

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 805**

51 Int. Cl.:

**C01B 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2001 PCT/US2001/01497**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2001 WO0156923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2001 E 01948972 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 1259459**

54 Título: **Cuerpos macizos para producir disoluciones altamente convertidas de dióxido de cloro**

30 Prioridad:

**02.02.2000 US 496803**

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

**01.03.2017**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)  
100 Park Avenue  
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**SPERONELLO, BARRY, K.;  
KOERMER, GERALD, S.;  
THANGARAJ, APPADURAI y  
MOINI, AHMAD**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

**ES 2 603 805 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).

**Cuerpos macizos para producir disoluciones altamente convertidas de dióxido de cloro****DESCRIPCIÓN**

5

Antecedentes de la invención

10 El dióxido de cloro molecular libre en disolución es un agente eficaz para el control de microorganismos y depósitos de películas biológicas. Sin embargo, la manera más común de producir tales disoluciones de dióxido de cloro libre es usar un generador químico caro y complicado (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.009.875).

15 La patente británica 608.068 enseña el uso de anhídridos de ácido orgánico para convertir el anión clorito en dióxido de cloro libre a un pH generalmente neutro. También son conocidos los peligros de incendio y explosión que resultan de la combinación de un compuesto químico oxidante fuerte, tal como clorito de sodio, con un compuesto químico orgánico. Como resultado de la baja relación de conversión producida por las conversiones de esta patente británica y los peligros inherentes en las composiciones que combinan clorito de sodio y compuestos químicos orgánicos, las composiciones de esta patente británica han recibido poco interés comercial.

20 Recientemente, se describió un dispositivo tipo membrana que contiene compuestos químicos precursores de dióxido de cloro en polvo que producen una disolución de dióxido de cloro molecular libre cuando el dispositivo se sumerge en agua, véase el documento WO 99/249356. Aunque este dispositivo de membrana es superior a los métodos del estado de la técnica de producción de disoluciones de dióxido de cloro, el dispositivo tiene algunas desventajas. Es relativamente caro (debido al coste de la membrana y de montaje) y la velocidad de suministro de dióxido de cloro puede ser demasiado lenta para ciertas aplicaciones. Además, el dispositivo puede flotar sobre la superficie del agua/disolución (debido al aire atrapado o gas de dióxido de cloro) y esto puede producir la pérdida de algo de dióxido de cloro a la fase gaseosa. Finalmente, las membranas preferidas son insolubles en agua y pueden necesitar ser eliminadas de la disolución de dióxido de cloro después de que se completen las reacciones de generación de dióxido de cloro. La eliminación de la membrana gastada de la disolución de dióxido de cloro puede ser considerada algunas veces inconveniente.

30 El estado de la técnica también describe intentos por producir disoluciones de dióxido de cloro a partir de mezclas sólidas, incluyendo compactos sólidos tales como tabletas y briquetas que consisten en materiales que generarán gas de dióxido de cloro cuando se pongan en contacto con agua líquida.

35 La patente de EE.UU. 2.071.094 desvela composiciones sólidas secas, que incluyen briquetas, que consisten en un clorito soluble y un agente acidificante que cuando se ponen en contacto con agua producen una "reacción desodorizante" a medida que la composición seca comienza a disolverse (véase col. 1, líneas 34-38 y col. 2 líneas 24-27). Tras leer esta patente, no queda claro qué se produce cuando la composición se pone en contacto con agua. La sustancia, el dióxido de cloro, nunca es mencionada y la única vez que se usa la palabra "disolución" es con referencia a una disolución acuosa de clorito de sodio (véase col. 1, línea 58). Así, no puede determinarse si el inventor estaba intentando o ciertamente obtuvo una disolución acuosa de dióxido de cloro cuando su briqueta se puso en contacto con agua.

45 La patente de EE.UU. 5.324.447 describe, entre otras cosas, una tableta que comprende un precursor de dióxido de cloro (por ejemplo, clorito de sodio) y un componente activador (por ejemplo, un anhídrido de ácido orgánico) que están presentes en cantidades eficaces para producir cantidades desinfectantes de lentes (de contacto) de dióxido de cloro en un medio líquido (véase col. 3, líneas 10-16). El término cantidad desinfectante se define como tal cantidad que reducirá la carga microbiana el orden de un logaritmo preferentemente en diez (10) minutos o menos (véase col. 4, líneas 11-15). Esta cantidad representa muy poco dióxido de cloro libre, ya que incluso tan poco como 2 ppm de dióxido de cloro libre pueden producir una reducción bacteriana logarítmica de 6 en 15 minutos. La patente no desvela la cantidad de dióxido de cloro que se genera cuando una tableta de la invención se disuelve en agua. Así, todos los ejemplos utilizan disoluciones acuosas de dióxido de cloro esterilizado y no agua para probar las tabletas.

