

329690

PATENTE DE INTRODUCCION

U.S. Patent No. 3.123.521.



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la preparación de una  
solución estabilizada de dióxido de cloro"

==.==.==.==.==.==.==

*Solicitante:* INTERNATIONAL DIOXIDE, INC., entidad norteamericana,  
residente en 518 Fifth Ave., New York, N.Y., EE.UU. de  
A.

==.==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a una composición an  
tiséptica y, de una forma más particular, a una compo  
sición antiséptica pero no tóxica.

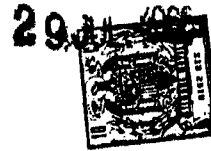
5. Es bien sabido que el dióxido de cloro es un  
agente oxidante fuerte. En solución acuosa, el dióxido



- de cloro tiene características físicas y químicas que hace su uso impracticable como germicida industrial. Tiene un olor agudo e irritante evidente en concentraciones de tan solo catorce a diecisiete partes por millón de dióxido de cloro gaseoso. Es extremadamente corrosivo y se descompone rápidamente, de manera que hay que preparar con frecuencia soluciones frescas. La concentración máxima de dióxido de cloro que puede disolverse en agua es de aproximadamente 2,9 gramos por litro o 2900 partes por millón.
- 5.
- 10.

- Se han realizado intentos encaminados a estabilizar las soluciones acuosas de dióxido de cloro añadiendo agentes estabilizantes que modificaran sus características lo suficiente como para permitir su aplicación industrial. La Patente Nº 2.701.781, por ejemplo, expone la estabilización de las soluciones de dióxido de cloro mediante perborato sódico. Una solución acuosa que contenga un compuesto de boro absorbe más dióxido de cloro y es más estable. Las soluciones estabilizadas de dióxido de cloro pueden contener más de 40.000 partes por millón de dióxido de cloro y solamente ocurre la descomposición en pequeña cantidad durante su almacenamiento. Las soluciones estabilizadas tienen solamente un ligero olor a ozono. Las soluciones concentradas de dióxido de cloro estabilizado son corrosivas del acero. No obstante, las soluciones diluidas tal como se usan normalmente a escala industrial no son corrosivas del acero, cobre, bronce u otros metales.
- 15.
- 20.
- 25.

- Puesto que el dióxido de cloro tiene un poder germicida extremadamente alto, resulta particularmente
- 30.



eficaz en el control de micro-organismos de los productos alimenticios, papel de envolver para alimentos y para piscinas. Las soluciones de dióxido de cloro estabilizadas con perborato no pueden usarse en esas

5. circunstancias, no obstante, porque los compuestos de boro tienen la tendencia de acumularse en el sistema digestivo de los humanos y, al cabo de largos periodos de tiempo, pueden producir efectos perjudiciales.

Por consiguiente, uno de los fines de este invento es proporcionar un antiséptico o solución bactericida que contenga dióxido de cloro.

10.

Otro fin del invento es proporcionar una solución de dióxido de cloro estabilizado que no resulte tóxico cuando fuera ingerido por los humanos.

Otro fin adicional de este invento es proporcionar una solución antiséptica que tenga un alto poder bactericida y resulta estable.

15.

Según una forma preferida de realización del invento, el gas de dióxido de cloro se estabiliza disolviéndolo en una solución de peróxido de carbonato sódico.

20.

El compuesto estabilizante, peróxido de carbonato sódico, es un compuesto de una mezcla de carbonato sódico y peróxido de hidrógeno, correspondiente

25. aproximadamente a la fórmula  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ . El compuesto, que se puede obtener comercialmente de la Becco Chemical Division, Food Machinery & Chemical Corporation, es un polvo blanco que contiene un catorce por ciento de oxígeno activo y un veintinueve por ciento

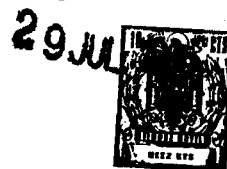
30. de peróxido de hidrógeno. Su solubilidad en agua a  $20^\circ\text{C}$



- es del 13,3%. En forma de polvo, el compuesto es relativamente estable. Las soluciones de peróxido de carbonato sódico en agua tienen características similares a una solución preparada por separado disolviendo peróxido de hidrógeno y carbonato sódico en agua. La primera
5. solución, no obstante, es sensiblemente más estable y menor la pérdida de contenido de oxígeno activo original durante el almacenamiento de la solución. Esto sugiere el que las dos soluciones no son equivalentes. El
10. gas de dióxido de cloro que se haya de usar en la solución estabilizada debe purificarse para eliminar todos los rastros de cloro libre. Existen varias técnicas bien conocidas para llevar a cabo esta separación. El gas de
15. cloro es objetable puesto que, en solución acuosa, el cloro forma ácido hipocloroso. Tiene un olor muy penetrante en concentraciones de tan solo  $3 \frac{1}{2}$  partes por millón. Asimismo es extremadamente corrosivo.

