16 kHz y 20 kHz y se aplicó un nivel de potencia de aproximadamente 500 vatios para mezclar los reactivos a medida que se formaba el producto de piritiona de zinc. Las partículas sólidas resultantes se aislaron por filtración. Tras la filtración, las partículas se lavaron con agua fría hasta eliminar toda la sal contaminante medida mediante la conductividad.

5 El análisis de la torta resultante de material indicó que las partículas de piritiona de zinc representaban aproximadamente un 35-55% en peso del material húmedo total. Una etapa opcional de filtración con utilización de un dispositivo de filtración Larox fue capaz de disminuir la cantidad de agua y aumentar la cantidad de piritiona en la torta hasta aproximadamente un 75-80% en peso. A continuación, la torta de filtración se convirtió en una dispersión acuosa con una concentración comprendida entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 65% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 50% en peso, y de la forma más preferente entre aproximadamente el 20 y el 48% en peso. Se pueden incluir aditivos opcionales, tales como tensoactivos, en la dispersión acuosa a fin de conservarla durante el almacenamiento. La dispersión acuosa también se puede esterilizar opcionalmente antes de su embotellado.

15 Las partículas se analizaron en un analizador de tamaño de partícula Horiba 910 y al microscopio, lo que puso de manifiesto la existencia de una suspensión bien dispersada y uniforme de partículas de piritiona de zinc no aglomeradas.

20 EJEMPLO 2: Preparación continua de piritiona de zinc

Se utilizaron el mismo procedimiento y las mismas cantidades de material descritos en el ejemplo 1 anterior. Sin embargo, el caudal de piritiona de sodio/DARVAN 1/solución de metabisulfito de sodio fue de 78 gramos por minuto, y el caudal de la solución de sulfato de zinc fue de 28 gramos por minuto. La sonicación, filtración y análisis de las partículas se llevaron a cabo tal como se describe en el ejemplo 1.

25 El análisis de la torta de material resultante indicó que las partículas de piritiona de zinc representaban aproximadamente un 35-55% en peso del material húmedo total. Una etapa opcional de filtración con utilización de un dispositivo de filtración Larox fue capaz de disminuir la cantidad de agua y aumentar la cantidad de piritiona en la torta hasta aproximadamente un 75-80% en peso. A continuación, la torta de filtración se convirtió en una dispersión acuosa con una concentración comprendida entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 65% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 50% en peso, y de la forma más preferente entre aproximadamente el 20 y el 48% en peso. Se pueden incluir en la dispersión acuosa aditivos opcionales, tales como tensoactivos, a fin de conservarla durante el almacenamiento. La dispersión acuosa también se puede esterilizar opcionalmente antes de su embotellado.

35 Las partículas se analizaron en un analizador de tamaño de partícula Horiba 910 y al microscopio, lo que puso de manifiesto la existencia de una suspensión bien dispersada y uniforme de partículas de piritiona de zinc no aglomeradas.

40 EJEMPLO 3: Preparación continua de piritiona de zinc

A. Preparación a escala de laboratorio:

45 Se utilizaron el mismo procedimiento y las mismas cantidades de material descritos en el ejemplo 1 anterior. Sin embargo, el caudal de piritiona de sodio/DARVAN 1/solución de metabisulfito que atravesaba el reactor NAP-1808-TC, que se modificó a fin de incluir los conductos de entrada -14- y -16-, tal como se muestra en la figura 4, fue de 312 gramos por minuto, y el caudal de solución de sulfato de zinc fue de 112 gramos por minuto. La sonicación, filtración y análisis de las partículas se llevaron a cabo tal como se describe en el ejemplo 1.

50 B. Preparación a escala de planta piloto:

55 Se utilizaron el mismo procedimiento y las mismas cantidades de material descritos en el ejemplo 1. Sin embargo, el caudal de piritiona de sodio/DARVAN 1/solución de metabisulfito de sodio fue de 29,5 kg (65 libras) por minuto suministrado asimismo al reactor NAP 3606, y el caudal de la solución de sulfato de zinc fue de 9,1 kg (20 libras) /min. La sonicación, filtración y análisis de las partículas se llevaron a cabo tal como se describe en el ejemplo 1.

