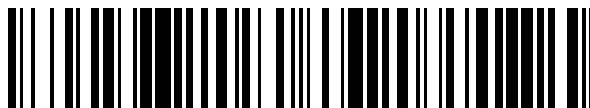


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 332**

21 Número de solicitud: 201431845

51 Int. Cl.:

C02F 1/76 (2006.01)

A01N 25/34 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

16.12.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.06.2016

Fecha de la concesión:

17.03.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

27.03.2017

73 Titular/es:

ERCROS, S.A. (100.0%)

**Avda. Diagonal, 593-595 10ª planta
08014 Barcelona (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**CORONAS CERESUELA, Joaquín;
PASETA MARTÍNEZ, Lorena;
SIMÓN GAUDÓ, Elena;
GRACIA GORRIA, Francisco Andrés y
ESPAÑA MARAVER, Francisco José**

74 Agente/Representante:

ZEА CHECA, Bernabé

54 Título: **Comprimidos para el tratamiento y desinfección de aguas**

57 Resumen:

Comprimidos para el tratamiento y desinfección de aguas, particularmente para aguas de piscinas y spas, que comprenden un derivado halogenado del ácido isocianúrico junto con un aditivo volátil, químicamente incompatible con el anterior encapsulado en un material microporoso o mesoporoso que tiene un tamaño de poro; un volumen de poro y una superficie específica determinada. Los comprimidos presentan estabilidad química, al tiempo que mantienen la actividad esperada tanto del derivado halogenado del ácido isocianúrico como del aditivo.

ES 2 574 332 B1

COMPRIMIDOS PARA EL TRATAMIENTO Y DESINFECCIÓN DE AGUAS

DESCRIPCIÓN

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a comprimidos útiles para el tratamiento y desinfección de aguas, tales como aguas de piscinas.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

El uso de derivados halogenados del ácido isocianúrico es ampliamente conocido en diversos sectores industriales desde hace muchos años. En particular, los ácidos cloroisocianúricos y sus sales son generalmente empleados en el tratamiento de aguas, por ejemplo en piscinas y en spas; en la formulación de detergentes; así como en la formulación de blanqueantes y de productos de limpieza. También se han utilizado en el saneamiento de equipos para procesar alimentos; en el tratamiento del agua en torres de refrigeración abiertas; en el blanqueo de pastas de papel, etc.

20 El uso de pastillas de ácido tricloroisocianúrico (ATCC) o dicloroisocianurato sódico (DCCNa), liberadoras de ácido hipocloroso, ya es una gran ventaja con respecto al uso de disoluciones de ácido hipocloroso o incluso de cloro gas, en el tratamiento del agua de piscinas, en cuanto a seguridad, rendimiento y comodidad o facilidad de uso. Además, tiene la importante ventaja de estabilizar la acción del cloro mediante el ácido cianúrico residual, 25 que frena el efecto destructor de los rayos ultravioletas.

Estos compuestos habitualmente se formulan en forma de polvo o gránulos, pero la dosificación es más fácil cuando están en forma de comprimidos.

30 Existe la necesidad de desarrollar comprimidos mejorados para el tratamiento y desinfección de aguas que comprendan un derivado halogenado del ácido isocianúrico junto con otros aditivos que permitan conferir propiedades adicionales deseables a los comprimidos que se emplean en el estado de la técnica, como por ejemplo repelentes de insectos, odorizantes, etc. Sin embargo, generalmente, dichos aditivos son productos volátiles, químicamente

incompatibles con los derivados halogenados del ácido isocianúrico. Esta incompatibilidad química se traduce en el desprendimiento de cloro gas como resultado de la descomposición del ácido cloroisocianúrico en presencia del aditivo, lo que a su vez se traduce en una reducción en la vida útil del comprimido, pérdida de efectividad, y descomposición, con los problemas de seguridad y medioambientales que conllevaría un desprendimiento de cloro.

Entre las soluciones propuestas en el estado de la técnica, está por ejemplo la descrita en la solicitud de patente GB1281796 en donde se preparan composiciones de ácidos cloroisocianúricos con agentes colorantes que son sensibles a la acción de los derivados halogenados del ácido isocianúrico por recubrimiento de dichos colorantes con una sal inorgánica soluble en agua y formadora de hidratos antes de su mezcla con el resto de componentes.

En el documento FR2982854 se describen comprimidos que comprenden ATCC, ADCC y/o sus sales para el tratamiento de piscinas. Los comprimidos comprenden junto con el agente ácido cloroisocianúrico un aditivo repelente de insectos o una fragancia, el cual es un agente fuertemente reductor, volátil. Los comprimidos descritos presentan al menos dos capas, la primera comprendiendo el repelente de insectos o la fragancia y la segunda capa conteniendo el ATCC. El agente repelente de insectos o la fragancia se absorben sobre un material absorbente, y dicho compuesto absorbente se incluye en una matriz inerte de una sal de ácido fuerte y de base fuerte compatible. Al coexistir dos capas diferentes, la tableta no se disuelve de manera homogénea; la capa formada por el agente repelente y la sal inorgánica, se disuelve notablemente más deprisa que la capa formada por el agente oxidante, no habiendo así una liberación controlada del repelente.

A pesar de las enseñanzas del estado de la técnica, todavía existe la necesidad de disponer de comprimidos que sean estables y que mantengan la efectividad en el tratamiento y desinfección de aguas, que se esperaría obtener por el hecho de contener simultáneamente un derivado halogenado del ácido isocianúrico y un aditivo volátil, químicamente incompatible con dicho derivado halogenado del ácido isocianúrico.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Los inventores han encontrado nuevos comprimidos que comprenden un derivado halogenado del ácido isocianúrico junto con un aditivo volátil, químicamente incompatible con el anterior, el cual está encapsulado en un material microporoso o mesoporoso de modo que se consigue alargar el tiempo de almacenamiento del comprimido sin que se produzca una descomposición del derivado halogenado del ácido isocianúrico, al tiempo que se consigue la liberación controlada del aditivo y mantener la efectividad esperada de los componentes activos del comprimido.

Esta combinación específica presenta un conjunto de propiedades mejoradas que no presentan en su totalidad otras combinaciones de agentes reactivos liberadores de cloro comúnmente utilizados. Así, el aditivo encapsulado y los componentes activos del comprimido de la presente invención no interactúan químicamente entre sí, de manera que no se produce un deterioro del mismo, por lo que el compuesto halogenado se mantiene estable. También se mejora el procesado de la pastilla con los aditivos de interés; de modo que de no estar encapsulados en las matrices porosas su mezcla homogénea con los demás componentes de la pastilla se vería dificultada. Asimismo, la velocidad de disolución de los comprimidos no se ve alterada por la presencia del aditivo encapsulado. Además, los comprimidos de la invención no dejan residuos en la fase acuosa a tratar. Por último, la liberación del aditivo en el agua se realiza de manera muy controlada.

Así, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un comprimido que comprende a) un derivado halogenado del ácido isocianúrico seleccionado entre ácido tricloroisocianúrico, ácido dicloroisocianúrico o una sal de los mismos; y b) un aditivo volátil, químicamente incompatible con el derivado halogenado del ácido isocianúrico, encapsulado en un material microporoso o mesoporoso que presenta un tamaño de poro comprendido entre 0,3 nm y 50 nm; un volumen de poro comprendido entre 0,05 cm³/g y 2 cm³/g; y una superficie específica comprendida entre 100 m²/g y 5000 m²/g.

La incompatibilidad química del aditivo volátil con el derivado halogenado del ácido isocianúrico se caracteriza porque dicho aditivo volátil provoca el desprendimiento de una cantidad de cloro gas de al menos 15 mg Cl₂ cuando se pone en contacto dicho aditivo sin encapsular con el derivado halogenado; el método de medición de dicho desprendimiento de cloro gas comprende las etapas:

- i) preparar una mezcla de aditivo y derivado halogenado, donde la cantidad de aditivo es del 0,1 % en peso en la mezcla,
- ii) poner en estufa a 60 ± 2 °C durante 15 horas,
- iii) borbotea el gas desprendido a un recipiente conteniendo una mezcla de yoduro potásico 10 % en peso y ácido sulfúrico 10 % en peso, y
- iv) valorar el yodo liberado con tiosulfato sódico 0,1 N.

Se calcula el yodo liberado con la fórmula: $\text{mg Cloro} = \text{Volumen tiosulfato (ml)} \times 0,1 \text{ N} \times 35,45 \text{ mg cloro/miliequivalentes de cloro}$.