55 La patente de EE.UU. 5.399.288 desvela una composición sólida que libera dióxido de cloro que inmediatamente después de su disolución en agua (véase col. 1, líneas 5-7). La composición comprende una sal de clorito, un agente que libera cloro oxidante y un donante de protones presentes en la relación de 4:1:3 (véase col. 1, líneas 65-77). Cuando el agente que libera cloro oxidante se omite de la composición, el rendimiento final de dióxido de cloro obtenido fue del 63 %, pero después de 3 días (véase el Ejemplo 5). Además, y de manera importante, esta patente no trata la preparación de tabletas (véase col. 2, líneas 19-21). Así, parece que solamente se desvelan mezclas en polvo de reactivos.

65 La patente de EE.UU. 5.719.100 desvela la producción de dióxido de cloro en una disolución acuosa de una tableta que comprende una composición de clorito de sodio y un activador de ácido en la que la composición requiere una barrera que impide la reacción entre el clorito de sodio [es decir, se forma un recubrimiento reactivo protector sobre el clorito de sodio antes de que se mezcle con el activador de ácido (véase col. 4, líneas 61-73) y el activador de

ácido de tal manera que los dos ingredientes activos no "reaccionen explosivamente" conjuntamente de manera prematura (véase col. 4, línea 53), es decir, se obtiene una composición estable (véase col. 4, línea 46 a col. 5, línea 9).

5 El documento DE 27 12 574 A desvela generar dióxido de cloro a partir de líquidos acuosos que contienen cloritos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, y compuestos que liberan cloro en agua.

10 El documento WO 99/62817 desvela la generación de dióxido de cloro activando un vehículo sólido impregnado con sales de clorito o clorato, y/o sustancia que reacciona directamente o indirectamente con dicho clorito o clorato para formar dióxido de cloro, y/o un agente que genera protones.

El documento EP 0581550 A1 desvela composiciones sólidas capaces de liberar dióxido de cloro muy rápidamente tras la disolución en agua.

15 El documento US 4.547.381 desvela una composición seca para la producción controlada sostenida de dióxido de cloro gaseoso que comprende un diluyente inerte seco; un clorito metálico seleccionado del grupo que consiste en cloritos de metal alcalino y cloritos de metal alcalinotérreo; y un agente seco capaz de reaccionar con un clorito metálico en el estado seco para producir dióxido de cloro, estando dicho agente seleccionado del grupo que consiste en agentes de oxidación secos y ácidos secos.

20 La presente invención proporciona un dispositivo mejorado en forma de un cuerpo macizo para la producción de disoluciones de dióxido de cloro. Este nuevo dispositivo proporciona rápidamente disoluciones de alto rendimiento de dióxido de cloro y supera las desventajas de las composiciones sólidas del estado de la técnica para producir tales disoluciones.

25 Descripción de la invención

La presente invención proporciona una tableta soluble como se define en la reivindicación 1 que produce rápidamente una disolución de dióxido de cloro cuando se sumergen en agua.

30 El método de formación de tales tabletas solubles es por compresión, también conocido como formación de tabletas.

La tableta comprende clorito de sodio y bisulfato de sodio. Sorprendentemente, se obtiene una velocidad de conversión muy alta del anión clorito a dióxido de cloro mediante el uso de las tabletas de la invención. Así, cuando los pesos equivalentes de los ingredientes de la tableta en forma de polvo se añaden al mismo volumen de agua que la tableta correspondiente, se produce una cantidad mucho mayor de dióxido de cloro por la tableta que del polvo. Variaciones razonables en la velocidad de agitación y/o temperatura del agua tienen de poco efecto a ningún efecto sobre este fenómeno sorprendente. Así, se ha observado que las tabletas de la invención producen rápidamente una disolución altamente convertida de dióxido de cloro molecular libre, lo que significa que la relación de conversión (anión clorito con respecto a dióxido de cloro) es  $> 0,25$ . El término relación de conversión, cuando se utiliza en el presente documento, significa la relación calculada de la concentración de dióxido de cloro libre en la disolución producto con respecto a la suma del dióxido de cloro libre más las concentraciones de ión clorito sin reaccionar en la disolución del producto. Además, la disolución de dióxido de cloro se produce rápidamente de una manera segura y controlada; y cuando la concentración de dióxido de cloro así producida está a niveles de uso típico (0,5 - 200 ppm en peso) en agua de grifo típica, la disolución no contendrá sustancialmente nada de cloro libre o anión hipoclorito y tendrá un pH generalmente neutro (es decir, pH 5-9). Por el término producido rápidamente, los presentes inventores indican que la producción de dióxido de cloro total se obtiene en menos de aproximadamente 8 horas, preferentemente en menos de aproximadamente 2 horas, y lo más preferentemente en menos de aproximadamente 1 hora.