60 El análisis de la torta de material resultante indicó que las partículas de piritiona de zinc representaban aproximadamente un 35-55% en peso del material húmedo total. Una etapa opcional de filtración con utilización de un dispositivo de filtración Larox fue capaz de disminuir la cantidad de agua y aumentar la cantidad de piritiona en la torta hasta aproximadamente un 75-80% en peso. A continuación, la torta de filtración se convirtió en una dispersión acuosa con una concentración comprendida entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 65% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 50% en peso, y de la forma más preferente entre aproximadamente el 20 y el 48% en peso. Se pueden incluir aditivos opcionales, tales como tensoactivos, en la dispersión acuosa a fin de conservarla durante el almacenamiento. La dispersión acuosa también se puede esterilizar opcionalmente antes de su embotellado.

65

Las partículas se analizaron en un analizador de tamaño de partícula Horiba 910 y al microscopio, lo que puso de manifiesto la existencia de una suspensión bien dispersada y uniforme de partículas de piritiona de zinc no aglomeradas. El análisis por microscopía electrónica de barrido ("SEM") de las partículas puso de manifiesto que las mismas tenían una forma hexagonal con bordes y esquinas definidos. Las partículas no presentaron prácticamente ninguna "terrazza" del tipo encontrado en la mica y que suelen aparecer cuando se utilizan procedimientos convencionales por lotes en ausencia de sonicación.

EJEMPLO 4 (comparativo): Preparación por lotes de piritiona de zinc

Se cargaron 500,0 g de solución acuosa al 12,0% de la sal sódica de N-óxido de 2-mercaptopiridina (piritiona de sodio) en un reactor de vidrio de 4 cuellos de fondo redondo de 1 litro. Se colocó una sonda de sonicación en el interior del reactor a través del cuello ancho central. La punta de la sonda de sonicación se encontraba a una distancia comprendida entre 1,27 y 2,54 cm (0,5-1 pulgadas) del fondo del reactor. La potencia de la sonda de sonicación fue de aproximadamente 30 a 80 vatios y dio lugar a una frecuencia de sonicación de aproximadamente 10 kHz. Se añadieron 1,5 g de DARVAN 1 y 0,75 g de metabisulfito de sodio al reactor, y el mismo se calentó a 55°C, 72°C o 92°C, dependiendo del tamaño de partícula deseado. Se añadieron 185,0 g de una solución de sulfato de zinc al 20,0% (p:p), calentada previamente a 78-90°C, en el fondo del reactor durante 40 minutos. Durante la reacción, aparecieron partículas sólidas de piritiona de zinc.

Una vez completada la reacción, la sonicación prosiguió durante otros 30 minutos y el reactor se dejó enfriar a aproximadamente 55°C. El proceso de enfriamiento no se aceleró mediante ningún dispositivo de refrigeración. La suspensión de piritiona de zinc resultante era extremadamente fluida y se pudo aislar por filtración con un embudo Buchner utilizando un papel de filtro Whatman N°5. También era posible llevar a cabo el aislamiento por centrifugación. Tras la filtración o centrifugación, las partículas se lavaron con agua fría hasta eliminar toda la sal contaminante, medida por conductividad.

El análisis de la torta de material resultante indicó que las partículas de piritiona de zinc representaban aproximadamente un 35-55% en peso del material húmedo total. Una etapa opcional de filtración con utilización de un dispositivo de filtración Larox fue capaz de disminuir la cantidad de agua y aumentar la cantidad de piritiona en la torta hasta aproximadamente un 75-80% en peso.

A continuación, la torta de filtración se convirtió adecuadamente en una dispersión acuosa con una concentración comprendida entre aproximadamente el 5 y el 65% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 50% en peso, y de la forma más preferente entre aproximadamente el 20 y el 48% en peso. Se pueden incluir aditivos opcionales, tales como tensoactivos, en la dispersión acuosa a fin de conservarla durante el almacenamiento. La dispersión acuosa también se puede esterilizar opcionalmente antes de su embotellado.

Las partículas se analizaron en un analizador de tamaño de partícula Horiba 910 y al microscopio, lo que puso de manifiesto la existencia de una suspensión bien dispersada y uniforme de partículas de piritiona de zinc no aglomeradas.

EJEMPLO 5 (comparativo): Preparación por lotes de piritiona de zinc

Se utilizaron el mismo procedimiento y las mismas cantidades de material descritos en el ejemplo 4 anterior, con la excepción de que se sustituyó el DARVAN 1 con una combinación de tres tensoactivos. La combinación de tensoactivos se preparó mezclando 7,5 g de POLY-TERGENT 2A-1L aniónico, 7,5 g de POLY-TERGENT CS-1 aniónico y 15 g de cloruro de trimetilamonio catiónico (también conocido como CTAC).