- En una realización preferida, el comprimido de la invención está caracterizado porque el derivado halogenado del ácido isocianúrico se selecciona entre ácido tricloroisocianúrico, el ácido dicloroisocianúrico y sus sales. Las sales del ácido tricloroisocianúrico o del ácido dicloroisocianúrico son sales de metales alcalinos, como por ejemplo sales de sodio o potasio, o sales de metales alcalinotérreos, como por ejemplo sales de magnesio o calcio.
- De acuerdo con una realización más preferida, el derivado halogenado del ácido isocianúrico se selecciona entre el ácido tricloroisocianúrico y el dicloroisocianurato sódico.

Los comprimidos de la presente invención contienen una cantidad del derivado halogenado del ácido isocianúrico entre el 90 % y el 99 % en peso respecto al total del comprimido. Preferiblemente entre el 92,5 % y el 98,5 % en peso respecto al total del comprimido, siendo más preferido entre 94 % y 98 % en peso respecto al total del comprimido.

En el contexto de la presente invención, el término “microporoso” se refiere a aquellos materiales orgánicos o inorgánicos que presentan poros con un diámetro por debajo de 2 nm; mientras que el término “mesoporoso” se refiere a aquellos materiales orgánicos o inorgánicos que presentan poros con un diámetro de entre 2 a 50 nm.

Materiales microporosos y mesoporosos adecuados para la preparación de los comprimidos de la presente invención son aquellos que presentan un tamaño de poro comprendido entre 0,3 nm y 50 nm; un volumen de poro comprendido entre $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $2 \text{ cm}^3/\text{g}$; y una superficie específica comprendida entre $100 \text{ m}^2/\text{g}$ y $5000 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferiblemente, el material microporoso o mesoporoso presenta un tamaño de poro comprendido entre 0,4 nm y 15 nm; un volumen de poro comprendido entre $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$; y una superficie específica comprendida entre $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y $2000 \text{ m}^2/\text{g}$.

El tamaño de poro, volumen de poro y superficie específica son medidos utilizando métodos conocidos en la técnica. Las técnicas de adsorción para la determinación de la superficie (área BET), volumen y distribución de tamaño de poros de un material sólido se basa en los fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido objeto de estudio o adsorbente y el fluido que se adsorbe o adsorbato. El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa, cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido.

El análisis de área BET proporciona el valor del área superficial calculado por el método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller. La información obtenida a partir del volumen adsorbido permite determinar el área, la distribución porosa, el tamaño y volumen de poros en la muestra.

Se ha utilizado, en este caso, un aparato Tristar de Micromeritics.

Típicamente, la cantidad de aditivo encapsulado en el material microporoso o mesoporoso está comprendida entre 0,1 g aditivo/ g material y 1,5 g aditivo/ g material. Los límites vienen marcados por la cantidad que el material microporoso o mesoporoso permita.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el comprimido comprende una cantidad de aditivo comprendida entre 0,05 % y 1 % en peso respecto al peso total del comprimido. Preferiblemente, el comprimido comprende una cantidad de aditivo comprendida entre 0,1 % y 0,5 % en peso respecto al peso total del comprimido, más preferiblemente entre 0,1 % y 0,2 % en peso respecto al peso total del comprimido.

La confirmación de la encapsulación del aditivo en los poros del material microporoso o mesoporoso, así como la determinación de la cantidad de aditivo encapsulada puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas conocidas. Por ejemplo, mediante espectroscopía FTIR y termogravimetría respectivamente.

Los materiales microporosos o mesoporosos adecuados para la realización de la presente invención son aquellos que cumplen con las propiedades de tamaño de poro, volumen de poro y superficie específica anteriormente indicadas. Además, dichos materiales deben ser compatibles químicamente con el derivado halogenado del ácido isocianúrico empleado, de

tal manera que no provoquen el desprendimiento de una cantidad de cloro gas superior a 15 mg Cl_2 gas cuando se ponen en contacto con el derivado halogenado del ácido isocianúrico, cuando dicho desprendimiento de cloro gas se mide de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. De acuerdo con una realización preferida, el material microporoso o mesoporoso no debe provocar el desprendimiento de una cantidad de cloro gas superior a 7,0 mg Cl_2 gas cuando se pone en contacto con el derivado halogenado del ácido isocianúrico.

Así, los materiales microporosos o mesoporosos adecuados para la preparación de los comprimidos de la presente invención son aquellos que cumpliendo con las propiedades antes indicadas se seleccionan entre óxidos metálicos como la sílice (microporosa, mesoporosa, pirogénica, cristalina, precipitada, gel) y alúminas; silicatos y aluminosilicatos (MCM-41, SBA-15 entre otros); aluminofosfatos; arcillas como caolín, esmectitas, vermiculitas, atapulgita, sepiolita; estructuras metalo-orgánicas (MOF); organosílices mesoporosas; y zeolitas como la clinoptilolita, mordenita, zeolita A, zeolita X, silicalita y ZSM-5.

En una realización preferida de la presente invención, el aditivo se selecciona entre ~~un~~ repelentes de insectos, aromatizantes, perfumes o esencias. Preferiblemente, el aditivo es un repelente de insectos seleccionado entre ácido citronélico, ácido geránico, geraniol, IR3535 (etil 3-[acetil(butil)amino]propanoato) y la icaridina.

El comprimido de la presente invención además puede comprender otros componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en lubricantes, flocculantes, algicidas, secuestrantes de los iones responsables de la dureza del agua, y combinaciones de los mismos.

Típicamente, estos componentes adicionales que pueden estar presentes en el comprimido, están en una cantidad comprendida entre el 1 % y el 8 % en peso respecto al total del comprimido.

Ejemplos de lubricantes incluyen entre otros el ácido bórico, estearatos de calcio y magnesio o mica. Ejemplos de flocculantes incluyen entre otros el sulfato de alúmina, y/o el polihidroxiclورو de aluminio y mezclas de ellos. Ejemplos de algicidas incluyen entre otros,

el sulfato de hierro, el endotal, la quinoclamina, los cloruros o bromuros de N-alquil dimetil bencil amonio, el hipoclorito de calcio y/o el diclorofeno y mezclas de ellos. Ejemplos de secuestrantes de iones responsables de la dureza del agua incluyen los aminopolicarboxilatos, como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), los polifosfatos como 5 hexametáfosfato de sodio, los fosfonatos como el ácido aminotrimetilenfosfónico, el hidroxietano difosfónico y/o los hidroxicarboxilatos como ácido cítrico, ácido tartárico, y ácido glucónico y mezclas de ellos.

De acuerdo con una realización preferida, la cantidad de lubricante en el comprimido es de 10 entre el 0,5% y el 1,5% en peso.

En una realización preferida, la cantidad de floculante en el comprimido es de entre el 1% al 5% en peso.

15 En una realización preferida, la cantidad de algicida en el comprimido es de entre el 1% al 4% en peso.

En una realización preferida, la cantidad de secuestrante en el comprimido es de entre el 0,1% al 1% en peso.

20 Los comprimidos de la presente invención tienen la capacidad de liberar cloro en medio acuoso, por lo que son útiles para la desinfección y el tratamiento de agua. Así, un segundo aspecto de la invención es el uso de los comprimidos de la presente invención para el tratamiento y desinfección de aguas.

25 Otro aspecto de la invención se refiere a la preparación de los comprimidos de la presente invención. El procedimiento comprende: a) encapsular el aditivo en el material microporoso o mesoporoso; b) mezclar el derivado halogenado del ácido isocianúrico con el aditivo encapsulado en el material microporoso o mesoporoso; y c) comprimir la mezcla.

30 El aditivo volátil, químicamente incompatible con el derivado halogenado del ácido isocianúrico se encuentra encapsulado dentro de los poros del material microporoso o mesoporoso. Son conocidos en la técnica diferentes métodos de encapsulación, los cuales pueden ser empleados en la presente invención. Así, por ejemplo, el aditivo a encapsular

puede ser disuelto o suspendido en un disolvente adecuado, y posteriormente el material microporoso o mesoporoso se sumerge en la solución resultante durante un periodo de tiempo adecuado, hasta conseguir el encapsulamiento del aditivo dentro de los poros del material tras la eliminación del disolvente. Alternativamente, por ejemplo en el caso de

5 emplear estructuras metalo-orgánicas (MOF, de sus siglas en inglés metal-organic frameworks) como material poroso, es posible realizar el encapsulamiento del aditivo tanto en un solo paso como en dos pasos. En el proceso en dos pasos, en primer lugar se debe preparar el MOF y a continuación se dispone el MOF activado y sobre este se vierte el aditivo y se deja bajo agitación durante un periodo de tiempo determinado, y finalmente se

10 recupera por centrifugación. En el proceso en un solo paso, el aditivo se añade al medio de síntesis del MOF con la intención de que éste quede retenido en los poros durante la formación de la estructura del MOF.