50 Las tabletas de la presente invención pueden contener, si se desea, ingredientes adicionales opcionales que puedan ser útiles, por ejemplo, para ayudar en el proceso de formación de tabletas para mejorar las características físicas o estéticas de las tabletas producidas y ayudar en la solubilización de la tableta y/o el rendimiento del dióxido de cloro obtenido. Tales ingredientes incluyen, pero no se limitan a, cargas tales como arcilla de atapulgita y cloruro sódico; lubricantes de formación de tabletas y de la matriz de tabletas; estabilizadores; tintes; agentes antiapelmazantes, agentes de relleno desecantes tales como cloruro de calcio y cloruro de magnesio; agentes formadores de poros tales como una arcilla inorgánica hinchable, por ejemplo, arcilla Laponite disponible de Southern Clay Products, Inc.; un agente productor de cloro tal como ácido diclorocianúrico y sales del mismo tales como la sal de sodio (NaDCC); y un formador de red que puede reaccionar con uno o varios de otros constituyentes en la formulación para producir una estructura porosa de baja solubilidad en la cual pueden proceder las reacciones de formación de dióxido de cloro. Pueden incluirse agentes efervescentes tales como bicarbonato sódico en pequeñas cantidades, pero pueden reducir la conversión de anión clorito a dióxido de cloro acelerando la rotura y disolución de la tableta.

65 En general, las tabletas de la invención son superiores al dispositivo de membrana del estado de la técnica, véase, por ejemplo, el documento WO 99/24356 por las siguientes razones:

Las tabletas son normalmente menos caras que el dispositivo de membrana debido a que pueden fabricarse a una velocidad alta en equipo disponible comercialmente y no requieren el gasto de una envoltura de membrana para funcionar;

5 Las tabletas generalmente producen dióxido de cloro a una velocidad más alta que los dispositivos de membrana, ya que la tableta no tiene una membrana que restrinja el escape de dióxido de cloro en disolución;

Los dispositivos de membrana frecuentemente flotan cuando se añaden al agua mientras que las tabletas de invención se hunden en el agua de tal manera que pierden poco dióxido de cloro a la fase gaseosa y

10 En un modo preferido, la tableta de la invención es completamente soluble en agua, de tal manera que se evita la necesidad de eliminar el residuo de la disolución de dióxido de cloro producto.

Aunque no se desea estar ligado por teoría de operación alguna, los presentes inventores creen que el rendimiento mejorado del dióxido de cloro que se obtiene mediante el uso de las tabletas de la invención puede explicarse de la siguiente manera. El dispositivo de tabletas funciona cuando el agua entra en el espacio de poro dentro de una tableta y produce una disolución ácida concentrada de anión clorito dentro del espacio de poro. El ácido y el clorito (e ingredientes opcionales que pueden estar presentes) reaccionan bajo estas condiciones concentradas en los poros de la tableta rápidamente para producir dióxido de cloro que difunde hacia fuera de la tableta a la disolución a granel.

20 Para que las tabletas funcionen apropiadamente, se cree importante que las reacciones químicas ocurran en la disolución concentrada dentro de la estructura del poro. Hay poco o nada de dióxido de cloro formado cuando los ingredientes de tabletas equivalentes en forma de polvo se disuelven rápidamente en medios acuosos.

25 La invención incluye dos tipos generales de dispositivos de tabletas. Un tipo de dispositivo comprende tabletas que son completamente solubles en agua y la formulación preferida de tales tabletas comprende clorito de sodio de calidad industrial en polvo seco y una fuente de ácido en polvo seco, disulfato de sodio. Ingredientes en polvo secos adicionales tales como cloruro de magnesio y NaDCCA pueden añadirse opcionalmente para mejorar aún más el rendimiento y velocidad de producción del dióxido de cloro. Los ingredientes en polvo secos se mezclan y la mezcla en polvo resultante se comprime en una matriz de tabletas a una presión de 6,89-68,9 MPa (1000-10.000 lb./in<sup>2</sup>). La tabletas resultantes son estables durante el almacenamiento en tanto que sean protegidas de la exposición al agua (ya sea líquida o vapor). Las tabletas producen rápidamente una disolución altamente convertida en dióxido de cloro libre cuando se sumergen en agua.

35 El segundo tipo de tabletas no son completamente solubles en agua en una alta velocidad. Están diseñadas para tener (o producir) una baja solubilidad o estructura de red porosa lentamente soluble en la que las reacciones de formación de dióxido de cloro pueden proceder a la terminación sustancial antes de la disolución de la red porosa. Generalmente, las tabletas de este segundo tipo convierten una mayor proporción de su compuesto químico precursor de anión clorito a dióxido de cloro en comparación con las tabletas completamente solubles descritas anteriormente.

45 La formulación preferida para este segundo tipo de tableta comprende clorito de sodio de calidad industrial en polvo seco, bisulfato de sodio en polvo seco y cloruro de calcio en polvo seco. Una arcilla en polvo seca tal como la arcilla Laponite y NaDCCA en polvo seca pueden añadirse opcionalmente para mejorar aún más el rendimiento y la velocidad de producción del dióxido de cloro. Como con las tabletas del primer tipo, los ingredientes en polvo secos se mezclan y la mezcla en polvo resultante se comprime en una matriz de tabletas a una presión de 6,89-68,9 MPa (1000-10.000 lb/in<sup>2</sup>). Las tabletas resultantes son estables durante el almacenamiento en tanto que sean protegidas de la exposición al agua (ya sea líquida o vapor). Producen rápidamente una disolución altamente convertida de dióxido de cloro libre cuando se sumergen en agua.