La mezcla de tensoactivos premezclada se añadió a la piritiona de sodio contenida en el reactor con la sonicación en curso durante 10 minutos a fin de asegurar un mezclado adecuado. A continuación, se calentó el reactor a la temperatura deseada durante 10-30 minutos, y la precipitación, el enfriamiento, el aislamiento (por filtración o centrifugación) y el lavado se llevaron a cabo tal como se ha descrito en el ejemplo 4.

El análisis de la torta de material resultante indicó que las partículas de piritiona de zinc representaban aproximadamente un 35-55% en peso del material húmedo total.

Una etapa opcional de filtración con utilización de un dispositivo de filtración Larox (Larox Corp., Columbus (Maryland), EE.UU.) fue capaz de disminuir la cantidad de agua y aumentar la cantidad de piritiona en la torta hasta aproximadamente un 75-80% en peso. A continuación, la torta de filtración se convirtió adecuadamente en una dispersión acuosa con una concentración comprendida entre aproximadamente el 5 y el 65% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 50% en peso, y de la forma más preferente entre aproximadamente el 20 y el 48% en peso. Se pueden incluir aditivos opcionales, tales como tensoactivos, en la dispersión acuosa a fin de conservarla durante el almacenamiento. La dispersión acuosa también se puede esterilizar opcionalmente antes de su embotellado.

Las partículas se analizaron en un analizador de tamaño de partícula Horiba 910 y al microscopio, lo que puso de manifiesto la existencia de una suspensión bien dispersada y uniforme de partículas de piritona de zinc no aglomeradas.

5 EJEMPLO 6 (comparativo): Preparación por lotes de piritona de zinc

10 Se utilizó el mismo procedimiento descrito anteriormente para el ejemplo 4, con la salvedad de que se utilizaron 500 g de una solución de piritona de sodio al 22,4% en lugar de 500 g de una solución de piritona de sodio al 12%, y se utilizaron 103 g de una solución de cloruro de zinc al 50% en lugar de 185 g de una solución de sulfato de zinc al 20%. La cantidad de otros aditivos, la forma en que se agregaron, las temperaturas, la filtración, la centrifugación y el lavado de la torta se llevaron a cabo del mismo modo que en el ejemplo 4. La precipitación, la refrigeración, el aislamiento (por filtración o centrifugación) y el lavado se llevaron a cabo tal como se ha descrito en el ejemplo 4.

15 El análisis de la torta de material resultante indicó que las partículas de piritona de zinc representaban aproximadamente un 35-55% en peso del material húmedo total. Una etapa opcional de filtración con utilización de un dispositivo de filtración Larox fue capaz de disminuir la cantidad de agua y aumentar la cantidad de piritona en la torta hasta aproximadamente un 75-80% en peso.

20 A continuación, la torta de filtración se convirtió adecuadamente en una dispersión acuosa con una concentración comprendida entre aproximadamente el 5 y el 65% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 50% en peso, y de la forma más preferente entre aproximadamente el 20 y el 48% en peso. Se pueden incluir aditivos opcionales, tales como tensoactivos, en la dispersión acuosa a fin de conservarla durante el almacenamiento. La dispersión acuosa también se puede esterilizar opcionalmente antes de su embotellado.

25 Las partículas se analizaron en un analizador de tamaño de partícula Horiba 910 y al microscopio, lo que puso de manifiesto la existencia de una suspensión bien dispersada y uniforme de partículas de piritona de zinc no aglomeradas.

30 EJEMPLO 7: Formulación de champú anticaspa

(Ejemplo propuesto)

Se preparó una composición de champú anticaspa utilizando partículas no aglomeradas de piritona de zinc preparada tal como se describe en los ejemplos 1-6 anteriores junto con los siguientes ingredientes:

35	Componente A:	
	Agua	41,0%
	Silicato de magnesio y aluminio	1,0%
	Hidroxipropil metilcelulosa	0,8%
40	Componente B:	
	Piritona de zinc (dispersión acuosa al 25%)	4,0%
	Componente C:	
	Dietanolamina de ácido graso de coco	1,0%
45	Componente D:	
	Laurilsulfato de trietanolamina, 40%	40,0%
	Trietanolamina, 99%	3,2%
	Azul FD&C nº 1 (0,2%)	1,5%
50		
	Amarillo FD&C nº 5 (0,1%)	0,5%
	Fragancia	c.s.