Los comprimidos de la invención alternativamente pueden definirse por su procedimiento de

15 preparación y, por tanto, como comprimido obtenible por el procedimiento que comprende a) encapsular el aditivo en el material microporoso o mesoporoso; b) mezclar el derivado halogenado del ácido isocianúrico con el aditivo encapsulado en el material microporoso o mesoporoso; y c) comprimir la mezcla.

20 Otros objetos, ventajas y características de realizaciones de la invención se pondrán de manifiesto para el experto en la materia a partir de la descripción, o se pueden aprender con la práctica de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25 A continuación se describirán realizaciones particulares de la presente invención a título de ejemplo no limitativo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

Figura 1. Gráfica del análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR, utilizando un aparato

30 IRAffinity-1) de la sílice, del aditivo y del aditivo encapsulado en la sílice del ejemplo 1, revelando la presencia del aditivo en el material llamado aditivo@silice.

Figura 2. Análisis por termogravimetría (usando un aparato TGA/STDA 851e de Mettler Toledo) de la sílice, del aditivo y del aditivo encapsulado en la sílice del ejemplo 1, que

permite cuantificar la cantidad de aditivo encapsulado, refleja un 56 % de aditivo encapsulado en la sílice (aditivo@silice).

Figura 3. Gráfica del análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR, utilizando un aparato IRAffinity-1) del MOF activado, del aditivo y del aditivo encapsulado en el MOF del ejemplo 2, revelando la presencia del aditivo en el material llamado aditivo@MOF.

Figura 4. Análisis por termogravimetría (usando un aparato TGA/STDA 851e de Mettler Toledo) del MOF, del aditivo y del aditivo encapsulado en el MOF del ejemplo 2, que permite cuantificar la cantidad de aditivo encapsulado, refleja un 19 % de aditivo encapsulado en el MOF (aditivo@MOF).

Figura 5. Gráfica del análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR, utilizando un aparato IRAffinity-1) del MOF, del aditivo y del aditivo encapsulado en el MOF del ejemplo 3, revelando la presencia del aditivo en el material llamado aditivo@MOF.

Figura 6. Análisis por termogravimetría (usando un aparato TGA/STDA 851e de Mettler Toledo) del MOF, del aditivo y del aditivo encapsulado en el MOF del ejemplo 3, que permite cuantificar la cantidad de aditivo encapsulado, refleja un 26 % de aditivo encapsulado en el MOF (aditivo@MOF).

Figura 7. Gráfica del análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR, utilizando un aparato IRAffinity-1) del MOF, del aditivo y del aditivo encapsulado en el MOF del ejemplo 4, revelando la presencia del aditivo en el material llamado aditivo@MOF.

Figura 8. Análisis por termogravimetría (usando un aparato TGA/STDA 851e de Mettler Toledo) del MOF, del aditivo y del aditivo encapsulado en el MOF del ejemplo 4, que permite cuantificar la cantidad de aditivo encapsulado, refleja un 14 % de aditivo encapsulado en el MOF (aditivo@MOF).

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

A pesar de que se han descrito aquí sólo algunas realizaciones y ejemplos particulares de la invención, el experto en la materia comprenderá que son posibles otras realizaciones

alternativas y/o usos de la invención, así como modificaciones obvias y elementos equivalentes. Además, la presente invención abarca todas las posibles combinaciones de las realizaciones concretas que se han descrito. El alcance de la presente invención no debe limitarse a realizaciones concretas, sino que debe ser determinado únicamente por una
5 lectura apropiada de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1: Sílice+Aditivo:

En una placa Petri se dispusieron 500 mg de sílice desecada previamente y sobre ésta se
10 viertió el volumen correspondiente a 500 mg de aditivo previamente disuelto en 2,5 mL de etanol para favorecer la mezcla y tener una mejor homogeneización. Con la ayuda de una espátula se mezclaron ambas sustancias hasta obtener una mezcla homogénea que se dejó secar al ambiente. La sílice utilizada tenía un área superficial específica BET (usando un aparato Tristar de Micromeritics) de $182,3 \pm 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poros de $0,62 \text{ cm}^3/\text{g}$ y
15 un tamaño medio de poro de 13,6 nm.

En la Figura 1 se presenta el análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR, usando un aparato IRAffinity-1) de la sílice, del aditivo y del aditivo encapsulado en la sílice, revelando la presencia del aditivo en el material llamado aditivo@silice.

El análisis por termogravimetría (usando un aparato TGA/STDA 851e de Mettler Toledo), que permite cuantificar la cantidad de aditivo encapsulado, refleja un 56 % de aditivo encapsulado en la sílice (aditivo@silice), como muestra la Figura 2.

Aun teniendo un tamaño de poro (13,6 nm) mucho mayor que los encapsulantes que se verán a continuación, la sílice tiene la capacidad de dispersar homogéneamente el aditivo en su superficie, y después en la pastilla formulada con ella.

En la tabla 1 se recogen los resultados obtenidos para diferentes aditivos encapsulados en
30 sílice siguiendo el procedimiento descrito anteriormente:

Tabla 1.

Aditivo	% Encapsulado	
	(g aditivo/g sólido total)x100	
Ácido Geránico	55,7	
Ácido Citrónico	56,9	
Icaridina	53,5	
IR3535	58,7	
Geraniol	55,0	

Ejemplo 2: MOF+Aditivo (en dos pasos):

- 5 En un vial se dispusieron 100 mg de MOF activado (MIL-53 o MIL-88 A (Al)) y sobre el mismo se vertió 1 mL del aditivo de interés. Dicho vial se dejó bajo agitación a 60 °C durante uno, dos, cuatro o siete días. Tras este tiempo, el sólido se recuperó centrifugando a 10.000 rpm durante 10 minutos, se lavó una vez con etanol y se recuperó de nuevo mediante centrifugación bajo las mismas condiciones y se dejó secar al ambiente.

10

Puede observarse en las Figuras 3 y 4 tanto el análisis de espectroscopia FTIR como la termogravimetría, en este caso concreto con un 19% de aditivo encapsulado.

- Este mismo análisis de termogravimetría se hizo para todas las encapsulaciones usando MIL-53 como MOF y con varios aditivos y con distintos tiempo de encapsulación. En la tabla 2 siguiente se muestran los resultados obtenidos:

15

Tabla 2.

Aditivo	% Encapsulado			
	(g aditivo/g sólido seco)x100			
	1 día	2 días	4 días	7 días
Ácido Geránico	17,2	33,4	35,3	44,0
Ácido Citrónico	19,2	22,5	25	25,1
Icaridina	27,0	20,5	24,9	24,9
IR3535	26,0	22,1	26,1	25,2
Geraniol	22,1	32,0	29,1	36,7

En el caso del MIL-88 A (Al), la encapsulación sólo se llevó a cabo para un tiempo de 3 días. Al igual que para el MIL-53, a las muestras se les realizó análisis FTIR para comprobar la presencia del aditivo en el MOF y termogravimetría para determinar la cantidad de aditivo encapsulado. La Tabla 3 recoge los resultados de encapsulación obtenidos.

Tabla 3.

Aditivo	% Encapsulado (g aditivo/g sólido seco)x100
	3 días
Ácido Geránico	10,6
Ácido Citronélico	8,9
Icaridina	16,0
IR3535	21,0
Geraniol	11,3

Ejemplo 3: MOF +Aditivo (en un solo paso):

En este tipo de encapsulación, el aditivo es añadido al medio de síntesis con la intención de que éste quede retenido en los poros durante la formación de la estructura del MOF. Posee la ventaja de que la síntesis y la encapsulación se llevan a cabo en un único paso evitando así la necesidad de sintetizar primero el material, activarlo y posteriormente llevar a cabo la encapsulación.

En este caso en particular, se sintetizó el MIL-53 con ácido geránico en un solo paso:

En un matraz de bola se añadieron 5,20 gramos ($1,38 \cdot 10^{-2}$ moles) de nitrato de aluminio nonahidratado junto con 1,12 gramos ($6,74 \cdot 10^{-3}$ moles) de ácido tereftálico, 10 mL de agua destilada y 9 mL de etanol. En un recipiente aparte, se añadió el volumen correspondiente a 1 gramo de aditivo junto con 1 mL de etanol y se agitó hasta su total disolución vertiendo después el contenido del mismo sobre el matraz. Dicho matraz se puso bajo agitación en reflujo durante 3 días a 85 °C. El sólido se recuperó por centrifugación a 10.000 rpm durante 10 minutos, se lavó una vez con etanol y se recuperó de nuevo por centrifugación en las mismas condiciones. Se dejó secar al ambiente.