Un método preferible para preparar dióxido de cloro estabilizado según este invento, es el siguiente:

20. Se disuelve peróxido de carbonato sódico, en polvo, en agua para formar una solución al 12%. Entonces se inyecta en burbujas gas de dióxido de cloro por la solución de peróxido de carbonato sódico. Se absorberán aproximadamente 568 miligramos de dióxido de cloro gaseoso por gramo de peróxido de carbonato sódico de peso
25. en seco. Una solución de dióxido de cloro estabilizado preparada por este procedimiento contendrá más de 60.000 ppm de dióxido de cloro a un pH entre 6 y 8. Se pueden preparar soluciones de dióxido de cloro con un contenido
30. de más de 40.000 ppm de  $\text{ClO}_2$  absorbiendo gas de dióxido



de cloro en soluciones acuosas que contengan aproximadamente de un 8 a un 12% de peróxido de carbonato sódico.

- La estabilidad de la solución depende parcialmente de la acidez de la misma. A un pH bajo, inferior a 6, se produce dióxido de cloro libre debido a la reducción de su solubilidad. El compuesto de peróxido de carbonato proporciona un control efectivo de la acidez de la solución. La reacción entre el gas de dióxido de cloro y la sal de peróxido de carbonato tiende a liberar ácido carbónico. Este ácido es extremadamente débil y se convierte en gas a temperatura ambiente de manera que se pierde de la solución. Así, hay una tendencia de elevarse el valor pH de la solución ligeramente a lo largo de un cierto periodo de tiempo, manteniendo por consiguiente la estabilidad de la solución y dándola una larga duración. Por ejemplo: se preparó una solución estabilizada que contenía 63.125 ppm de dióxido de cloro con un pH de 6,2. Al cabo de los tres meses y medio se analizó la solución para hallar el contenido de dióxido de cloro. Contenía 62.500 ppm, o sea una pérdida de tan solo un uno por ciento de su concentración original. Su pH había subido a 8,6 debido a la liberación de ácido carbónico de la solución.
5. La estabilidad de la solución depende parcialmente de la acidez de la misma. A un pH bajo, inferior a 6, se produce dióxido de cloro libre debido a la reducción de su solubilidad. El compuesto de peróxido de carbonato proporciona un control efectivo de la acidez de la solución. La reacción entre el gas de dióxido de cloro y la sal de peróxido de carbonato tiende a liberar ácido carbónico. Este ácido es extremadamente débil y se convierte en gas a temperatura ambiente de manera que se pierde de la solución. Así, hay una tendencia de elevarse el valor pH de la solución ligeramente a lo largo de un cierto periodo de tiempo, manteniendo por consiguiente la estabilidad de la solución y dándola una larga duración. Por ejemplo: se preparó una solución estabilizada que contenía 63.125 ppm de dióxido de cloro con un pH de 6,2. Al cabo de los tres meses y medio se analizó la solución para hallar el contenido de dióxido de cloro. Contenía 62.500 ppm, o sea una pérdida de tan solo un uno por ciento de su concentración original. Su pH había subido a 8,6 debido a la liberación de ácido carbónico de la solución.
10. La estabilidad de la solución depende parcialmente de la acidez de la misma. A un pH bajo, inferior a 6, se produce dióxido de cloro libre debido a la reducción de su solubilidad. El compuesto de peróxido de carbonato proporciona un control efectivo de la acidez de la solución. La reacción entre el gas de dióxido de cloro y la sal de peróxido de carbonato tiende a liberar ácido carbónico. Este ácido es extremadamente débil y se convierte en gas a temperatura ambiente de manera que se pierde de la solución. Así, hay una tendencia de elevarse el valor pH de la solución ligeramente a lo largo de un cierto periodo de tiempo, manteniendo por consiguiente la estabilidad de la solución y dándola una larga duración. Por ejemplo: se preparó una solución estabilizada que contenía 63.125 ppm de dióxido de cloro con un pH de 6,2. Al cabo de los tres meses y medio se analizó la solución para hallar el contenido de dióxido de cloro. Contenía 62.500 ppm, o sea una pérdida de tan solo un uno por ciento de su concentración original. Su pH había subido a 8,6 debido a la liberación de ácido carbónico de la solución.
15. Se puede preparar una solución antiséptica o bactericida diluyendo la solución concentrada de dióxido de cloro estabilizado en la proporción de 1:240.000 con agua. Esta solución diluida puede usarse con seguridad para controlar el desarrollo de microorganismos en los productos alimenticios, envolturas de alimentos
20. Se puede preparar una solución antiséptica o bactericida diluyendo la solución concentrada de dióxido de cloro estabilizado en la proporción de 1:240.000 con agua. Esta solución diluida puede usarse con seguridad para controlar el desarrollo de microorganismos en los productos alimenticios, envolturas de alimentos
25. Se puede preparar una solución antiséptica o bactericida diluyendo la solución concentrada de dióxido de cloro estabilizado en la proporción de 1:240.000 con agua. Esta solución diluida puede usarse con seguridad para controlar el desarrollo de microorganismos en los productos alimenticios, envolturas de alimentos

