

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 207**

51 Int. Cl.:

**C01B 11/06** (2006.01)

**C02F 1/76** (2006.01)

**C09K 21/02** (2006.01)

**A01N 59/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2004 E 04777735 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 1781567**

54 Título: **Composiciones de hipoclorito de calcio**

30 Prioridad:

**18.06.2004 US 872202**

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

**03.02.2014**

73 Titular/es:

**BIO-LAB, INC (100.0%)  
1735 NORTH BROWN ROAD  
LAWRENCEVILLE, GA 30043, US**

72 Inventor/es:

**GARRIS, JOHN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 441 207 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

Composiciones de hipoclorito de calcio

- 5 La presente invención se refiere en general a composiciones estables de hipoclorito de calcio, y más particularmente a composiciones que tienen una estabilidad mejorada. Se describe también en el presente documento un procedimiento para estabilizar hipoclorito de calcio.

**Antecedente de la invención**

- 10 El hipoclorito de calcio (hipo cal) se conoce desde hace casi 100 años. Inicialmente, el hipo cal sin refinar, que se conocía como "polvo blanqueante" se producía con un contenido aproximadamente del 35 % de cloro disponible. En la década de los 30 del siglo pasado, los fabricantes tuvieron éxito al refinar el hipo cal; se produjo hipo cal anhidro que contenía un 80 % de cloro disponible o más. Tras algunos incendios, se llevaron a cabo investigaciones que  
15 mostraron que el hipo cal con un 70 % de cloro disponible era menos vigoroso que el que tenía un 80 % de cloro disponible, por tanto, los fabricantes limitaron el hipo cal a un 70 % de cloro disponible.

- El hipoclorito de calcio anhidro que contenía un 70 % de cloro disponible estuvo implicado en muchos incendios a bordo de buques que se produjeron durante los últimos años de la década de los 60 y los primeros años de la  
20 década de los 70 del siglo pasado y que produjeron daños importantes a las propiedades y pérdida de vidas. Debido a estos incidentes, los fabricantes de hipo cal produjeron formas hidratadas menos reactivas de hipo cal. Véanse las Patentes de los Estados Unidos N<sup>os</sup> 3.544.267; 3.895.099 y 4.053.429. Patentaron también sales hidratadas mezcladas con hipo cal anhidro para formar hipo cal hidratado. Véase la Patente de los Estados Unidos N<sup>o</sup> 3.793.216.

- 25 El hipoclorito de calcio hidratado que contiene al menos un 65 % de cloro disponible y entre aproximadamente 5,5 a 16 % de agua está disponible como se muestra en el Chemical Economics Handbook, Hypochlorite Bleaches (2003) SRI International. Aquellos que contienen del 5,5 al 10 % de humedad se han convertido en la forma comercial más ampliamente disponible y se han designado por las Naciones Unidas como UN 2880. Incluso con un 10 % de  
30 humedad, el hipo cal dihidratado no está completamente saturado con agua, la saturación completa necesitaría aproximadamente un 17 % de agua. El hipo cal comercial tiene menos cantidad de agua que la saturación debido a que un mayor contenido de agua tendría un efecto adverso sobre la estabilidad del hipo cal. Es bien conocida en la técnica la pérdida de estabilidad del cloro disponible en el hipo cal debida a la presencia del contenido de humedad, la temperatura y la humedad; véanse las patentes de los Estados Unidos N<sup>os</sup> 3.544.267, 4.355.014 y 4.965.016, y  
35 Bibby y Milestone, J. Chem. Tech. Biotechnol (34A), pp. 423- 430 (1984) .

- La comercialización de hipo cal hidratado además de los cambios en el almacenamiento del material a bordo de buques propuesto por Clancey, Journal of Hazardous Materials, (1) pp. 83-94, (1975/76) hizo que el hipo cal fuera más seguro durante su el transporte marino. Esto fue confirmado inicialmente por el trabajo de Mandell, Fire  
40 Technology (7), pp. 157-161 (1971), que mostró una endotermia para el hipo cal hidratado a 40 °C de acuerdo con la *calorimetría de barrido diferencial* (DSC). Esta endotermia, que no está presente en el material anhidro, se piensa que proporciona un pozo térmico para detener rápidamente una exotermia de tal manera que no se produzca la propagación. Esta investigación utilizó también ensayos que incorporaban cerillas, encendedores, o una gota de glicerina como fuente de ignición para el hipoclorito de sodio.

- 45 Un estudio de Cardillo, Rev. Combust, (48) pp, 300-305 (1994), concluyó que la adición de humedad disminuye la temperatura a la cual tiene lugar la descomposición del hipo cal Concluyeron también que podría aumentarse el calor generado durante la descomposición. Gray y Halliburton, Fire Safety Journal (35), pp. 223-239 (2000), investigaron el hipo cal hidratado basado en incendios en alta mar que sucedieron a finales de la década de los 90  
50 del siglo pasado. Concluyeron que el hipo cal hidratado tenía una temperatura ambiente crítica para grandes cantidades de material menor de lo que se pensaba anteriormente. Ambos estudios confirman que el hipo cal hidratado no es tan estable a la descomposición exotérmica de lo que se había notificado anteriormente. El subcomité de Transporte de Mercancías Peligrosas de la ONU (TDG) confirmó este punto utilizando un ensayo de descomposición autoacelerante (SADT) sobre diversos hipo cal fabricados. Véase, UN/SCETDG/21/INF.8 (2002).