Puede observarse en las Figuras 5 y 6 tanto el análisis de espectroscopia FTIR como la termogravimetría, en este caso con un 26% de aditivo encapsulado.

5 Ejemplo 4: MOF +Aditivo (en un solo paso):

En este tipo de encapsulación, el aditivo es añadido al medio de síntesis con la intención de que éste quede retenido en los poros durante la formación de la estructura del MOF. Posee la ventaja de que la síntesis y la encapsulación se llevan a cabo en un único paso evitando
10 así la necesidad de sintetizar primero el material, activarlo y posteriormente llevar a cabo la encapsulación.

En este caso, en particular, se sintetizó el MIL-88 A (Al) con cualquiera de los aditivos en un solo paso:

15

Se prepararon dos disoluciones a saber:

1. En un matraz de bola se añadieron 2,98 gramos ($7,94 \cdot 10^{-3}$ moles) de nitrato de aluminio nonahidratado junto con 10 mL de agua destilada.

20

2. En un recipiente se añadieron 0,92 gramos ($7,94 \cdot 10^{-3}$ moles) de ácido fumárico junto con 4,8 mL de una disolución de 0,1 g/mL de hidróxido de sodio y 10,2 mL de agua destilada.

25 Ambos recipientes se pusieron bajo agitación hasta obtener disoluciones transparentes, momento en el que el contenido del recipiente que contenía el ácido fumárico se viertió sobre el matraz de bola. En otro recipiente, se viertió 1 mL de etanol y el volumen correspondiente a 1 gramo del aditivo de interés y se agitó hasta su total disolución. El contenido de éste se añadió también al matraz de bola, que se colocó a reflujo a 60 °C
30 durante 1 hora. El sólido se recuperó por centrifugación a 10.000 rpm durante 10 minutos, se lavó una vez con etanol y se recuperó de nuevo mediante centrifugación en las mismas condiciones. El sólido obtenido se dejó secar al ambiente.

Puede observarse en las Figuras 7 y 8 tanto el análisis de espectroscopia FTIR como la termogravimetría, en este caso con un 14% de aditivo encapsulado

En la Tabla 4 se recogen los resultados de encapsulación in-situ obtenidos para cada uno de los aditivos utilizados.

Tabla 4.

Aditivo	% Encapsulado (g aditivo/g sólido seco)x100
Ácido Geránico	13,4
Ácido Citronélico	12,2
Icaridina	16,6
IR3535	21,7
Geraniol	10,9

Ejemplo nº 5: Compatibilidad química de varios aditivos encapsulados con el ATCC y comparación con la de otros aditivos

Se pesó un total de 100 gramos de mezcla de ATCC y distintos aditivos encapsulados, en proporciones variables -según la cantidad de aditivo encapsulado en la matriz encapsulante para que la cantidad de aditivo fuese del 0,1 % en peso en la mezcla. Las diferentes mezclas se colocaron en un Erlenmeyer esmerilado de 500 mL. Se tapó con el dispositivo adecuado y éste se fijó con una pinza al Erlenmeyer.

El Erlenmeyer se colocó en la estufa a 60 ± 2 °C y se mantuvo durante 15 horas, pasadas las cuales se sacó y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante una hora.

Con la ayuda de una bomba de vacío se hizo borbotear el gas contenido en el Erlenmeyer a través de tres frascos lavadores, uno vacío de seguridad, otro que contenía aproximadamente 70 mL de yoduro potásico 10% en peso y 30 mL de ácido sulfúrico 10% en peso y el tercero vacío, también de seguridad. Esta operación duró cinco minutos, tiempo suficiente para que la presión sea al final inferior a 100 mm de Hg.

Se desconectaron los frascos lavadores del Erlenmeyer y se trasvasó el contenido del segundo frasco, junto con las aguas de su lavado, a otro Erlenmeyer de 500 mL.

Se valoró el yodo liberado con tiosulfato sódico 0,1N hasta desaparición del color amarillo.

5

En la Tabla 5 se recogen los resultados obtenidos con los aditivos microencapsulados en contacto con ATCC, expresando dicho resultado en gramos de cloro desprendidos en función del aditivo utilizado. Aparece también el resultado de liberación de cloro de 100 g de ATCC en condiciones similares como patrón de referencia.

10

Tabla 5.

Mezclas ATCC + Aditivos encapsulados (100 g de ATCC + 0,1 % aditivo)	mg Cl₂
ATCC + ácido citrónico encapsulado en sílice por impregnación	11,7 mg
ATCC + IR3535 encapsulado en MOF por impregnación (dos pasos)	5,3 mg
ATCC + IR3535 encapsulado en MOF in situ (un solo paso)	7,6 mg
ATCC + ácido geránico encapsulado en MOF in situ (un solo paso)	7,0 mg
ATCC	1,4 mg

La tabla 6 muestra los resultados obtenidos del contacto directo de ATCC con algunos de los aditivos sin encapsular.

15

Tabla 6.

Mezclas ATCC + Aditivos sin encapsular (100 g de ATCC + 0,1 % aditivo)	mg Cl₂
ATCC + IR3535	58 mg
ATCC + icaridina	219 mg
ATCC + ácido geránico	29 mg

La tabla 7 muestra los resultados obtenidos de compatibilidad de ATCC con el material poroso utilizado. Como puede observarse, algunos materiales porosos resultaron incompatibles químicamente con el ATCC puesto que provocan un desgase (desprendimiento de cloro gas) superior a 15 mg Cl₂ medido en las condiciones descritas anteriormente.

Tabla 7.

Mezcla 0,2 g material + 100 g ATCC	Naturaleza	Desgase [mg Cl ₂]
HKUST-1	MOF	8,7
MIL-53	MOF	1,1
MIL-88 A (Al)	MOF	2,8
ZSM-5(Zeolyst)	Zeolita	9,7
Sílice	Sílice precipitada	4,4
ZIF-8	MOF	51
UiO 66	MOF	35,4
MIL-88 A (Fe)	MOF	48,5
MIL-68	MOF	63,8
Faujasita (zeolita Y, Zeolyst)	Zeolita	69

El HKUST-1 es un MOF cuya composición es $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ donde el metal es cobre y el ligando orgánico es BTC (benceno- 1,3,5- tricarboxilato). Su estructura consiste en unidades $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (donde R es un anillo aromático) que se interconectan para formar un esqueleto tridimensional con canales de un tamaño de poro de alrededor de 0,6 nm. Su superficie específica BET está en torno a 1000 m²/g.

La ZSM-5 es una zeolita sintética, cuya fórmula química es $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Su área BET está en torno a 400 m²/g. Su tamaño de poro entre 0,5 y 0,6 nm.

Las zeolitas sintéticas se consiguen a través de un procedimiento de síntesis hidrotermal, es decir, tenemos un medio acuoso donde se encuentran los precursores que serán sometidos a altas temperaturas en un autoclave durante un determinado tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Comprimido que comprende

a) un derivado halogenado del ácido isocianúrico seleccionado entre ácido
5 tricloroisocianúrico, ácido dicloroisocianúrico y una sal de cualquiera de ellos; y

b) un aditivo volátil, químicamente incompatible con el derivado halogenado del ácido
isocianúrico, encapsulado en un material microporoso o mesoporoso; donde el material
microporoso o mesoporoso presenta un tamaño de poro comprendido entre 0,3 nm y 50 nm;
un volumen de poro comprendido entre 0,05 cm³/g y 2 cm³/g; y una superficie específica
10 comprendida entre 100 m²/g y 5000 m²/g.

2. Comprimido según la reivindicación 1, donde el aditivo volátil químicamente incompatible
con el derivado halogenado del ácido isocianúrico tiene la capacidad de provocar el
desprendimiento de al menos 15 mg Cl₂ gas cuando se pone en contacto dicho aditivo sin
15 encapsular con el derivado halogenado, el método de medición de dicho desprendimiento de
cloro gas comprende las etapas:

i) preparar una mezcla de aditivo y derivado halogenado, donde la cantidad de aditivo es del
0,1 % en peso en la mezcla,

ii) poner en estufa a 60 ± 2 °C durante 15 horas,

20 iii) borbotear el gas desprendido a un recipiente conteniendo una mezcla de yoduro potásico
10 % en peso y ácido sulfúrico 10 % en peso, y

iv) valorar el yodo liberado con tiosulfato sódico 0,1 N.

3. Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el derivado halogenado
25 del ácido isocianúrico se selecciona entre ácido tricloroisocianúrico y dicloroisocianurato
sódico.

4. Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la
cantidad del derivado halogenado del ácido isocianúrico es de entre el 90 % al 99 % en peso
30 del total del comprimido.

5. Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el
material microporoso o mesoporoso se selecciona entre una mica, un óxido metálico, un

silicato, un aluminosilicato, un aluminofosfato, una arcilla, una estructura metalo-orgánica (MOF), una organosílice mesoporosa y una zeolita.

6. Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el material microporoso o mesoporoso se selecciona entre una mica, una sílice microporosa, una sílice mesoporosa, una sílice pirogénica, una sílice cristalina, una sílice precipitada, una sílice gel, una alúmina, MCM-41, SBA-15, caolín, esmectita, vermiculita, atapulgita, sepiolita, clinoptilolita, mordenita, ZSM-5, HKUST-1, MIL-53, MIL-88 A (Al).

7. Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el comprimido comprende una cantidad de aditivo comprendida entre 0,05 % y 1 % en peso.

8 Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde el comprimido comprende una cantidad de aditivo comprendida entre 0,1 % y 0,2 % en peso.

9. Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde la cantidad de aditivo encapsulado en el material microporoso o mesoporoso está comprendida entre 0,1 g aditivo/ g material y 1,5 g aditivo/ g material.

10. Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde el aditivo se selecciona entre uno o más repelentes de insectos, uno o más aromatizantes, o uno o más perfumes o esencias.

11. Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde el aditivo es un repelente de insectos seleccionado entre ácido citronélico, ácido geránico, geraniol, IR 3535 (etil 3-[acetil(butil)amino]propanoato) y la icaridina.

12. Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-11 donde el material microporoso o mesoporoso presenta un tamaño de poro comprendido entre 0,4 nm y 15 nm; un volumen de poro comprendido entre 0,1 cm³/g y 1,5 cm³/g; y una superficie específica comprendida entre 150 m²/g y 2000 m²/g.

13. Comprimido según cualquiera de las reivindicaciones 1-12 donde además comprende otros componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en lubricantes,

floculantes, algicidas, secuestrantes de los iones responsables de la dureza del agua, y combinaciones de los mismos.

5 14. Comprimido según la reivindicación 13, donde dichos componentes adicionales están presentes en el comprimido en una cantidad comprendida entre el 1 % y el 8 % en peso respecto al total del comprimido.

10 15. Uso del comprimido como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-14, para el tratamiento y desinfección de agua.

15 16. Procedimiento para la preparación de un comprimido como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-14, que comprende: a) encapsular del aditivo en el material microporoso o mesoporoso; b) mezclar del derivado halogenado del ácido isocianúrico con el aditivo encapsulado en el material microporoso o mesoporoso; y c) comprimir de la mezcla.

Figura 1.

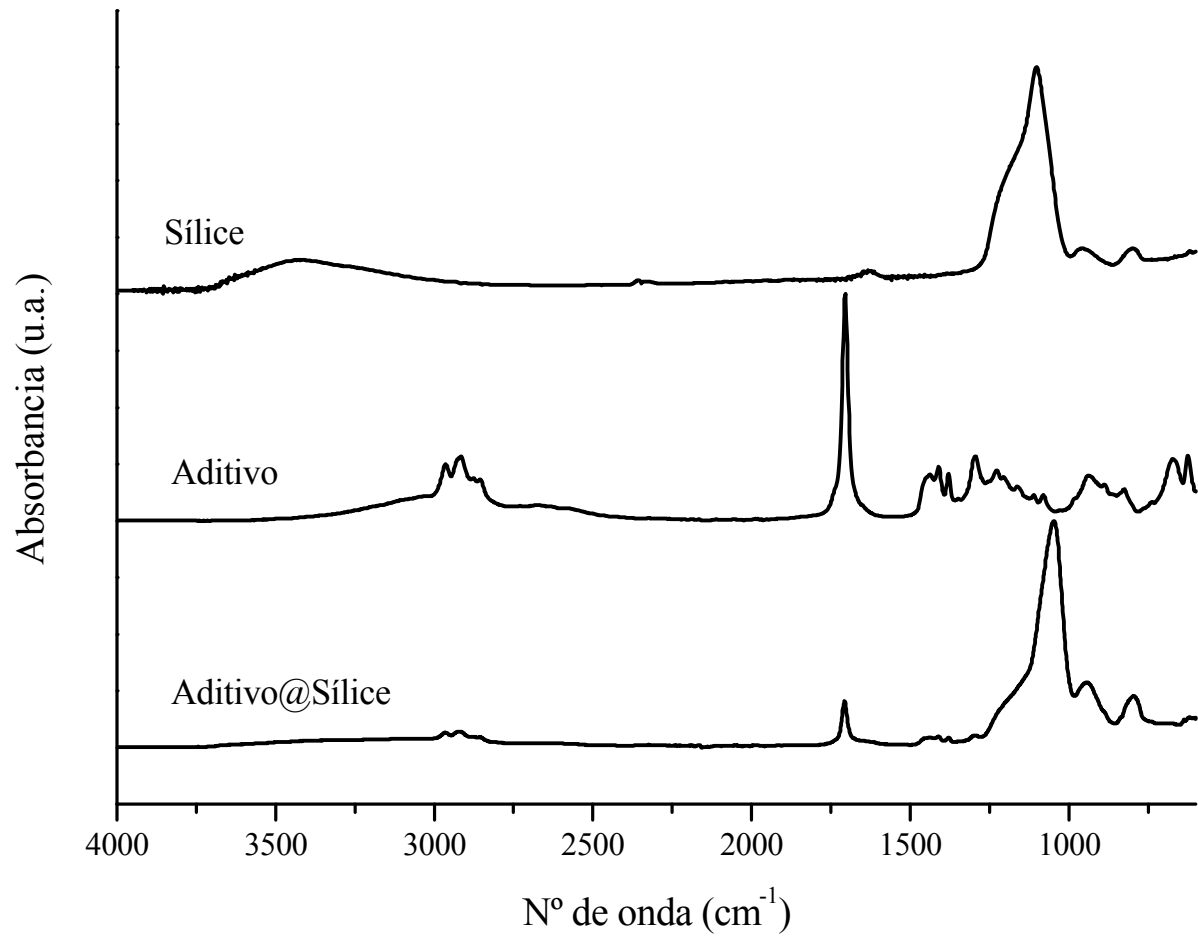


Figura 2.