50 Las tabletas de este segundo tipo generalmente proporcionan una conversión más eficaz del anión clorito a dióxido de cloro en comparación con las tabletas del primer tipo. Se cree que esto ocurre debido a que la estructura porosa de baja solubilidad proporciona un ambiente favorable para que las reacciones de formación de dióxido de cloro procedan hasta el agotamiento sustancial de los reactivos.

55 Se cree que la formación del dióxido de cloro en tabletas del segundo tipo del dispositivo ocurre sustancialmente dentro del ambiente favorable del espacio de poro de la estructura porosa de baja solubilidad (o lentamente soluble). Ya que la estructura de poro favorable de esta red parece permanecer sustancialmente intacta durante este tiempo de reacción, sustancialmente todo el anión clorito tiene la oportunidad de reaccionar y formar dióxido de cloro bajo condiciones favorables dentro de los poros. Esto maximiza la conversión de clorito a dióxido de cloro. A diferencia, una tableta del primer tipo está siendo disuelta en la disolución a granel al mismo tiempo que se produce el dióxido de cloro. Ya que se cree que los reactivos reaccionarán solamente a una velocidad prácticamente útil bajo condiciones concentradas (tales como aquellas que existen dentro de los poros de las tabletas), aquella fracción de clorito que se disuelve en la disolución a granel antes de la conversión a dióxido de cloro permanecerá sustancialmente como clorito y no se convertirá en dióxido de cloro bajo las condiciones generalmente diluidas de la disolución a granel.

La red porosa de baja solubilidad de la composición preferida del segundo tipo de tableta comprende una sal de baja solubilidad tal como sulfato de calcio y puede incluir adicionalmente una arcilla tal como la arcilla Laponite. El sulfato de calcio se forma preferentemente a partir de la reacción entre cationes calcio, por ejemplo del constituyente de cloruro de calcio, y aniones sulfato derivados del constituyente de bisulfato de sodio. También pueden usarse otras fuentes de los cationes calcio tales como el nitrato de calcio, además de otras fuentes de los aniones sulfato como el sulfato de magnesio. La arcilla preferida, la arcilla Laponite, es insoluble como se proporciona y es una arcilla hinchable que, los presentes inventores creen, mejora la estructura de poro de la red porosa formando grietas y cavidades a medida que se hincha. Los presentes inventores han encontrado que la formación de las redes de sulfato de calcio *in situ* mediante reacción química es particularmente ventajosa y que el rendimiento del dióxido de cloro de tales tabletas es significativamente mejor (nominalmente el 25 % mejor) en comparación con las tabletas de las que el sulfato de calcio es un constituyente de la formulación en polvo inicial. La presencia de la arcilla, además del sulfato de calcio, proporciona solo una pequeña mejora con respecto al uso del sulfato de calcio sin la arcilla.

Por baja solubilidad o red porosa lentamente soluble los presentes inventores quieren indicar una estructura sólida porosa que permanece sustancialmente sin disolver en la disolución producto durante el periodo de producción del dióxido de cloro. No es necesario que la red porosa permanezca completamente intacta durante el tiempo de reacción para formar el dióxido de cloro. Un aspecto de la presente invención incluye tabletas del segundo tipo en el que la tableta se disgrega en gránulos sustancialmente insolubles (o lentamente solubles) que liberan el dióxido de cloro en disolución. Los presentes inventores creen que este es aceptable debido a que el tamaño de los gránulos es todavía grande con respecto al tamaño de los poros dentro del espacio de poros de los gránulos, de tal manera que existen las condiciones de reacción concentrada necesarias dentro del espacio de poros a pesar de la rotura de la red en gránulos.

En las tabletas de ambos tipos se prefiere que los ingredientes en polvo sean secados antes de la mezcla y la formación de tabletas con el fin de minimizar la interacción química prematura entre los ingredientes de las tabletas. Cuando se utiliza en el presente documento el término seco, significa que cada ingrediente normalmente contiene menos de aproximadamente el 1 % de H<sub>2</sub>O.

### 30 Procedimientos generales para la fabricación y prueba de las tabletas de la invención

#### Formación de tabletas

Se secan los componentes químicos individuales de la formulación de tableta antes de uso. Se pesa cuidadosamente la cantidad deseada de cada componente en un vial de plástico. En los siguientes ejemplos, las formulaciones se dan basadas en porcentaje en peso. El vial que contiene todos los componentes de la formulación de la tableta se agita para mezclar los componentes completamente. Se vacía el contenido del vial en una matriz de tamaño apropiado (por ejemplo, 13 mm de diámetro para una tableta de 1 g). Se coloca el émbolo en la matriz y el contenido se prensa en una pella utilizando una prensa hidráulica de laboratorio. La lectura de la fuerza máxima en el manómetro fue de 907 kg (2000 libras), a menos que se indique lo contrario. Esta presión sobre el punzón de la tableta puede convertirse en kg/cm<sup>2</sup> (libras/in<sup>2</sup>) si se conoce el área de la cara del émbolo en cm<sup>2</sup> (in<sup>2</sup>) (normalmente 1,33 cm<sup>2</sup> (0,206 in<sup>2</sup>) para una tableta de 1 g). La tableta resultante se saca del molde y se pone en un vial de plástico cerrado hasta que se usa (normalmente en el transcurso de 10 minutos).

#### 45 Rendimiento de la tableta

La tableta se dispone en un matraz volumétrico o recipiente lleno con una cantidad conocida de agua de grifo. El desprendimiento de dióxido de cloro comienza inmediatamente como se hace evidente por las burbujas y la aparición de un color amarillo. Se deja que la tableta reaccione hasta que finalice. La finalización de la reacción depende en parte del tipo y tamaño de la tableta. Normalmente, el tiempo de reacción es 2 horas o menos si una tableta de 1 g es parcialmente insoluble y 0,5 h si una tableta de 1 g es completamente soluble. Cuando la reacción se completa, el matraz/recipiente se agita o remueve con el fin de mezclar. Entonces se analiza el contenido. Normalmente, el dióxido de cloro se mide mediante espectrometría de uv-vis, usando cuatro longitudes de onda (se informa el valor promedio). Se miden el clorito y el cloro mediante valoración de normalmente 25 ml de disolución de dióxido de cloro usando procedimientos equivalentes a aquellos encontrados en el texto Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19<sup>a</sup> edición (1995) páginas 4-57 y 4-58. Este texto ha sido publicado conjuntamente por la American Public Health Association, The American Water Works Association y la Water Environment Federation. La oficina de publicación es la American Public Health Association, Washington D.C. 20005. Se miden los oxidantes totales mediante valoración usando un Brinkmann Autotitration System, 716 DMS Titrimo equipado con un electrodo de platino macizo (número de pieza de Brinkmann 6.0415.100). El método es una valoración yodométrica en un medio ácido basado en la oxidación de yoduro a yodo y su posterior reacción con el valorante tiosulfato de sodio. El procedimiento típico fue del siguiente modo: se dispusieron cien mililitros de disolución de dióxido de cloro y una barra de agitación en un vaso de precipitados y se añadieron con agitación 2 g de yoduro de potasio (Reagent Crystals) y 10 ml de una disolución 1 N de ácido sulfúrico (Mallinckrodt). La disolución resultante se valora con disolución 0,1 N de tiosulfato (Aldrich Chemical Co.). El punto final es determinado automáticamente por el software Brinkmann Titrimo. Este punto se usa para calcular la concentración de

## ES 2 603 805 T3

los oxidantes totales en la muestra. El pH de la disolución de dióxido de cloro original se mide usando un electrodo de pH ya sea en la disolución "tal cual" y/o diluida con agua suficiente para dar aproximadamente una concentración de 10 ppm de dióxido de cloro.

### 5 Resultados

En los ejemplos a continuación se siguen los procedimientos anteriores, a menos que se especifique de otro modo. Las formulaciones se dan como porcentaje en peso de cada componente en una base seca. Se usó clorito de sodio de calidad industrial. Normalmente, el contenido de clorito de sodio real de clorito de sodio de calidad industrial es de aproximadamente del 80 % y el resto es aproximadamente cloruro sódico (8,5 %), carbonato sódico (6,1 %) y sulfato de sodio (4,5 %). Los rendimientos se calculan en dos bases. La primera es el rendimiento en % en peso de dióxido de cloro basado en el peso de la tableta, es decir, rendimiento en % en peso =  $100 \times (\text{peso de ClO}_2 / \text{peso de tableta})$ . La segunda es el rendimiento químico basado en el clorito de sodio. En este caso debe tenerse en cuenta que el clorito de sodio de calidad industrial tiene solo el 80 % de pureza. Así, el rendimiento químico en % =  $100 \times (\text{moles de ClO}_2 \text{ producidos}) / (\text{moles de NaClO}_2 \text{ en la tableta})$ . La estequiometría de la reacción ácida del clorito de sodio a dióxido de cloro limita el rendimiento al 80 %.

La relación de conversión se calcula como  $(\text{peso de dióxido de cloro}) / (\text{peso de dióxido de cloro} + \text{peso de clorito})$ . Si el contenido de clorito de la disolución no fue determinado o es desconocido, se calcula una "relación de conversión mínima". Esta relación es  $\text{peso de ClO}_2 / \text{peso de oxidante total}$ . El oxidante total normalmente consiste por completo en dióxido de cloro, clorito y cloro. El contenido de cloro de disoluciones de las tabletas normalmente es bajo, de tal manera que esta relación de conversión mínima es una aproximación razonable de la relación de conversión. A continuación se ilustran ejemplos.

### 25 Ejemplo 1

Se prepararon tres tabletas de un gramo con la siguiente composición:

30	Clorito de sodio	38 %
	Ácido dicloroisocianúrico, sal de sodio	9
	Bisulfato de sodio	35
	Cloruro de calcio	18

35 Las tabletas se prepararon a 1361 kg (3000 lb) de presión. Cada tableta se dispuso en tres litros de agua de grifo durante dos horas con los siguientes resultados.

	A	B	C
40 ClO <sub>2</sub> ppm	47,5	46,9	47,0
Oxidante total (ppm)	58,7	58,0	53,2
pH	6,8	6,8	6,8
Rendimiento en % en peso	14,3	14,1	14,1
Rendimiento químico en %	63	62	62
Relación de conversión*	0,81	0,81	0,88
* Relación mínima; ppm de ClO <sub>2</sub> / ppm de oxidante total			

### 45 Ejemplo 2

Se preparó una tableta de un gramo con la siguiente composición:

50	Clorito de sodio	37 %
	Ácido dicloroisocianúrico, sal de sodio	15
	Bisulfato de sodio	30
	Cloruro de calcio	18

55 La tableta se preparó a 907 kg (2000 lb) de presión. La tableta se dispuso en tres litros de agua de grifo durante 2,5 horas con los siguientes resultados.

60 ClO <sub>2</sub> ppm	49,8
Oxidante total ppm	69,7
pH	6,6
Rendimiento en % en peso	14,9
Rendimiento químico en %	68
Relación de conversión*	0,71
*Relación mínima; ppm de ClO <sub>2</sub> / ppm de oxidante total	

## ES 2 603 805 T3

### Ejemplo 3

Se prepararon dos tabletas de un gramo con la siguiente composición:

5	Clorito de sodio	7 %
	Ácido dicloroisocianúrico, sal de sodio	1
	Bisulfato de sodio	12
	Cloruro de calcio	48
10	Cloruro sódico	16
	Sulfato de sodio	16

Las tabletas se prepararon a 907 kg (2000 lb) de presión. Cada tableta se dispuso en 0,5 litros de agua de grifo durante 1 hora con los siguientes resultados.

15

	A	B
ClO <sub>2</sub> ppm	57,4	58,0
Clorito ppm	4,3	6,1
Cloro ppm	2,2	2,2
pH (10 ppm)	6,76	6,77
Rendimiento en % en peso	2,87	2,90
Rendimiento químico en %	69	69
Relación de conversión	0,93	0,90

20

25

### Ejemplo 4

Se prepararon dos tabletas de un gramo con la siguiente composición:

30	Clorito de sodio	7 %
	Ácido dicloroisocianúrico, sal de sodio	1
	Bisulfato de sodio	12
	Cloruro sódico	40
35	Cloruro de magnesio	40

Las tabletas se prepararon a 907 kg (2000lb) de presión. Cada tableta se dispuso en 0,5 litros de agua de grifo durante 0,5 horas con los siguientes resultados.

40

	A	B
ClO <sub>2</sub> ppm	53,0	54,8
Clorito ppm	7,6	4,1
Cloro ppm	0,1	1,2
pH (10 ppm)	7,41	7,36
Rendimiento en % en peso	2,65	2,74
Rendimiento químico en %	63	66
Relación de conversión	0,87	0,93

45

50

### Ejemplo 5

Se prepararon dos tabletas de un gramo con la siguiente composición:

55	Clorito de sodio	26 %
	Ácido dicloroisocianúrico, sal de sodio	7
	Bisulfato de sodio	26
	Cloruro sódico	20
60	Cloruro de magnesio	21

Las tabletas se prepararon 907 kg (a 2000lb) de presión. Cada tableta se dispuso en 1,0 litro de agua de grifo durante 0,25 horas con los siguientes resultados.

65

## ES 2 603 805 T3

	A	B
ClO <sub>2</sub> ppm	104,2	105,1
Oxidante total ppm	115,3	109,7
pH	6,47	6,52
Rendimiento en % en peso	10,42	10,51
Rendimiento químico en %	67	68
Relación de conversión*	0,90	0,96
* Relación mínima; ppm de ClO <sub>2</sub> / ppm de oxidante total		

### Ejemplo 6

Se preparó una tableta de un gramo con la siguiente composición:

Clorito de sodio	34 %
Ácido dicloroisocianúrico, sal de sodio	8
Bisulfato de sodio	26
Cloruro sódico	16
Cloruro de magnesio	16

La tableta se preparó a 907 kg (2000lb) de presión. La tableta se dispuso en 1,0 litro de agua de grifo durante 0,25 horas con los siguientes resultados

ClO <sub>2</sub> ppm	123,3
Oxidante total ppm	144,4
pH	6,47
Rendimiento en % en peso	12,3
Rendimiento químico en %	61
Relación de conversión*	0,85
* Relación mínima; ppm de ClO <sub>2</sub> / ppm de oxidante total	

### Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la eficacia de generación de dióxido de cloro usando una tableta a diferencia de un polvo. Se prepararon dos muestras de un gramo de la siguiente formulación.

Clorito de sodio	25 %
Dicloroisocianurato de sodio	8
Bisulfato de sodio	31
Cloruro de calcio	31
Laponite	5

Una muestra se dejó como un polvo mixto. La otra muestra se comprimió en una tableta usando 907 kg (2000 libras) de presión. Cada muestra se dispuso en diez litros de agua que se agitó usando un agitador de palas. Los resultados después de 1,5 horas indican que el rendimiento de dióxido de cloro de la tableta es un orden de magnitud mayor que a partir del polvo equivalente.

	Tableta	Polvo
ClO <sub>2</sub> ppm	8,8	0,75
Oxidante total ppm	12,0	14,5
pH	7,20	7,18
Rendimiento en % en peso	8,8	0,8
Rendimiento químico en %	59	5
Relación de conversión*	0,73	0,05
* Relación mínima; ppm de ClO <sub>2</sub> / ppm de oxidante total		

### Experimento 8

Este experimento muestra que es mejor formar cloruro de calcio *in situ* en la tableta que para añadir sulfato de calcio a la formulación de tableta.

## ES 2 603 805 T3

Las siguientes formulaciones se prepararon en tabletas usando 2722 kg (6000 lb) de presión. Las tabletas se pusieron en 1 litro de agua de grifo. Después de 3 horas, las disoluciones resultantes se analizaron.

	A	B
Clorito de sodio (T) (g)	0,30	0,30
Dicloroisocianurato de sodio (g)	0,10	0,10
Bisulfato de sodio (g)	0,30	0,30
Cloruro de calcio (g)	0,25	
Sulfato de calcio (g)		0,25
Laponite (g)	0,05	0,05
Total (g)	1,00	1,00

### Resultados:

	A	B
ClO <sub>2</sub> ppm	124,0	96,0
Oxidante total ppm	133,0	120,3
pH	6,7	6,2
Rendimiento en % en peso	12,4	9,6
Rendimiento químico en %	69	54
Relación de conversión*	0,93	0,80
* Relación mínima: ppm de ClO <sub>2</sub> / ppm de oxidante total		

### Ejemplo 9

Se preparó una pastilla de un gramo a partir de la siguiente formulación usando 2722 kg (6000lb) de presión:

0,167 g de clorito de sodio industrial  
 0,500 g de bisulfato de sodio  
 0,330 g de cloruro sódico

La tableta se dispuso en 1 litro de agua de grifo y se analizó después de 10 minutos (todos componentes solubles).

### Resultados:

ClO <sub>2</sub> ppm	40
Oxidante total ppm	48,6
pH	3,6
Rendimiento en % en peso	4
Rendimiento químico en %	40
Relación de conversión*	82
* Relación mínima; ppm de ClO <sub>2</sub> / ppm de oxidante total	

### Ejemplo 10

Se prepararon tres tabletas de tamaño variable a partir de una única formulación como se muestra a continuación. Las tabletas se pusieron en agua de grifo suficiente de manera que la concentración final de dióxido de cloro fuera 100-200 ppm. Como las tabletas más grandes necesitan más tiempo para liberar el dióxido de cloro, el tiempo de reacción se ajustó (como se muestra) para asegurar que el muestreo se produjera cuando la reacción estaba completa. Se usaron matrices diferentes para comprimir las tabletas de forma que las relaciones de altura/diámetro para las tabletas fueran sustancialmente equivalentes y la presión usada para comprimir las tabletas fuera aproximadamente la misma en una base de fuerza/unidad de área de la sección transversal.

	A	B	C
NaClO <sub>2</sub> (T) (g)	0,38	4,22	34,2
Dicloroisocianurato de Na (g)	0,09	1,00	8,10
Bisulfato de sodio (g)	0,35	3,89	31,5
Cloruro de calcio (g)	0,18	2,00	16,2
Total (g)	1,00	11,11	90,0
Presión de la tableta (kg)	907	2722	9072
Presión de la tableta (lb)	2000	6000	20000
Volumen (litros)	1	10	120
Tiempo de reacción (h)	10	2,0	7,0

## ES 2 603 805 T3

Los resultados se muestran a continuación:

	A	B	C
5 CIO <sub>2</sub> ppm	139,8	161,9	103,2
Oxidante total ppm	159,0	169,1	
Clorito ppm			15,93
Cloro ppm			5,34
pH (a 10 ppm)	6,7	7,1	7,3
10 Rendimiento en % en peso	14,0	14,6	13,8
Rendimiento químico en %	62	64	61
Relación de conversión	88*	96*	87
* Relación mínima; ppm de ClO <sub>2</sub> / ppm de oxidante total			

### 15 Ejemplo 11

Se prepararon tres tabletas de tamaño variable a partir de una única formulación como se muestra a continuación. Las tabletas se pusieron en agua de grifo suficiente de manera que la concentración final de dióxido de cloro fuera 100-200 ppm. Como las tabletas más grandes necesitan más tiempo para liberar el dióxido de cloro, se ajustó el tiempo de reacción (como se muestra). El muestreo se produjo cuando la reacción estaba completa, es decir, después de disolverse la tableta. Se usaron matrices diferentes para comprimir las tabletas de forma que las relaciones de altura/diámetro para las tabletas fueran sustancialmente equivalentes y la presión usada para comprimir las tabletas fuera aproximadamente la misma en una base de fuerza/unidad de área de la sección transversal.

	A	B	C
25 NaClO <sub>2</sub> (T) (g)	0,26	2,886	23,14
Dicloroisocianurato de Na (g)	0,07	0,777	6,23
30 Bisulfato de sodio (g)	0,26	2,886	23,14
Cloruro de magnesio (g)	0,21	2,331	18,69
Cloruro sódico (g)	0,20	2,220	17,80
Total (g)	1,00	11,10	89,00
35 Presión (kg)	907	2722	9072
Presión (lb)	2000	6000	20000
Volumen (l)	1	10	121,4
Tiempo de reacción (h)	0,25	0,5	1,0

Los resultados se muestran a continuación:

	A	B	C
40 CIO <sub>2</sub> ppm	97,9	111,1	64,7
Oxidante total ppm	120,6	132,8	86,5
pH	7,6	7,7	7,0
45 Rendimiento en % en peso	9,8	10,0	8,8
Rendimiento químico en %	63	65	57
Relación de conversión*	0,81	0,84	0,75
* Relación mínima; ppm de ClO <sub>2</sub> / ppm de oxidante total			

### 50 Ejemplo 12

Se añadieron diversos sólidos a la formulación de tableta para determinar si hubo beneficio de tener estos sólidos insolubles en la tableta. La presión de la tableta fue 2722 kg (6000 lb), a menos que se indique. Los tiempos de reacción fueron generalmente tan largos que la tableta todavía burbujeaba (gas liberado). La formulación genérica para las tabletas se muestra a continuación:

60 Clorito de sodio (T) (g)	0,1
Cloruro sódico (g)	0,2
Bisulfato de sodio (g)	0,3
Aditivo (g)	0,4
Total (g)	1,0

65 Se pusieron tabletas de un gramo en 1 litro de agua de grifo. Los resultados se muestran a continuación:

ES 2 603 805 T3

Aditivo	Na Laponite	H+ Laponite	ETS-10	Gel de sílice
ClO <sub>2</sub> ppm	37,4	38,1	13,9	20,5
Oxidante total ppm	46,5	49,3	16,2	22,5
pH	6,7	6,4		
Tiempo de reacción			0,25	
Rendimiento en % en peso	3,7	3,8	1,6	2,1
Rendimiento químico en %	63	64	23	34
Relación de conversión*	0,80	0,77	0,86	0,91
*Relación mínima; ppm de ClO <sub>2</sub> / ppm de oxidante total				

Aditivo	LaY	Veegum	Bentone	Attigel 40
ClO <sub>2</sub> ppm	18,1	20,1	29,9	25,1
Oxidante total ppm	24,7	37,1	34,3	35,6
pH		6,3	6,3	
Tiempo de reacción	1			
Rendimiento en % en peso	1,8	2,0	3,0	2,5
Rendimiento químico en %	30	34	50	42
Relación de conversión*	0,73	0,54	0,87	0,70
*Relación mínima: ppm de ClO <sub>2</sub> /ppm de oxidante total.				

Aditivo	Montmorillonita	Bentonita
ClO <sub>2</sub> ppm	12,5	6,5
Oxidante total ppm	25,6	23,8
pH	6,1	5,9
Tiempo de reacción		
Rendimiento en % en peso	1,3	0,7
Rendimiento químico en %	21	11
Relación de conversión*	0,49	0,27
*Relación mínima: ppm de ClO <sub>2</sub> /ppm de oxidante total		

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una tableta soluble que comprende clorito de sodio y bisulfato de sodio, siendo dicha tableta porosa y estando formado de una mezcla de ingredientes en polvo secos por compresión en una matriz de tabletas a una presión de 6,9 MPa a 69 MPa (1000 a 10.000 lb/in<sup>2</sup>), en la que dicha tableta cuando se añade a agua líquida produce una disolución de dióxido de cloro en la que la relación de la concentración de dióxido de cloro con respecto a la suma de las concentraciones de dióxido de cloro y anión clorito es mayor de 0,25.
- 10 2. La tableta definida en la reivindicación 1, en la que la tableta soluble es completamente soluble en agua.
- 15 3. La tableta definida en la reivindicación 2, que comprende adicionalmente cloruro de magnesio y la sal de sodio de ácido diclorocianúrico.
- 20 4. La tableta definida en la reivindicación 1, que comprende adicionalmente (a) sulfato de calcio o (b) una fuente de cationes calcio.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65