- 55 Aunque se ha sido buscado durante mucho tiempo mejorar el cloro disponible y reducir la reactividad del hipo cal a la vez, otro problema con el uso de hipo cal, concretamente la formación de incrustaciones de calcio, se ha investigado igualmente. Desde los primeros usos del hipo cal como compuesto líquido blanqueante, las incrustaciones, tales como de carbonato de calcio, se han considerado un problema. Los inhibidores de las  
60 incrustaciones tales como pirofosfato de sodio, tripolifosfato de sodio, poliacrilato de sodio, ácido fosfonobutano tricarbónico y sales alcalinas de PESA y/o poli(ácido maleico) se han añadido para mejorar la transparencia de las disoluciones de hipo cal o para evitar las deposiciones de jabones y detergentes sensibles al calcio o reducir las incrustaciones en el equipo de alimentación de hipo cal. Mullins, en la Patente de los Estados Unidos N<sup>o</sup>. 5.112.521 y Faust, en la Patente de los Estados Unidos N<sup>o</sup>. 3.669.894, confirman también lo que sabían los expertos en la  
65 materia; es difícil encontrar aditivos que se puedan premezclar con hipo cal debido a que dichos aditivos pueden afectar la estabilidad del hipo cal produciendo una pérdida de cloro disponible, especialmente a temperaturas

elevadas.

Los investigadores han añadido materiales que redujeron el empolvado y aumentaron la resistencia a la ignición mediante encendedores, cerillas, o una gota de glicerina utilizando sales inorgánicas hidratadas de bajo punto de fusión pulverizadas en forma de grano tales como hidratos de sulfato de magnesio, hidratos de tetraborato de sodio, hidratos de sulfato de aluminio, e hidratos de fosfato de sodio; véase, la Patente de los Estados Unidos N° 4.146.676. Adicionalmente, se pueden usar también revestimientos de sales de metales alcalinos del tipo cloruro de sodio y materiales alcalinos del tipo hidróxido de calcio para tamponar las composiciones por encima de pH 9. Tanto la patente de los Estados Unidos N° 4.146.676 y el documento de *Pickens*, WO/99/61376, están de acuerdo en que de materiales ácidos producen una disminución en la estabilidad durante el almacenamiento.

Otros investigadores han añadido materiales al hipoclorito de calcio para proporcionar otras funciones. Para el tratamiento del agua, Loehr, Patente de los Estados Unidos N° 4.747.978, añadió de 0,1 a aproximadamente 3 % de sales de aluminio solubles en agua para aumentar la transparencia del agua. *Pickens* añadió sales de aluminio hidratadas siempre que fueran neutralizadas con una cantidad equivalente de sal de borato hidratada. Girvan, Patente de los Estados Unidos N° 5.676.844, añadió sales de borato hidratadas o ácido bórico para mejorar las propiedades del hipo cal. Robson, en la patente de los Estados Unidos N° 3.560.396, utilizó preparaciones de hipo cal con nitrato de sodio secas mediante pulverización para reducir la reactividad.

Solo dos composiciones inventivas que contienen formulaciones premezcladas con hipoclorito de calcio divulgan un aumento de estabilidad debido a la pérdida del cloro disponible, Jaszka, Patente de los Estados Unidos N° 3.036.013, añade una disolución de una sal soluble que reaccionaría con el hipoclorito de calcio para formar una sal de calcio insoluble en la superficie de cada gránulo. Este revestimiento aumentaría la estabilidad de la partícula en presencia de humedad e hidratación. Este revestimiento retardaría también la velocidad de disolución de la composición. Las sales adecuadas incluyen silicato de sodio, borato de sodio, carbonato de sodio, fosfato trisódico, fosfato disódico, y fluoruro de potasio. La composición de Murakami en la Patente de los Estados Unidos N° 4.355.014, utilizó al menos un 5 % de hidróxido de calcio para aumentar la estabilidad de las composiciones que contienen al menos un 4 % y hasta un 22 % de humedad. En ambos casos, el procedimiento y/o el material añadidos dieron como resultado una ralentización de la velocidad de disolución del hipo cal. Este no es un efecto deseable cuando se añade el material como una mezcla granular seca en una aplicación de tratamiento del agua u otras aplicaciones que necesitan una dosis rápida del cloro libre disponible.

En respuesta a los incendios en alta mar y a los incendios en almacenes de venta al por menor que se han producido durante los años 90 del siglo pasado, los fabricantes y vendedores de hipo cal continuaron investigando como hacer el hipo cal más seguro. Girvan promovió en el documento US 5.676.844 que la composición fuera menos reactiva basándose en los resultados del documento US 3.793.216, así como los beneficios algicidas y fungicidas de la composición.

La Patente de los Estados Unidos 6.638.446 utiliza un ensayo de oxidante UN DOT para clasificar su material, que contiene sulfato de magnesio heptahidratado como un no oxidante. Esta es también la reivindicación de *Pickens* en el documento WO 99/61376. Este ensayo, que se usa para clasificar materiales como oxidantes, ha estado bajo escrutinio debido a la variabilidad en función de la humedad relativa, la fuente de celulosa y la composición y el diámetro del cable de ignición, véase, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* (14), pp. 431-434, (2001) y el *Journal of Safety and Environment* (2), pp. 32-35, (2002). Como la celulosa es higroscópica, el agua hidratada podría interferir con los resultados de esta prueba. La patente US 6.638.446 enseña, a diferencia de otros ensayos anteriores que utilizaban un encendedor, una cerilla, o una gota de glicerina que ninguna de estas pruebas es exigente debido a la ausencia de combustible. Un ensayo mejor es uno que sea más severo y más reproducible que la prueba del oxidante UN/DOT.

La reactividad de las composiciones mostradas en la Patente de los Estados Unidos N° 3.793.216, utilizando una gota de glicerina se señaló por un tiempo de retardo en las reacciones así como en la propia reacción y la cantidad de destrucción de la muestra. La glicerina, así como el líquido de frenos son especialmente reactivos con hipoclorito de calcio. La reacción con el líquido de frenos se ha detallado químicamente, véase, *Journal of Forensic Sciences* (36), pp. 902-907, (1991). Esta reacción química exotérmica tiene inicialmente un periodo de retardo hasta que hace erupción una bola de fuego, la bola de fuego dura unos pocos segundos y consume todo el líquido de frenos y casi todo el hipoclorito de calcio dependiendo de la cantidad de material utilizado. La "frescura" del hipo cal es también un factor en la reacción.