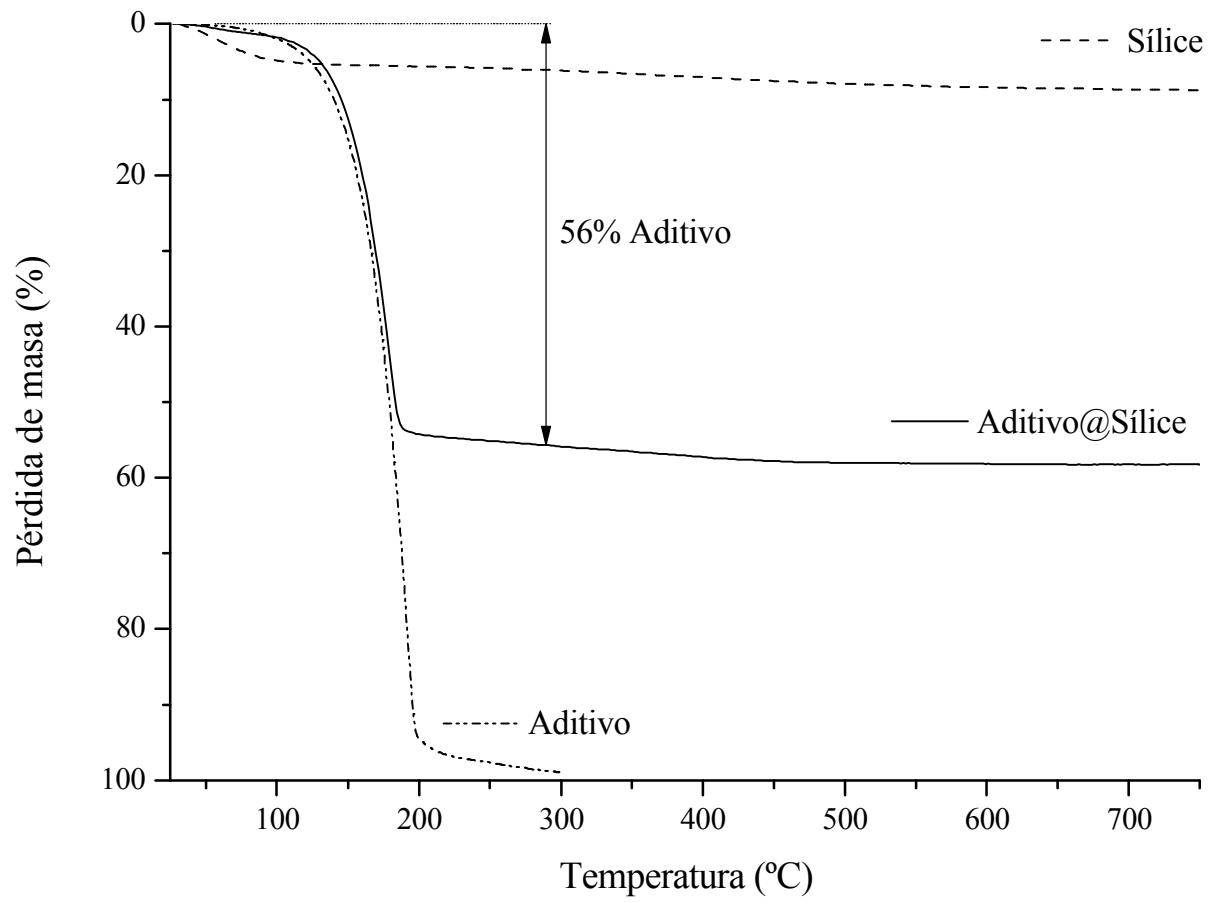


Figura 3.

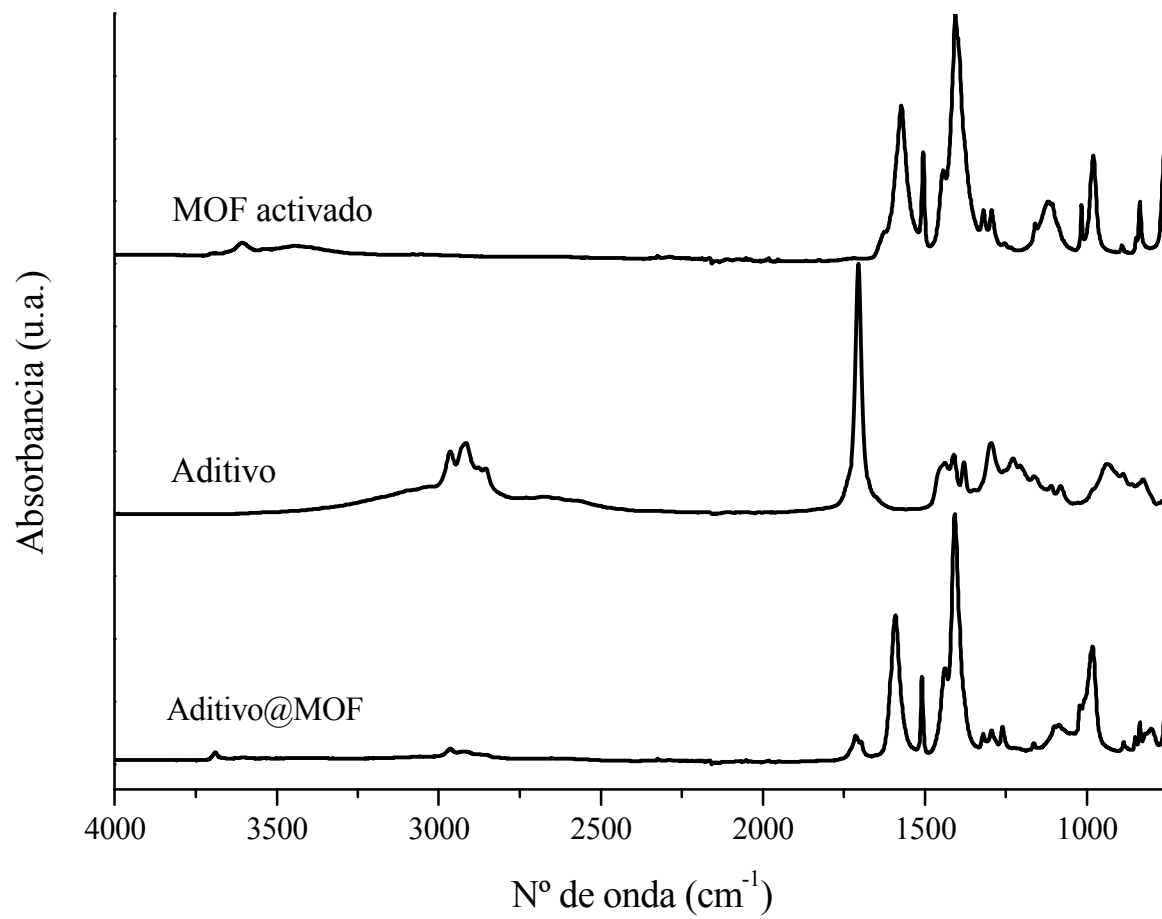


Figura 4.

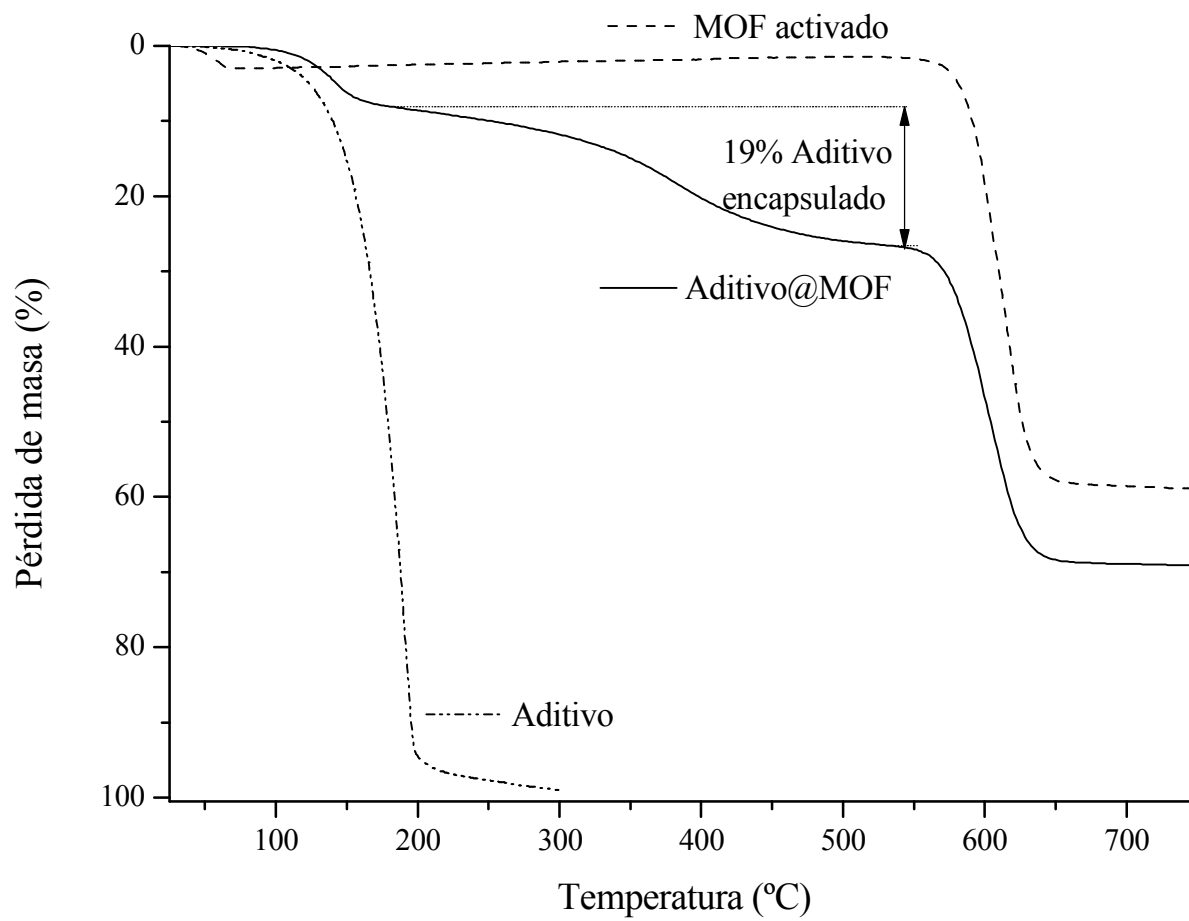


Figura 5.