La composición de champú anticaspa se preparó de la siguiente manera:

55 El componente A se preparó calentando agua a 70°C y disolviendo los otros dos componentes con agitación (aproximadamente 1.500 rpm). Se añadió el componente B y se prosiguió la agitación durante 5 minutos. La velocidad de agitación se redujo a aproximadamente 300 rpm. El componente C se fundió en un recipiente independiente y se añadió a la mezcla A/B. Se retiró el calor y el componente D se añadió mientras se enfriaba la mezcla.

60 EJEMPLO 8: Formulación de champú anticaspa II

(Ejemplo propuesto)

Se preparó otra composición de champú anticaspa utilizando piritona de zinc preparada tal como se ha descrito en los ejemplos 1-3 junto con los siguientes ingredientes:

65 Componente A:

	Agua desionizada	76,0%
	Laurilsulfato de amonio	15,0%
	Dietanolamina de ácido graso de coco	2,0%
5	Componente B:	
	Amida de ácido ftálico de sebo dihidrogenado	5,0%
	Piritiona de zinc (dispersión acuosa al 25%)	4,0%
	Componente C:	
	Conservante	c.s.
10	Componente D:	
	Ácido cítrico, sol. acuosa al 50% o hidróxido de sodio, solución acuosa al 50%	c.s.
	Componente E:	
	Cloruro de amonio	c.s.

15 La composición de champú anticasca se preparó de la siguiente manera:

Se mezclaron bien los componentes A y B en recipientes independientes. El componente A se calentó a 73,9-76,7°C (165-170°F) y se añadió el componente B. La mezcla se agitó durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se enfrió a 48,9°C (120°F) y se añadió el componente C. El pH de la mezcla resultante se ajustó a 5,0-6,2 con el componente D, y la viscosidad se ajustó con el componente E.

EJEMPLO 9: Champú anticasca con acondicionador I

(Ejemplo propuesto)

25 Se preparó una composición de champú anticasca y acondicionador utilizando piritiona de zinc preparada tal como se ha descrito en los ejemplos 1-3 junto con los siguientes ingredientes:

30	Componente A:	
	Agua desionizada	77,0%
	Laurilsulfato de amonio	20,0%
	Dietanolamina de ácido graso de coco	2,0%
	Componente B:	
35	Amida de ácido ftálico de sebo dihidrogenado	4,0%
	Piritiona de zinc (dispersión acuosa al 25%)	4,0%
	Dimeticona, 12.000 cps	0,5%
	Componente C:	
	Conservante	c.s.
40	Componente D:	
	Ácido cítrico, solución acuosa al 50%, o hidróxido de sodio, solución acuosa al 50%	c.s.
	Componente E:	
	Cloruro de amonio	c.s.

45 La composición de champú anticasca y acondicionador se preparó de la siguiente manera:

Se mezclaron bien los componentes A y B en recipientes independientes. El componente A se calentó a 73,9-76,7°C (165-170°F) y se añadió el componente B. La mezcla se agitó durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se enfrió a 48,9°C (120°F) y se añadió el componente C. El pH de la mezcla resultante se ajustó a 5,0-6,2 con el componente D, y la viscosidad se ajustó con el componente E.

EJEMPLO 10: Champú anticasca con acondicionador II

(Ejemplo propuesto)

55 Se preparó otra composición de champú anticasca y acondicionador utilizando piritiona de zinc preparada tal como se ha descrito en los ejemplos 1-3 junto con los siguientes ingredientes:

60	Componente A:	
	Agua desionizada	21,75%
	Cloruro de guar hidroxipropil triamonio	0,30%
	Silicato de magnesio y aluminio	0,70%
	Piritiona de zinc (dispersión acuosa al 25%)	4,0%
65	Componente B:	
	Laurilsulfato de sodio	30,0%
	Xilensulfonato de amonio, sol. acuosa al 40%	2,0%

	Componente C:	
	Cloruro de tricetilamonio	0,50%
	Alcohol cetílico NF	0,40%
5	Alcohol estearílico	0,40%
	Diestearato de glicol	2,00%
	Componente D:	
	Monoetanolamina de ácido graso de coco	1,70%
	Laurilsulfato de amonio	36,00%
	Componente E:	
10	Conservante	0,05%
	Fragancia y colorante	c.s.
	Componente F	
	Ácido cítrico, solución acuosa al 25%	c.s.

15 La composición de champú anticaspa y acondicionador se preparó de la siguiente manera: el componente A se preparó calentando agua a 50°C y dispersando el cloruro de guar hidroxipropil triamonio y el silicato de magnesio y aluminio con agitación rápida. La dispersión de piritiona de zinc se añadió a esta combinación con agitación. El pH del componente A se ajustó a 4,5-5,0 con el componente F. Ambos componentes de B se añadieron poco a poco al componente A, mezclando bien. El pH de la mezcla se ajustó a 5,7-6,3 con el componente F. En un recipiente independiente, el componente C se calentó a 70-75°C. La mezcla A/B se calentó a 70-75°C y se mezcló con el componente C, mezclando bien. Ambos componentes de D se añadieron a la mezcla caliente y se agitó bien. El pH de la mezcla se ajustó a 5,7-6,3 con el componente F. La mezcla se enfrió a 40-45°C y se añadió el componente E con agitación. Si se desea, la adición de entre un 0,05 y un 1% de cloruro de sodio puede aumentar la viscosidad del producto.

25 EJEMPLO 11: Champú anticaspa “extra body”
(Ejemplo propuesto)

30 Se preparó una composición de champú anticaspa y acondicionador “extra body” utilizando piritiona de zinc preparada tal como se ha descrito en los ejemplos 1-3 junto con los siguientes ingredientes:

	Componente A:	
	Agua desionizada	62,6%
35	Piritiona de zinc (dispersión acuosa al 25%)	4,0%
	Componente B:	
	Metilparabeno	0,30%
	Propilparabeno	0,10%
40	Propilenglicol	0,50%
	Cloruro de sodio	0,50%
	Componente C:	
	Laurilsulfato de trietanolamina	20,0%
	Monoetanolamina de ácido graso de coco	4,0%
45	Diestearato de etilenglicol	7,0%
	Componente D:	
	Sal cocodimónica de proteína animal hidrolizada	1,00%
	Componente E:	
	Azul FD&C nº 1	c.s.
50	Componente F:	
	Ácido cítrico, solución acuosa al 50%	c.s.

55 La composición de champú anticaspa y acondicionador se preparó de la siguiente manera: el componente A se calentó a 70°C. Los ingredientes del componente B se añadieron con agitación abundante hasta su disolución. Los ingredientes del componente C se añadieron a la mezcla de forma secuencial y se calentaron con agitación a 75°C. La mezcla se enfrió con agitación a 40°C y se añadieron los componentes D y E con agitación. El pH de la composición final se ajustó a 4,7 con el componente F.

60 Aunque la invención se ha ilustrado y descrito haciendo referencia a realizaciones ilustrativas de la misma, se apreciará que se pueden llevar a cabo los cambios anteriores y otros, así como omisiones y adiciones en la forma y los detalles de la misma, sin apartarse del ámbito de la invención tal como se expone en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento continuo para la preparación de una suspensión o una dispersión de partículas sólidas no aglomeradas a escala comercial, con un caudal de producción comprendido entre 18,9 y 378,5 litros por minuto (entre 5 y 100 galones por minuto), comprendiendo dicho método la formación continua de las partículas mediante una reacción de transquelación, como mínimo, entre dos reactivos, poniendo en contacto dichos reactivos en un punto de contacto y aplicando energía sónica en dicho punto de contacto a fin de conseguir un mezclado íntimo y facilitar una rápida transquelación en dicho punto de contacto, consiguiendo de este modo el producto deseado, a la vez que se minimiza o se reduce la formación de subproductos no deseados, encontrándose dicho producto deseado, tal como se ha mencionado, en forma de suspensión o dispersión de las partículas no aglomeradas resultantes de dicha transquelación, en el que dicha energía sónica tiene una frecuencia comprendida entre 5 kHz y 105 kHz, y en el que dicha energía sónica tiene un nivel de energía comprendido entre 100 y 1.000 vatios.
- 10
- 15 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicho medio líquido comprende una solución acuosa.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la etapa de formación comprende la reacción de piritiona, o una sal soluble en agua de la misma, y una sal de metal polivalente soluble en agua en dicho medio líquido y en presencia de un tensoactivo, a fin de obtener dichas partículas de sal de piritiona.
- 20
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que dicha sal de piritiona soluble en agua se selecciona dentro del grupo que consiste básicamente en piritiona de sodio, piritiona de potasio, piritiona de litio, piritiona de amonio y combinaciones de las mismas.
- 25
5. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que dicha sal de piritiona soluble en agua constituye entre un 5% y un 25% en peso, con relación al peso total de la mezcla de reacción.
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que dicha sal de piritiona soluble en agua constituye entre un 12% y un 15% en peso, con relación al peso total de la mezcla de reacción.
- 30
7. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que dicha sal de metal polivalente soluble en agua es una sal divalente seleccionada dentro del grupo que consiste básicamente en sales de zinc, sales de estaño, sales de cadmio, sales de cobre, sales de zirconio, sales de magnesio, sales de aluminio, sales de nitrato, sales de acetato, sales de sulfato, sales de haluro y combinaciones de las mismas.
- 35
8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que dicha sal divalente se selecciona dentro del grupo que consiste básicamente en sulfato de zinc, cloruro de zinc, acetato de zinc, cloruro de cobre y combinaciones de los mismos.
- 40
9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que dicha sal divalente constituye entre un 1 y un 70% en peso, con relación al peso total de la mezcla de reacción.
10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que dicha sal divalente constituye entre un 5 y un 30% en peso, con relación al peso total de la mezcla de reacción.
- 45
11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que dicha sal divalente constituye entre un 15 y un 20% en peso, con relación al peso total de la mezcla de reacción.

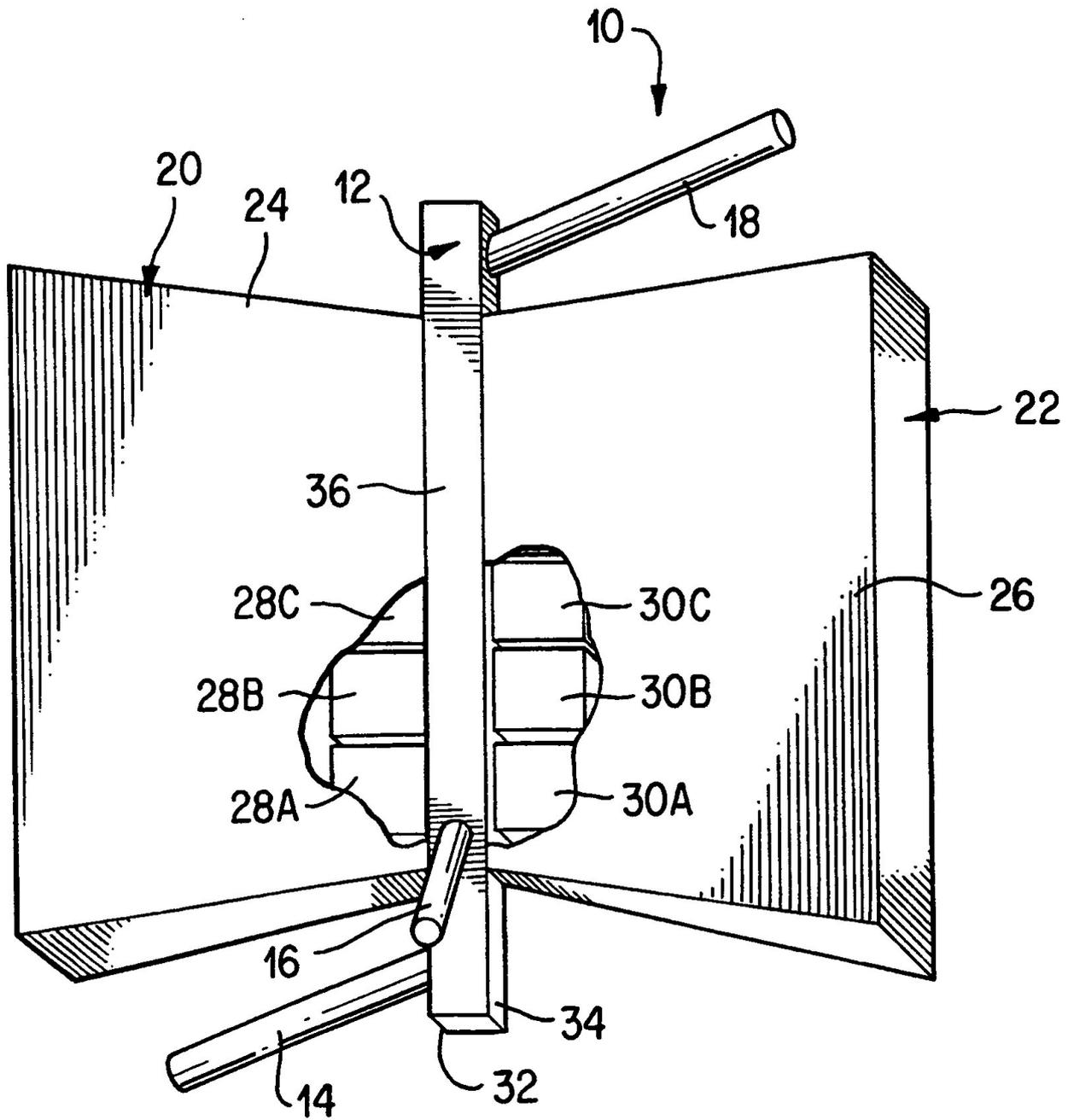


FIG. 1

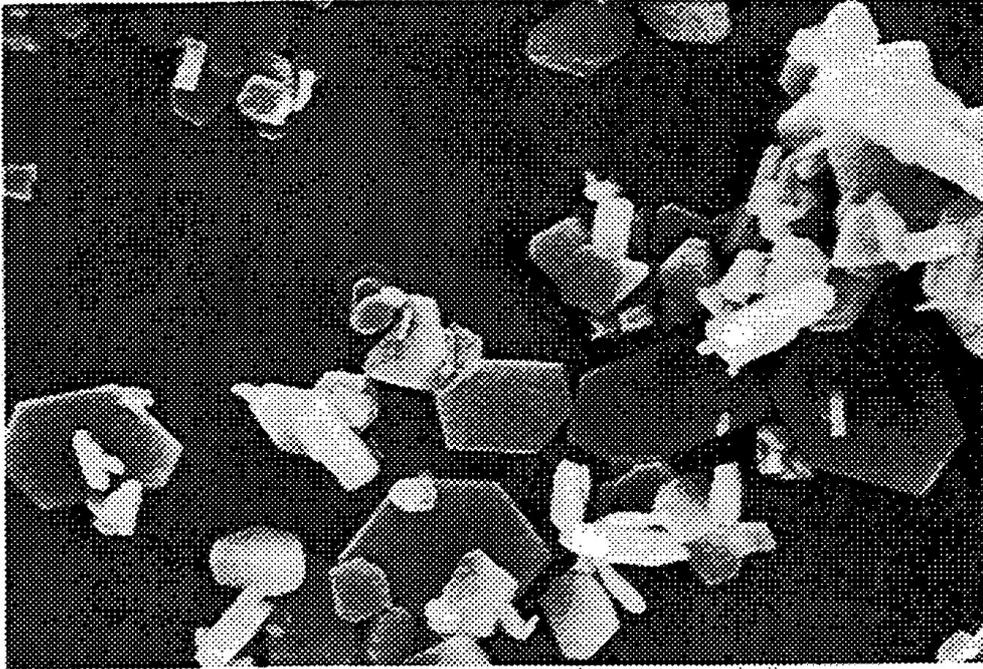


FIG.2

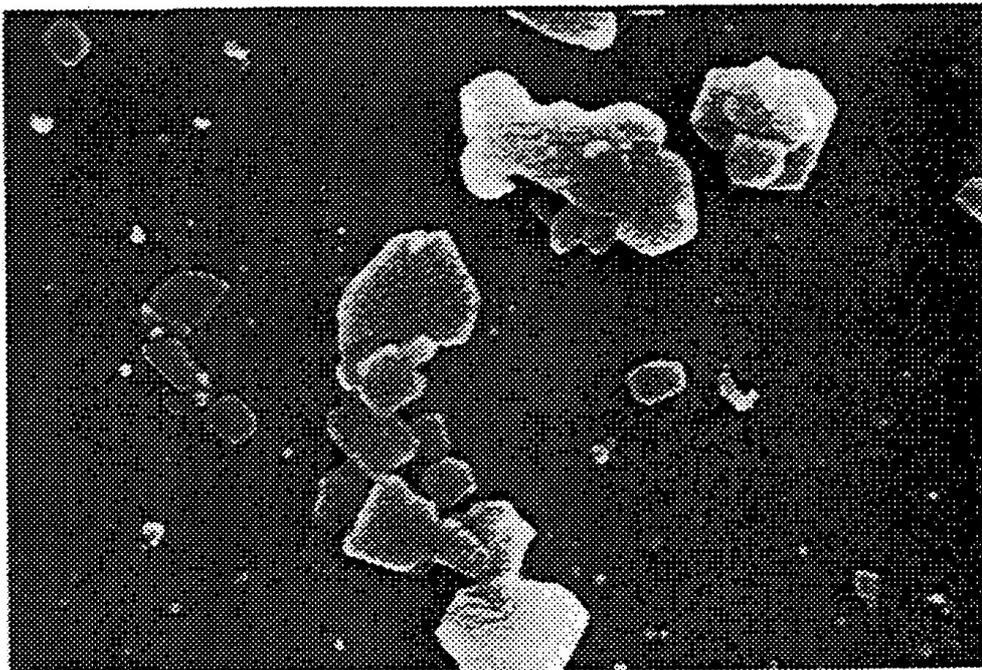


FIG.3

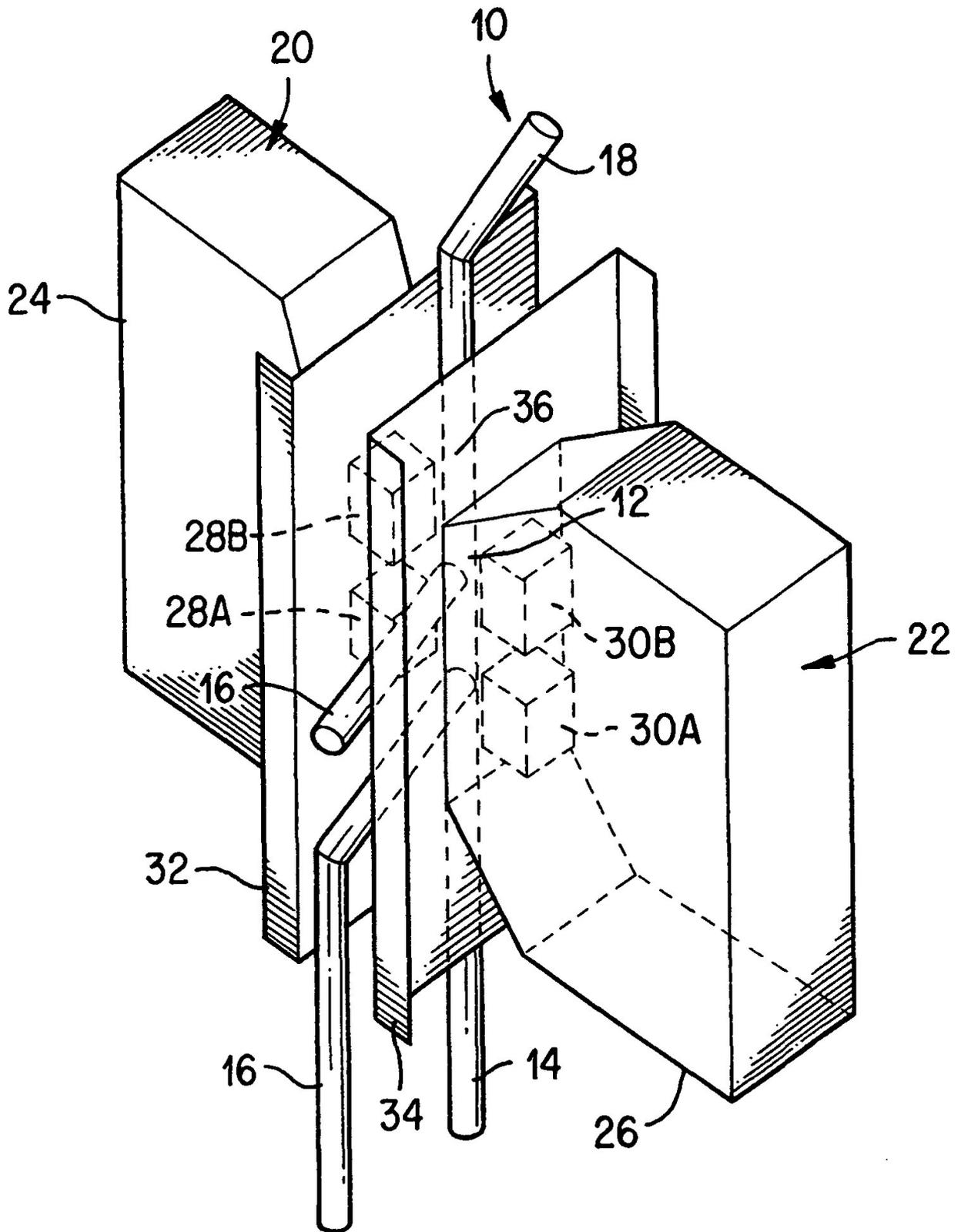


FIG. 4