29 Jul 1968



- 6 -

5. y agua de piscinas. Como medida de sus propiedades antisépticas, una solución diluida como la indicada anteriormente tiene un coeficiente de fenol de más de tres veces el de una tintura de iodo al 3%. No obstante, una solución antiséptica de esta dilución no resulta tóxica. A continuación se expone un resumen de unas pruebas que se realizaron para determina la toxicidad de las soluciones de dióxido de cloro estabilizado de este invento, denominadas "dióxido".
10. Se realizaron pruebas de toxicidad aguda, subaguda y crónica con ratones por administración oral, con "dióxido" en diversas diluciones. Se realizaron pruebas de irritación y sensibilización con conejillos de indias.
15. A. El "dióxido" sin diluir resultó tóxico para los ratones cuando se alimentaron 0,5 ml directamente por trocar de estómago.
- B. Se averiguó que las diluciones comprendidas entre 1:10 a 1:240 no resultaban tóxicas cuando se administraban por trocar de estómago.
20. C. Las pruebas de alimentación crónica por trocar y en el agua de beber de una solución de "dióxido" 10.000 y 1.000 veces más concentrada que la solución de "dióxido" usada en la manufactura del papel resultó no tóxica. Durante un periodo continuo de 90 días, se administró a los ratones una solución de "dióxido" en el agua de beber, ad libitum, recién preparada a diario de la forma siguiente: los primeros 51 días 1:24000 de "dióxido" y los últimos 39 días 1:2.400 de dióxido. No se notaron efectos desfavorables.
- 25.
30. D. La aplicación directa de una dilución 1:240



(1000 veces más concentrada que la sugerida anteriormente para fines antisépticos) en heridas quirúrgicas abiertas practicadas a los ratones resultó no tóxica y no afectó la velocidad de cicatrización de dichas heridas.

5. E. La aplicación ocular de una dilución 1:240 de "dióxido" no resultó irritante para los conejillos de indias.

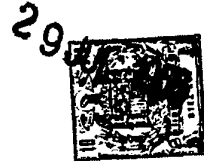
10. F. La aplicación tópica de una dilución 1:240 de "dióxido" a la piel escarificada no resultó sensibilizante al cabo de los 21 días de dosificación a los conejillos de indias.

15. Conclusión: El "dióxido" no es tóxico en las concentraciones usadas para la elaboración de pasta de madera y no resulta tóxico en concentraciones de hasta 200000 veces la usada en la manufactura, lo que da un amplio margen de seguridad. Solamente se descubrió que era tóxico el "dióxido" sin diluir cuando se administró a los ratones por trocar de estómago.

20. La solución de dióxido de cloro estabilizada con peróxido de carbonato sódico, además de no ser tóxica, ofrece diversas ventajas de importancia sobre las soluciones de dióxido de cloro estabilizado mediante borato. El peróxido de carbonato sódico tiene la propiedad de absorber sensiblemente más dióxido de cloro por gramo de material estabilizante que los compuestos de boro. Las soluciones estabilizadas con carbonato son también más estables y tienen una duración más larga que las soluciones estabilizadas con borato. Las soluciones de perborato pierden hasta un 20% más de concentración inicial en el espacio de 90 días que las soluciones estabilizadas con

25.

30.



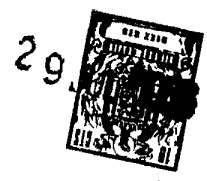
carbonato. El peróxido de carbonato sódico es más soluble en agua que el perborato sódico y se pueden preparar soluciones al 8 o 12% del primero con la misma facilidad que las soluciones al 2 o 3% de este último. Las soluciones de perborato se cristalizan con frecuencia y exigen su filtración a menos que se mantenga temperaturas elevadas que destruyen la estabilidad del peróxido de hidrógeno.

El uso de ciertas soluciones de dióxido de cloro estabilizado diluido o de clorito para evitar el desarrollo de microorganismos en el agua se expone y reivindica en nuestra solicitud anterior copendiente de propiedad en común N° de Serie 791.041, presentada el 4 de febrero de 1959, actualmente Patente Norteamericana N° 3.082.146.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA SOLUCION ESTABILIZADA DE DIOXIDO DE CLORO", caracterizandose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de una solución estabilizada de dióxido de cloro, caracterizado porque comprende disolver peróxido de carbonato sódico en agua para formar una solución acuosa que contengan aproximadamente de un 8 a un 12% de dicho peróxido de carbonato sódico; inyectar en burbujas gas de dióxido de cloro prác



ticamente libre de cloro a través de dicha solución acuosa hasta que se hayan absorbido en la misma más de 60.000 ppm aproximadamente de dióxido de cloro y mantener la solución resultante a un pH comprendido entre seis y ocho.

5. 2.- "Procedimiento para la preparación de una solución estabilizada de dióxido de cloro", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 JUL 1966

Madrid,  
INTERNATIONAL DIOXIDE, INC.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEJ  
Por Firmado: F. Hernández Ruiz