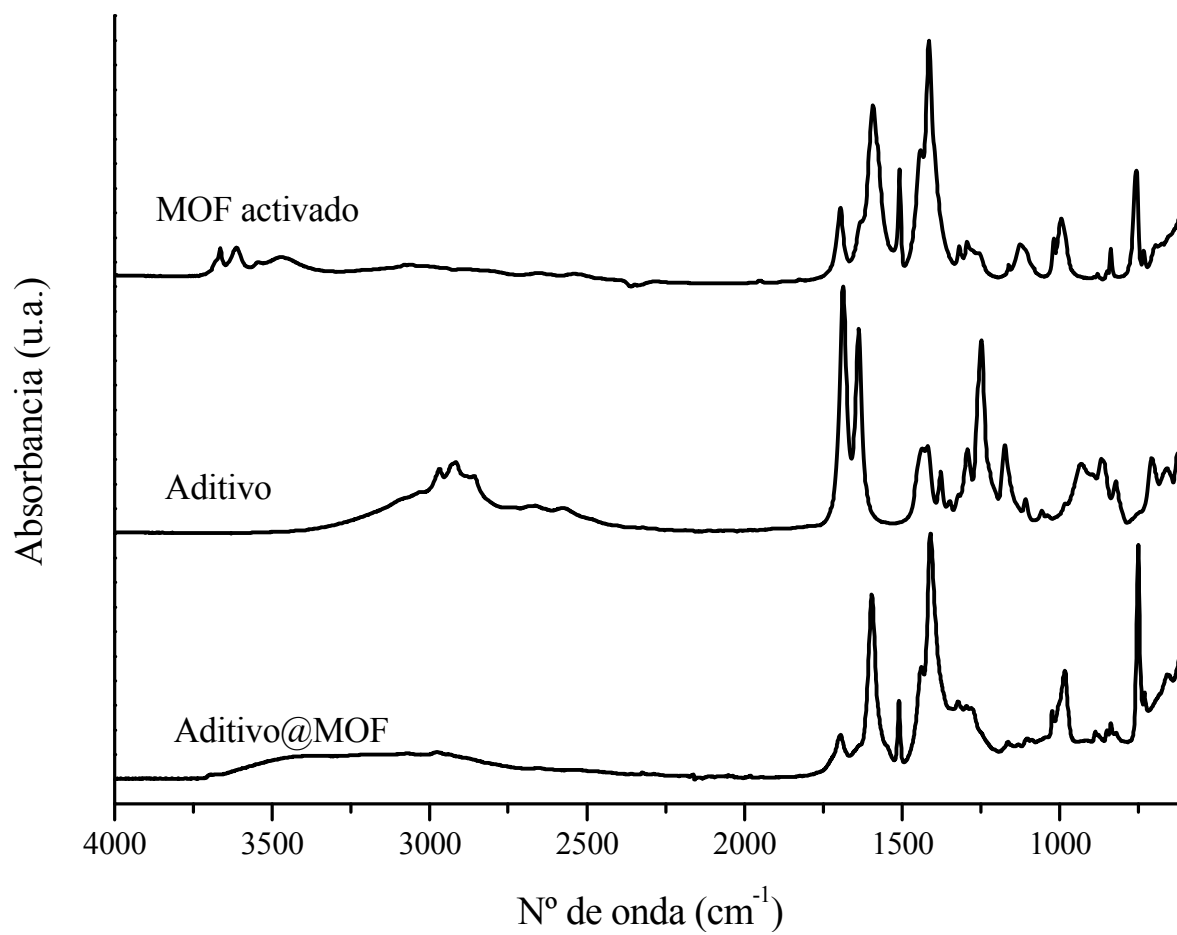


Figura 6.

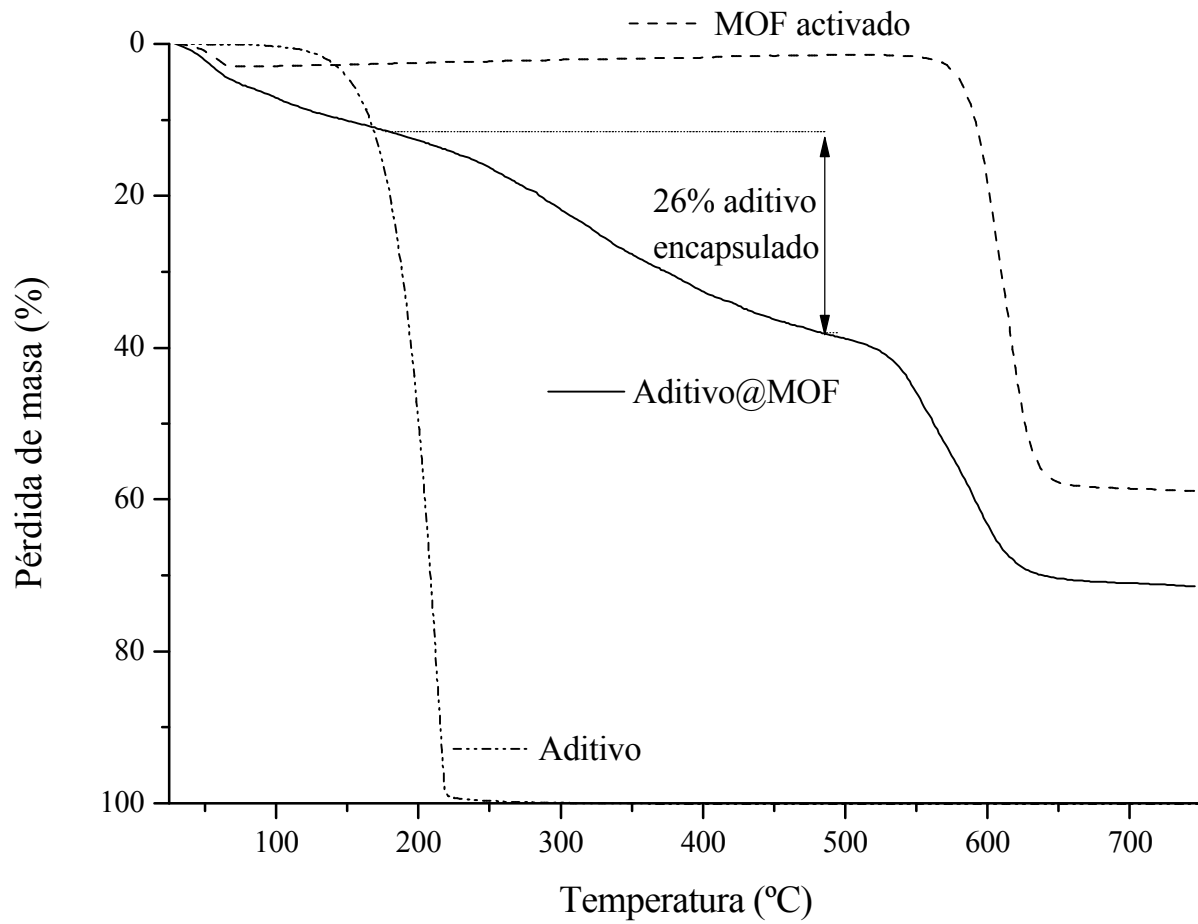


Figura 7.