El fundamento racional de cambiar el hipoclorito de calcio anhidro por hipoclorito de calcio hidratado fue convertir el producto más seguro debido a la descomposición debida a un cigarrillo, una chispa o una gota de contaminación por un compuesto orgánico. La adición de agua al hipo cal anhidro cambió las características del material incluyendo una única designación de sustancia química peligrosa como UN 2880; sin embargo, el hipo cal hidratado sigue siendo un material muy reactivo que puede ser adquirido por el consumidor. Los consumidores confiados no son plenamente conscientes del peligro potencial del material que poseen. De esta manera, existe la necesidad de fabricar un hipoclorito de calcio que contenga una formulación que proporcione al consumidor un producto que sea seguro para el transporte, el almacenamiento, y el uso. De acuerdo con esto, existe una necesidad de mejorar la

seguridad de las formulaciones de hipoclorito de calcio para proporcionar una mezcla funcional de rápida disolución, segura, estable para el tratamiento del agua y otras aplicaciones.

El documento US 4048351 describe un procedimiento donde se encapsulan partículas granulares con al menos una capa de una sal inorgánica hidratada de bajo punto de fusión.

5

### Sumario de la invención

Existe necesidad de una formulación de hipoclorito de calcio multifuncional que sea estable, más segura y se disuelva con rapidez que se pueda proporcionar rápidamente cloro libre disponible para el tratamiento de agua y otras aplicaciones. La presente invención tal como se define en las reivindicaciones proporciona una disolución para estas necesidades.

10

### Breve descripción de los dibujos

La presente invención se comprenderá adicionalmente con referencia a los dibujos que la acompañan, donde:

La Fig. 1 es un diagrama de temperatura en el tiempo de 3 réplicas de la reacción entre el hipoclorito de calcio y líquido de frenos;

20

La Fig. 2 es un diagrama de temperatura en el tiempo de las Reacciones entre el hipoclorito de calcio y fluido de líquido de frenos (control) en comparación con mezclas de hipoclorito de calcio y fluido de líquido de frenos; y

La Fig. 3 es un diagrama de temperatura en el tiempo del hipoclorito de calcio y el fluido de líquido de frenos con una mezcla de hipoclorito de calcio y bicarbonato de sodio y fluido de líquido de frenos.

25

### Descripción de la realización preferida

A fines de proporcionar una comprensión adicional de los principios de la invención, se hará referencia ahora a las realizaciones preferidas de la presente invención. Se utilizará un lenguaje específico para describir la misma, no obstante, se entenderá que no se pretende limitar de esta forma del alcance de la invención.

30

Muchas sales hidratadas y otros productos químicos pueden producir reacciones endotérmicas tras el calentamiento; véase el documento WO 99/11455. Para las sales hidratadas, la reacción endotérmica se produce generalmente como parte de una transición de fase (es decir, de sólido a líquido), de tal manera que se produce la endotermia cuando se libera agua. Las transiciones de fase se producen a diferentes temperaturas para diversos compuestos. A fines de simplificación, el punto de fusión se utiliza en el presente documento como el punto de transición de fase. La transición de fase para una sal dada puede estar por debajo de la temperatura ambiente (es decir, fosfato dipotásico hexahidratado) o por encima del punto de ebullición del agua (es decir, cloruro de magnesio hexahidratado). Véase, Thermochemica Acta (67), pp. 167-179 (1983). Cuando se produce, esta reacción endotérmica es fundamental para la adecuada liberación de agua durante una aplicación dada.

35

40

La cantidad de energía térmica absorbida varía para los diversos compuestos hidratados. Atributos del tipo de porcentaje en peso de agua o la enorme cantidad de aguas hidratadas no son buenas medidas de la cantidad de energía calorífica que puede estar absorbida. La entalpía,  $\Delta H$ , es el mejor medio por el cual se mide la energía calorífica absorbida; sin embargo, la mayor parte de las medidas se hacen utilizando moles de material. Desde la perspectiva de la formulación, el peso es un medio más habitual para medir materiales; de esta manera, el uso debe optimizarse sobre una base en peso. Para ambas propiedades químicas, se generó la Tabla 1 utilizando diversas referencias; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80ª Edición (1999), D. R. Lide; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 52ª Edición (1971), R. Weast; The Merck Index, 13ª Edición (2001), M. J. O'Neil, y col.; y Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties (1952), F. D. Rossini, y col. La Tabla 1 es una extensa lista, pero no una lista exhaustiva. Aunque se hace referencia aquí a sales inorgánicas hidratadas puras y sales dobles, se contemplan en el presente documento otras sales hidratadas más complejas.

45

50

Tabla 1

Sal	Punto de ebullición °C	Agua de hidratación	$\Delta$ de Hf Kcal/mol	Peso molecular	$\Delta$ de H cal/gramo	Porcentaje de agua
Cloruro de aluminio	100	6	-641,1	241,4	530,6	44,8
Cloruro de magnesio	117	6	-597,4	203,3	478,2	53,2
Selenuro de litio	n/a	9	-729,0	255,0	461,6	63,6
Carbonato de sodio	33 - 35	10	-975,6	286,1	444,9	63,0

ES 2 441 207 T3

Cloruro de litio	n/a	3	-313,5	96,4	439,9	56,1
Hidrogenofosfato de sodio	37	12	-1266,4	358,1	433,9	60,4
Metasilicato de sodio	40-48	9	-1002,0	284,2	418,0	57,1
Hidróxido de estroncio	100	8	-801,2	265,8	412,0	54,2
Fosfato trisódico	~ 75	12	-1309,0	380,1	408,8	56,9
Fluoruro de potasio	19,3	4	-418,0	130,1	402,2	55,4
Sulfato de magnesio	150	7	-808,7	246,5	400,0	51,2
Cloruro de calcio	30	6	-623,2	219,0	394,3	49,4
Sulfato de sodio	32,4	10	-1033,5	322,2	386,7	55,9
Sulfato de aluminio	86	18	-2118,5	666,4	385,8	48,7
Tetraborato de sodio	~ 75	10	-1497,2	381,4	371,0	47,3
Sulfato de magnesio	70-80	6	-736,6	228,5	369,0	47,3
Bromuro de magnesio	165	6	-575,4	292,2	359,0	37,0
Sulfato de rubidio y aluminio	99	12	-1448,0	520,8	356,0	41,5
Hidróxido de bario	78	8	-799,5	315,5	351,5	45,7
Sulfato de aluminio y potasio	80 - 92,5	12	-1447,7	474,4	347,6	45,6
Nitrato de magnesio	89	6	-624,4	256,4	346,5	42,2
Hidrogenofosfato de sodio	48,1	7	-913,3	268,1	340,6	47,1
Sulfato de níquel	31,5	7	-712,9	280,9	339,3	44,9
Sulfato de cinc	100	7	-735,1	287,5	336,0	43,9
Sulfato de berilio	~100	4	-576,3	177,1	333,6	40,7
Nitrato de litio	29,9	3	-328,6	123,0	324,6	44,0
Cloruro de estroncio	~ 60	6	-627,1	266,6	308,7	40,6
Nitrato de cinc	36,4	6	-550,9	297,5	299,2	36,3
Pirofosfato de sodio	76,3	10	-1468,2	446,1	290,1	40,4
Bromuro de calcio	38	6	-597,2	308,0	289,3	35,1
Sulfato de cobre	110	5	-544,5	249,7	286,2	36,1
Nitrato de cobre	24,4	6	-504,3	295,6	284,5	36,6
Nitrato de aluminio	73	9	-897,3	375,1	275,9	43,2
Tetraborato de sodio	120	5	-1143,5	291,3	263,7	30,9
Fluoruro de plata	n/a	4	-331,5	198,9	260,5	36,2
Yoduro de calcio	n/a	8	-700,7	437,9	252,4	32,9
Bromuro de litio	44	2	-229,9	122,3	250,4	29,5

## ES 2 441 207 T3

Yoduro de litio	73	3	-285,0	187,9	249,2	28,8
Bromuro de estroncio	88	6	-604,4	355,5	243,3	30,4
Nitrato de calcio	~ 40	4	-509,4	236,2	229,4	30,5
Yoduro de estroncio	90	6	-571,2	449,5	197,8	24,1
Bromuro de sodio	36	2	-227,3	138,9	184,4	25,9
Nitrato de estroncio	100	4	-514,5	283,7	176,4	25,4
n/a – no disponible						

5 Para la aplicación al hipoclorito de calcio, es importante el momento en que se libera agua a partir de una sal hidratada. Si el agua se libera demasiado fácilmente, el agua puede transferirse fácilmente al hipoclorito de calcio reduciendo de esta manera la estabilidad del cloro. Si el agua no se libera de forma suficientemente rápida, la descomposición del hipo cal puede superar el sistema durante un incendio. La presente invención proporciona mezclas de al menos dos sales hidratadas con hipoclorito de calcio (tal como se especifica en las reivindicaciones) que proporcionan liberación de agua a reacciones de desactivación de forma suficientemente rápida y reduzcan el potencial de incendio proporcionando a la vez un aumento de la estabilidad del cloro en comparación con las mezclas que están disponibles actualmente. Se dan a conocer también en el presente documento mezclas con otros compuestos endotérmicos e hipo cal. Adicionalmente, las mezclas de la invención actual proporcionan beneficios añadidos a los usuarios incorporando otras funciones de tratamiento del agua a las diversas aplicaciones de las composiciones inventivas.

10 Tal como se ha indicado anteriormente, el hipoclorito de calcio hidratado es el desinfectante utilizado en la presente invención. En las realizaciones preferidas, el hipoclorito de calcio hidratado contiene al menos un 55 % de cloro disponible, y de forma más preferible al menos un 65 % de cloro disponible. El hipo cal hidratado contiene idealmente entre un 5 % y un 22 % de agua, y de forma más preferible, el hipoclorito de calcio hidratado contiene aproximadamente de un 5,5 % a un 10 % de agua.

15 La concentración de hipoclorito de calcio hidratado de la presente invención está preferentemente entre aproximadamente un 40 % y un 90 % en peso. Preferentemente, las composiciones de la presente invención contienen entre aproximadamente un 50 % y un 85 % de hipoclorito de calcio hidratado. Lo más preferible, las composiciones de la presente invención contienen aproximadamente un 60 % a un 80 % de hipoclorito de calcio hidratado.

20 En una realización de la invención, la sal hidratada tiene una temperatura de transición de fase, tal como se define por el punto de fusión, entre 19 °C y 200 °C, y de forma más preferible, entre 45 °C y 90 °C. La sal hidratada pura, doble o compleja es una sal hidratada inorgánica de fosfato, borato o sulfato, tal como se describe en las reivindicaciones.

25 Las sales inorgánicas hidratadas preferidas presentan una entalpía expresada en calorías/gramo de al menos 150, de forma más preferible al menos 250 calorías/gramo.

30 Las sales inorgánicas hidratadas que cumplen estos criterios de entalpía y punto de fusión son los hidratos de cloruro de aluminio, cloruro de magnesio, selenuro de litio, carbonato de sodio, cloruro de litio, hidrogenofosfato de sodio, metasilicato de sodio, hidróxido de estroncio, fosfato trisódico, fluoruro de potasio, sulfato de magnesio, cloruro de calcio, sulfato de sodio, sulfato de aluminio, tetraborato de sodio, sulfato de magnesio, bromuro de magnesio, sulfato de rubidio aluminio, hidróxido de bario, sulfato de potasio aluminio, nitrato de magnesio, hidrogenofosfato de sodio, sulfato de níquel, sulfato de cinc, sulfato de berilio, nitrato de litio, cloruro de estroncio, nitrato de cinc, pirofosfato de sodio, bromuro de calcio, sulfato de cobre, nitrato de cobre, nitrato de aluminio, tetraborato de sodio, fluoruro de plata, yoduro de calcio, bromuro de litio, yoduro de litio, bromuro de estroncio, y nitrato de estroncio. En la Tabla 1 anterior se muestran los hidratos representativos.

35 Las composiciones de la presente invención incluyen una composición de potencial de incendio reducido que comprende hipoclorito de calcio hidratado y al menos dos miembros seleccionados entre el grupo que consiste en sulfato de magnesio heptahidratado, sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado, fosfato trisódico dodecahidratado, trifosfato de sodio hexahidratado y tetraborato de sodio decahidratado, tal como se define en las reivindicaciones.

40 De forma más concreta, una composición preferida de la presente invención es una composición de potencial de incendio reducido que comprende hipoclorito de calcio hidratado, trifosfato de sodio hexahidratado, sulfato de magnesio heptahidratado, sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado y fosfato trisódico dodecahidratado.

De forma aún más concreta, una composición más preferida de la presente invención es una composición que comprende aproximadamente 40 a aproximadamente 90 % de hipoclorito de calcio hidratado, 0,1 a 19 % de sulfato de magnesio heptahidratado, 0,1 a 19 % de sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado, 0,1 a 19 % de fosfato trisódico dodecahidratado y 0,1 a 10 % de tripolifosfato de sodio hexahidratado.

5 Las composiciones desinfectantes de la presente invención son preferentemente productos sólidos granulados de cualquier tamaño o forma por encima de 150 micrómetros de diámetro. Las composiciones desinfectantes de hipo cal granulares se prefieren sobre las composiciones desinfectantes de hipo cal en polvo debido al riesgo de inhalación inherente a los polvos (los polvos respirables son partículas o aglomerados de partículas de menos de 10 aproximadamente 10 micrómetros de diámetro). Las composiciones desinfectantes granulares de la presente invención se preparan mediante cualquier mezcla o tecnología de mezcla estática o en proceso tal como una mezcladora en V, mezcladora de cinta, alimentadores de husillo, y similares. De forma alternativa, se pueden usar procedimientos de agrandamiento del tamaño de partículas, preferentemente la compactación o granulación simultánea para compactar las mezclas inventivas a partir de mezclas de polvo en gránulos.

15 Se pueden incorporar componentes adicionales tales como inhibidores de la incrustación, clarificadores de agua, agentes contra la formación de tortas, hidratantes, aglutinantes, agentes de volumen, agentes de liberación del molde, inhibidores de la corrosión, tensioactivos, agentes de deslizamiento, o colorantes en las composiciones de la presente invención. La selección de dichos componentes está comprendida en las capacidades de los expertos en la materia.

20 Se pueden usar las composiciones de la presente invención para tratar sistemas de agua en recirculación del tipo piscinas, balnearios urbanos, tuberías de agua caliente, inodoros, espejos de agua, sistemas de aguas industriales, fuentes, etc. Las composiciones de la invención desinfectarán, aclararán y reducirán la presencia de algas en los sistemas acuáticos poniendo en contacto una cantidad eficaz de la composición desinfectante de la presente invención con el sistema acuático mediante un procedimiento de aplicación adecuado. Los procedimientos de la aplicación pueden ser manuales o automáticos.

30 Se hará referencia ahora a los ejemplos específicos. Debe entenderse que los ejemplos se proporcionan para describir de forma más completa las realizaciones preferidas, y no se pretende por tanto que constituyan una limitación del alcance de la invención.

Ejemplo según la técnica antecedente 1

35 La Figura 1 muestra la predictibilidad de un único lote de hipoclorito de calcio que reacciona con un fluido de líquido de frenos. Tal como se ha descrito anteriormente, el hipoclorito de calcio reacciona de forma violenta con el fluido del líquido de frenos Dot 3 (Prestone) en una reacción de despolimerización de radicales libres de polietilenglicol éter. La reacción de 50 gramos de hipoclorito de calcio y 10 milímetros (ml) de fluido de líquido de frenos es predecible para un lote dado de hipoclorito de calcio. Se pueden producir variaciones en la reacción a partir de 40 diferentes lotes de hipo cal basándose en las propiedades del lote de hipoclorito de calcio, tales como la edad, el contenido de humedad y el tamaño de partículas.

45 La medida de la temperatura hecha en la Figura 1 se realizó con un termómetro IR con software de adquisición de datos (Fisher Scientific). El máximo de temperatura del termómetro es de 300 grados Celsius (C). Esta temperatura máxima se excede durante el periodo de tiempo donde la curva es plana a 300 °C.

50 La Figura 2 muestra la reacción de las mezclas de diversos compuestos hidratados mezclados con el hipoclorito de calcio. Las mezclas contienen 15 gramos de material hidratado y 35 gramos de hipoclorito de calcio. Estas se compararon con un control que contenía 50 gramos de hipoclorito de calcio. La entalpía ( $\Delta H$ ) y el punto de fusión (pf) son atributos de cada compuesto que cambian la curva de reacción. Las potenciales interacciones de cada compuesto con el hipoclorito de calcio pueden producir también cambios en la curva de reacción así como en la estabilidad del producto.

55 La Figura 2 muestra claramente que un punto de fusión bajo es claramente el factor más importante en la reducción de la reacción tal como se muestra en la salida de temperatura reducida del sulfato de sodio decahidratado (pf 32,4 °C) y del metasilicato de sodio no hidratado (pf 40 °C). Resulta también claro que la entalpía es también crítica debido a la reducción con el sulfato de sodio decahidratado es sustancialmente reducida ( $\Delta H = 386,7$  calorías/gramo); sin embargo, la reacción con metasilicato de sodio noahidratado ( $\Delta H = 418,0$  calorías/gramo) proporciona casi la detención súbita de la reacción.

60 Ejemplo 2

65 La reducción de la reactividad del hipoclorito de calcio es solamente un aspecto de la actual invención. Pocos aditivos son incluso compatibles con hipo cal. Las mezclas inventivas en el presente documento son también estables proporcionando una elevada cantidad de cloro disponible incluso tras someterse a las condiciones que tienen un efecto degradante sobre el cloro disponible presente en el hipoclorito de calcio. Se conocerán también

otros aspectos de la invención

Tal como se ha descrito anteriormente, el hipo cal se degrada en el tiempo. Esto se acelera con la presencia de calor y humedad. Las mezclas inventivas se almacenaron a 40 grados C en condiciones de humedad ambiente en un horno de convección. Estas condiciones podrían ser indicativas de potenciales condiciones de depósito en bodega y transporte para el material. La Tabla 2 muestra la creciente estabilidad del cloro en algunas formulaciones inventivas.

Cada 200 gramos de muestra contenían un 70 % (47 % de cloro disponible) de hipoclorito de calcio, 2 % de tripolifosfato de sodio hexahidratado, y el resto de la composición es tal como se muestra a continuación. Los componentes de la formulación son sulfato de magnesio heptahidratado ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), fosfato trisódico dodecahidratado (TSP,  $12 H_2O$ ), tetraborato de sodio decahidratado (Borax,  $10 H_2O$ ) y sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado (K-Alum,  $12 H_2O$ )

Tabla 2

MgSO4 7H2O	TSP 12 H2O	Borax 10 H2O	K-Alum 12 H2O	Días en almacenam.	Almacenam. Temp °C	Consistencia del material	Porcentaje disponible de cloro
28,0 %	-	-	-	56	40	Seco	28,3
-	28,0 %	-	-	61	40	Seco	28,3
-	-	28,0 %	-	63	40	Seco	22,3
-	-	-	28,0 %	60	40	Húmedo	30,7
7,0 %	7,0 %	7,0 %	7,0 %	62	40	Seco	38,2
9,3 %	9,3 %	-	9,3 %	61	40	Seco	42,7
9,3 %	18,7 %	-	-	56	40	Seco	35,5
-	9,3 %	-	18,7 %	55	40	Seco	38,1
-	18,7 %	-	9,3 %	59	40	Seco	33,7
9,3 %	-	9,3 %	9,3 %	55	40	Seco	32,5
3,5 %	17,5 %	3,5 %	3,5 %	61	40	Seco	37,9
3,5 %	3,5 %	3,5 %	17,5 %	60	40	Húmedo	37,4
3,5 %	3,5 %	17,5 %	3,5 %	54	40	Seco	18,8

Los ejemplos de las cuatro primeras líneas de la tabla son ejemplos comparativos.

El experimento anterior mostró que el fosfato trisódico dodecahidratado parece tener un efecto positivo sobre la estabilidad del cloro y tetraborato de sodio decahidratado parece tener un efecto negativo sobre la estabilidad a niveles superiores. Sulfato de aluminio y potasio en cantidades elevadas no tiene un efecto negativo sobre la estabilidad del cloro pero hace que la humedad de las muestras no sea aceptable para un producto comercial.

### Ejemplo 3

Basándose en los resultados del Ejemplo 2, se llevó a cabo un experimento simplificado sobre la consistencia del material y la capacidad de flujo del producto. Se retiró el tetraborato de sodio del experimento. Las muestras de 200 gramos estuvieron compuestas de una cantidad fija de sulfato de aluminio y potasio a una concentración nominal del 9 % para proporcionar beneficios a un agua de piscina aunque minimizando el efecto de la capacidad de flujo del producto. La formulación contenía un 2 % de tripolifosfato de sodio hexahidratado y un 70 % de hipoclorito de calcio. El sulfato de magnesio heptahidratado y el fosfato trisódico decahidratado se formularon en porcentajes diferentes para preparar el 19 % final de la fórmula. Se utilizó un control que contenía hipoclorito de calcio lineal como base para la comparación de los resultados de la capacidad de flujo. Las muestras se almacenaron en un horno de convección a 50 °C durante 6 días en condiciones de humedad ambiente. Esta temperatura es indicativa de las posibles condiciones de transporte y almacenamiento a corto plazo a las que puede estar expuesto un producto. En la Tabla 3 se muestran los resultados.

Tabla 3

MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	TSP 12 H <sub>2</sub> O	Días en almacenam.	Almacenam. Temp °C	Grado de capacidad de flujo	Consistencia del material	Descripción de la capacidad de flujo
Control		6	50	10	Seco	Gránulos en flujo libre
19,0 %	-	6	50	9	Ligeramente humedecido	Torta de gránulos menudos
-	19,0 %	6	50	2	Seco	Torta de gránulos secos
14,3 %	4,7 %	6	50	10	Seco	Gránulos en flujo libre
4,7 %	14,3 %	6	50	6	Seco	Flujo libre tras golpear ligeramente el recipiente
9,5 %	9,5 %	6	50	6	Seco	Flujo libre tras golpear ligeramente el recipiente

El material de control del hipoclorito de calcio era un material en flujo libre tras la exposición a las condiciones de ensayo. La única muestra que fue igual a hipo cal en la consistencia y en la capacidad de flujo del material era la muestra que contenía 14,3 % de sulfato de magnesio heptahidratado y 4,7 % de fosfato de sodio dodecahidratado. Las muestras que contenían 19 % de sulfato de magnesio heptahidratado se humedecieron ligeramente con gránulos que se adherían entre sí y a los laterales del recipiente. Las muestras que contenían un 19 % de fosfato trisódico dodecahidratado estaban secas y formaron una torta siendo necesario un esfuerzo significativo para romper las masas granulares. Las muestras que contenían un 4,7 % y un 14,3 %, y un 9,5 % de cada sulfato de magnesio heptahidratado y fosfato trisódico dodecahidratado, respectivamente tuvieron flujo libre tras golpear ligeramente el recipiente de muestra.

## Ejemplo 4

Se pesaron algunas muestras de 800 gramos de diferentes formulaciones, se mezclaron y se envasaron en un envase comercial de polietileno de alta densidad (HDPE). Estas mezclas a gran escala en envases comerciales se hicieron para ensayar la estabilidad, la consistencia del material y la capacidad de flujo así como el pH. Las mezclas comenzaron con un 70 % (47 % de cloro disponible) de hipoclorito de calcio hidratado, 2 % de tripolifosfato de sodio hidratado, y 28 % de mezclas contenidas en equilibrio de sulfato de magnesio heptahidratado, fosfato trisódico dodecahidratado, y sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado. Estas muestras se almacenaron a 40 °C en un horno de convección y condiciones de humedad ambiente durante un periodo de más de 3 meses. En la Tabla 4 se muestran los resultados

Tabla 4

MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	TSP 12 H <sub>2</sub> O	K-Alum 12 H <sub>2</sub> O	Días en almacenam.	Almacenam. Temp °C	Consistencia del material	Porcentaje disponible de cloro	pH
28,0 %	-	-	110	40	Ligeramente húmedo	27,3	10,1
-	28,0 %	-	110	40	Ligeramente húmedo	19,2	11,1
-	-	28,0 %	110	40	Ligeramente húmedo	27,5	8,1
14,0 %	14,0 %	-	110	40	Seco	34,8	10,4
-	14,0 %	14,0 %	110	40	Seco	36,1	9,1
14,0 %	-	14,0 %	110	40	Húmedo	20,0	8,3
9,3 %	9,3 %	9,3 %	110	40	Seco	34,5	9,0

Los ejemplos en las tres primeras líneas de la tabla 4 son ejemplos comparativos

Los resultados del ejemplo 4 muestran de forma definitiva el efecto sinérgico que fosfato trisódico dodecahidratado tiene sobre la estabilidad y la consistencia del material de las fórmulas de hipo cal que contienen tanto sulfato de magnesio heptahidratado como sulfato de aluminio y potasio o ambos materiales. Estas fórmulas estables tienen también un pH tan bajo como 9,0. Tal como se ha indicado anteriormente por los expertos en la materia, los materiales ácidos añadidos al hipoclorito de calcio hacen que el hipo cal sea inestable. Un pH más cercano al pH neutro es una ventaja en muchas aplicaciones de tratamiento de aguas, especialmente en piscinas y balnearios urbanos debido a la eficacia del cloro y a la comodidad del nadador se optimiza a pH 7,5.

#### Ejemplo 5

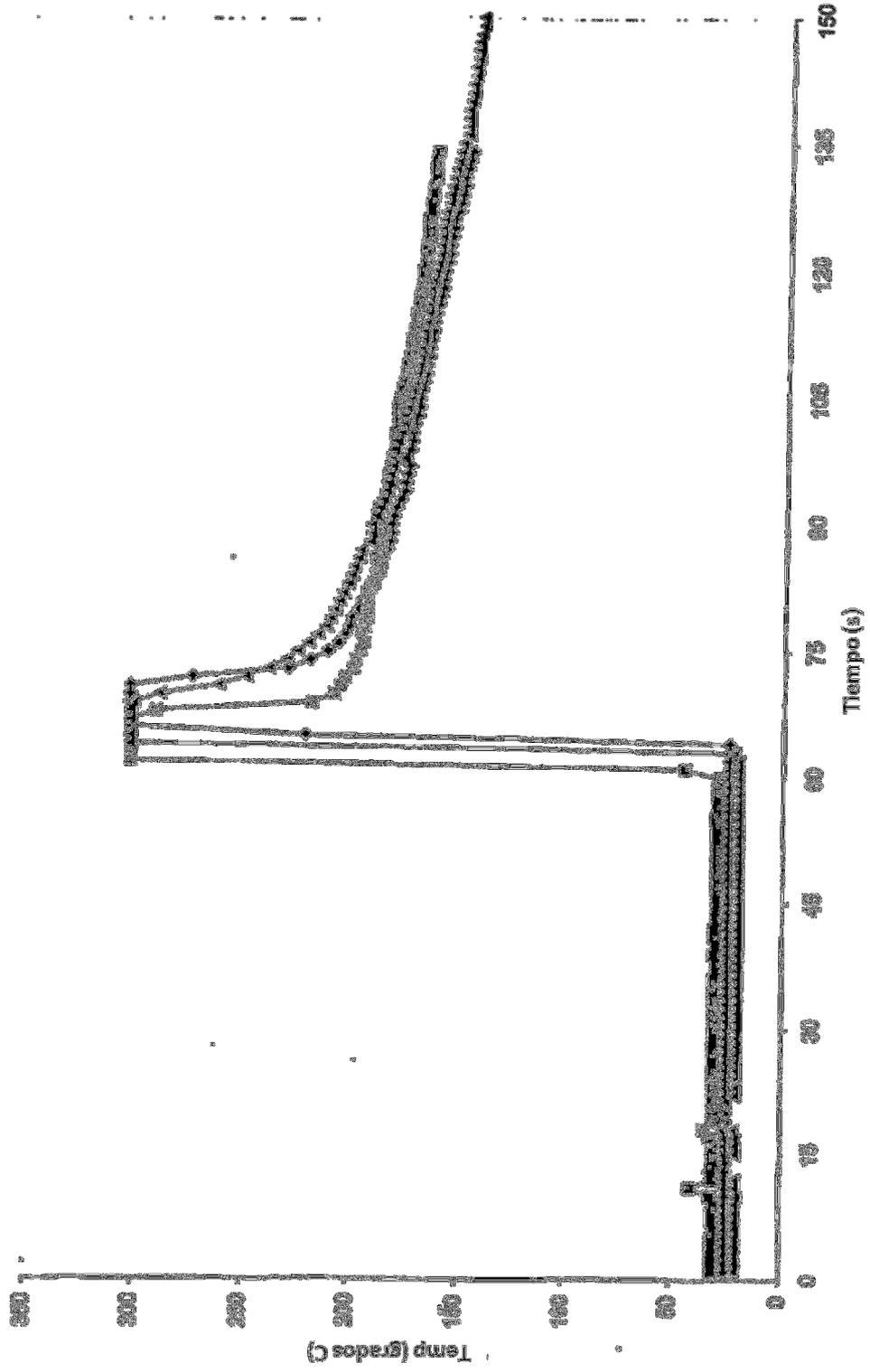
Aunque las sales inorgánicas hidratadas liberan agua que detiene rápidamente la reacción del hipo cal y del líquido de frenos, otros compuestos inorgánicos pueden tener también un efecto sobre esta reacción. El ácido bórico se descompone cuando se calienta y libera agua reduciendo eficazmente de esta manera una reacción exotérmica. Una mezcla del 30 % de bicarbonato de sodio y del 70 % de hipoclorito de calcio se descompone cuando se calienta para liberar dióxido de carbono reduciendo de esta manera una reacción exotérmica. En la Figura 3 se ilustra esto.

Basándose en los resultados de los ejemplos 1-4, se puede especificar una gama de diversas sales inorgánicas hidratadas, Las formulaciones estables contienen hasta un 30 % cada una de 2 sales hidratadas. Se pueden seleccionar las sales hidratadas a partir del grupo que consiste en sulfato de magnesio heptahidratado, sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado, fosfato trisódico dodecahidratado, trifosfato de sodio hexahidratado y tetraborato de sodio decahidratado. Las composiciones más preferibles podrían contener entre un 0,1 y un 19 % de sulfato de magnesio heptahidratado, 0,1 a 19 % de sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado, 0,1 a 19 % de fosfato trisódico dodecahidratado, 0,1 a 10 % de tripolifosfato de sodio hexahidratado, y 0,1 a 10 % de tetraborato de sodio decahidratado.

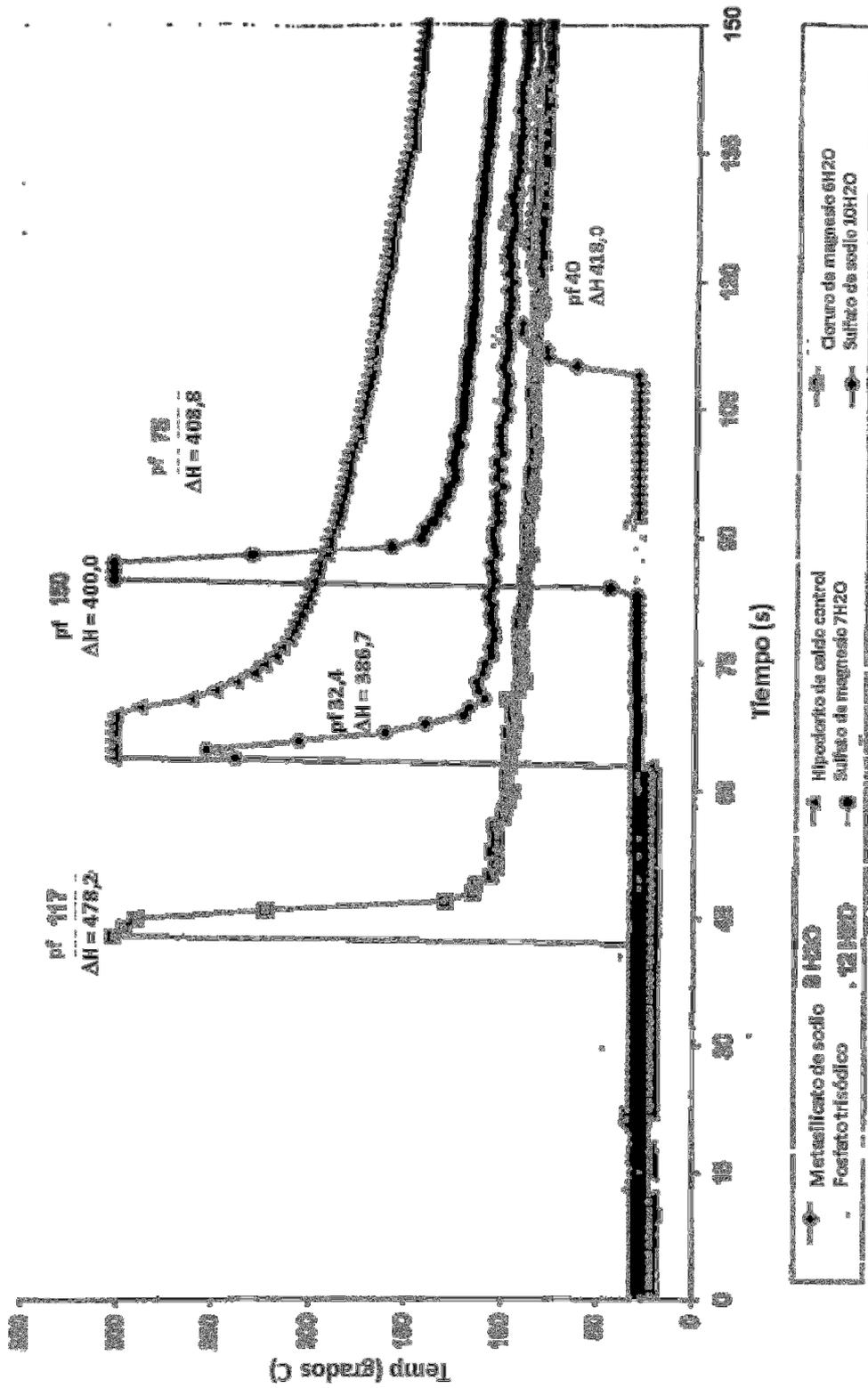
**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de potencial de incendio reducido y con estabilidad aumentada del cloro disponible que comprende al menos un 40 % en peso de hipoclorito de calcio hidratado, y al menos dos de 0,1 a 19 % en peso de sulfato de magnesio heptahidratado, 0,1 a 19 % en peso de sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado, 0,1 a 19 % en peso de fosfato trisódico dodecahidratado, 0,1 a 10 % en peso de tripolifosfato de sodio hexahidratado y 0,1 a 19 % en peso de tetraborato de sodio decahidratado.
- 10 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un 70 % de hipoclorito de calcio hidratado, un 14,3 % de sulfato de magnesio heptahidratado, un 9 % de sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado, un 4,7 % de fosfato trisódico dodecahidratado y un 2 % de tripolifosfato de sodio hexahidratado.
- 15 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el hipoclorito de calcio contiene entre un 5 % y un 22 % de agua.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde la concentración del hipoclorito de calcio hidratado es del 40 al 90 % en peso.

**Figura 1**  
3 Reacciones por replicado de hipoclorito de calcio + líquido de frenos



**Figura 2** Reacciones de hipoclorito de calcio + líquido de frenos (control) en comparación con mezclas de hipoclorito de calcio + líquido de frenos



**Figura 3** Hipoclorito de calcio + líquido de frenos en comparación con una mezcla de hipoclorito de calcio y bicarbonato de sodio + líquido de frenos