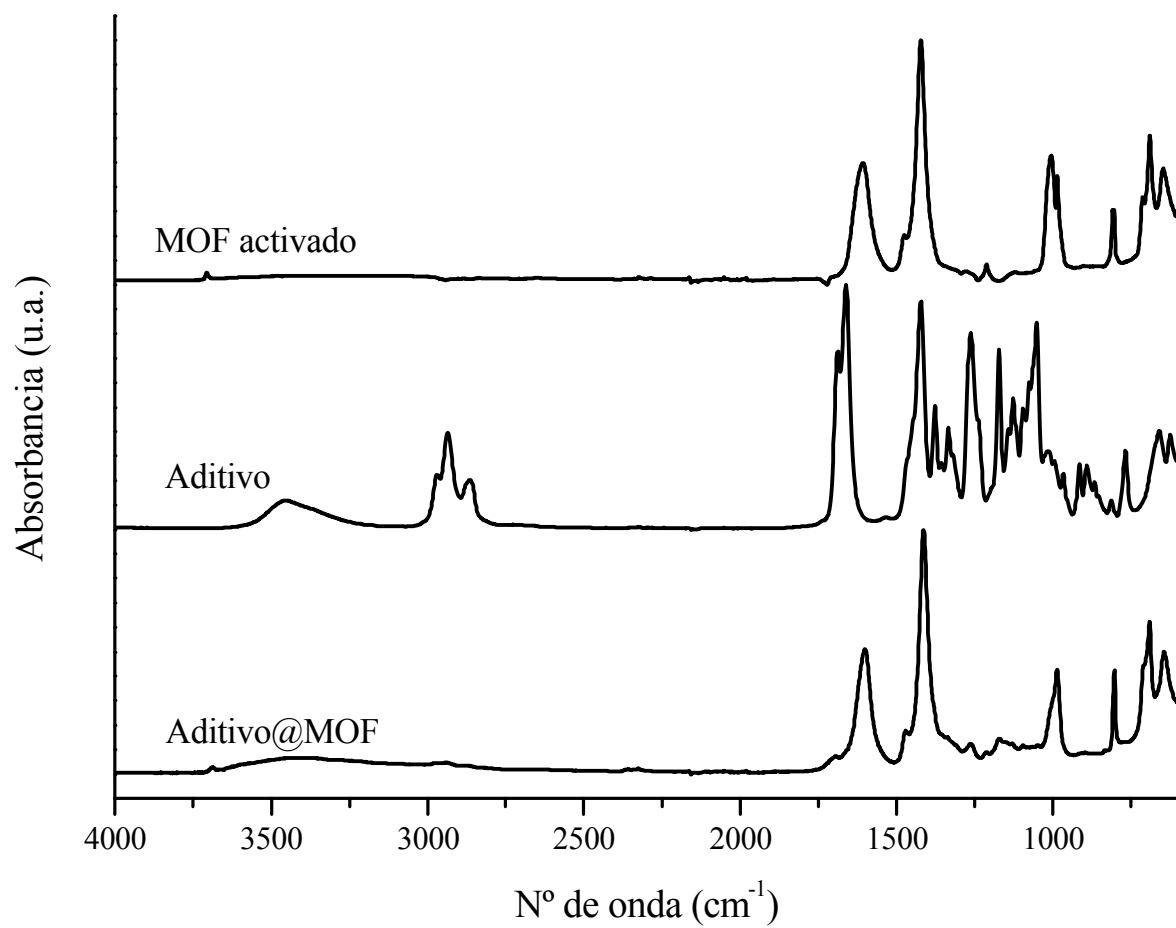
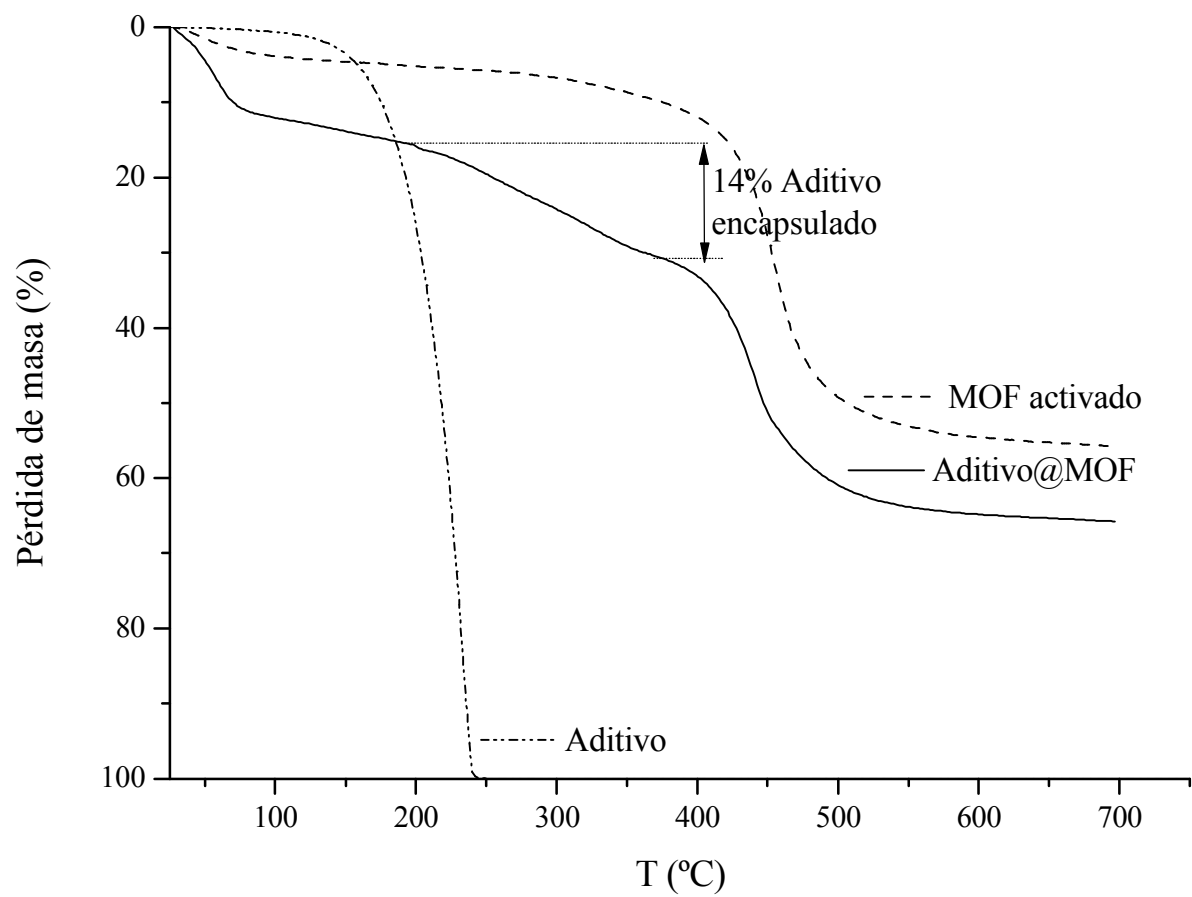


Figura 8.





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201431845

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.12.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F1/76** (2006.01)
A01N25/34 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	FR 2982854 A1 (AQUITAB) 24.05.2013, todo el documento.	1-16
A	ES 2388268 A1 (ERCROS SA) 11.10.2012, todo el documento.	1-16
A	GB 1281796 A (UNILEVER LTD) 12.07.1972, todo el documento.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.09.2015

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F, A01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.09.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	FR 2982854 A1 (AQUITAB)	24.05.2013
D02	ES 2388268 A1 (ERCROS SA)	11.10.2012
D03	GB 1281796 A (UNILEVER LTD)	12.07.1972

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un comprimido que comprende un compuesto seleccionado entre ácido tricloroisocianúrico o dicloroisocianúrico y una sal de cualquiera de los dos, y un aditivo volátil encapsulado en un material micro o meso poroso con un tamaño de poro de entre 0,3 y 50 nm, un volumen de poro de entre 0,05 y 2 cm³/gr y una superficie específica de entre 100 y 5000m²/gr.

El documento D1, considerado el más cercano del estado de la técnica, divulga una pastilla bicapa para el tratamiento del agua de piscinas que esta compuesta por:

una capa de disolución lenta que contiene ácido tricloroisocianúrico, ácido bórico, sulfato de cobre, sulfato de alúmina y una sal de ácido fuerte y de base fuerte, y una capa de disolución rápida que incluye un colorante, una sal de base fuerte y de ácido fuerte, y un repelente como el geraniol o el citronelol absorbidos en una matriz mineral inerte. En la tercera reivindicación del documento se indica que dicha matriz es sílice, sin embargo no se especifica en ningún momento las características de tamaño y volumen de poro ni tampoco la superficie específica de dicho material. Tampoco se describe en el documento el procedimiento de incorporación del aditivo a la sílice.

El documento D2 divulga un comprimido para el tratamiento y desinfección de aguas que contiene un derivado halogenado del ácido isocianúrico seleccionado entre ácido tricloroisocianúrico, ácido dicloroisocianúrico o una sal de los mismos y mica como agente lubricante. No se menciona en este documento la inclusión de ningún aditivo volátil en la composición.

El documento D3 divulga un procedimiento para la fabricación de un polvo detergente que contiene ácido tricloroisocianúrico junto con un colorante dispersado en una sal inorgánica soluble en agua.

Ninguno de los documentos citados tomados solos o en combinación divulga el objeto de la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 16 de la presente solicitud y por lo tanto dichas reivindicaciones son nuevas y tienen actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP).