



26 MAY

403229

403779

Int. Cl. <sup>2</sup> .....	C11D
.....	
.....	

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V. ....

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, Holanda. ....

ENUNCIADO: "UN METODO DE PROTECCION DE LOS HIPO-  
CLORITOS DE METALES ALCALINO-TERREOS"

Prioridad: Patente Británica n.º 17783/71 del 28-5-71  
MP.



1                    Esta invención se refiere a la protección de hipoclorito cálcico, cuya definición comprende los polvos blanqueadores, de manera que el material pueda ser incorporado a una composición detergente. Las composiciones detergentes  
5                    proporcionan un medio reactivo para el hipoclorito en virtud del álcali, agua y materias orgánicas polares (detergente activo) que contienen y el objeto de esta invención es comunicar buena estabilidad de almacenamiento al hipoclorito cálcico en cualquier preparado. La invención también permite seleccionar las propiedades de liberación del hipoclorito en el líquido de lavado.  
10

                    La invención propone un método de protección de los hipocloritos de metales alcalino-térreos para su inclusión en una composición detergente, en cuyo método el hipoclorito en partículas de un tamaño de 0,3 mm a 3,0 mm es sometido a una operación de recubrimiento en una vasija con una materia orgánica recubriente, formadora de película, adecuada, soluble en un medio alcalino acuoso o dispersable en el mismo por encima de 40°C, en forma de un lecho giratorio anular horizontal donde las partículas están en movimiento relativo unas con respecto a otras y respecto a la vasija, formando el material de recubrimiento por lo menos el 15 % del peso del producto. Los materiales de recubrimiento son solubles en el medio acuoso o dispersables en el mismo por fusión y separación del hipoclorito recubierto en el medio.  
15  
20  
25

                    Las fuerzas mecánicas establecidas en el lecho producen una gran cantidad de colisiones entre partículas que favorecen la formación de la capa de recubrimiento coherente sobre cada partícula.

                    El recubrimiento de hipoclorito cálcico con una capa  
30



403229

1 orgánica repelente del agua está descrito en la memoria de  
la patente inglesa nº 606.431 (W.H. Langwell). El producto  
formado por el proceso Langwell no es adecuado para el uso  
pretendido por los solicitantes, ya que no tiene la estabi-  
5 lidad y las propiedades de liberación requeridas.

La invención es también aplicable a la protección  
de otros hipocloritos de metales alcalino-térreos.

Debido a que el hipoclorito cálcico es un potente  
agente oxidante, los recubrimientos orgánicos deben ser  
10 aplicados con precaución. Con objeto de determinar si un ma-  
terial de recubrimiento es adecuado, se mezcla una pequeña  
cantidad en la forma en que ha de ser aplicado (fundido o  
en solución) con el hipoclorito cálcico del tamaño de par-  
tícula deseado. La ausencia de cualquier reacción durante  
15 un periodo de 24 horas indica que el material de recubri-  
miento puede ser aplicado en condiciones de seguridad. El  
tamaño de partícula del hipoclorito cálcico empleado tam-  
bién ejerce un marcado efecto sobre la estabilidad del sis-  
tema. La reacción suele ser más pronunciada si el tamaño de  
20 partícula es inferior a 600 micras. El polvo blanqueador  
con una proporción de cloro disponible más baja es más es-  
table a un tamaño de partícula dado.

Como ejemplos de materiales orgánicos inertes que  
pueden ser utilizados en la invención citaremos las grasas  
25 triglicéridas saturadas, por ejemplo tripalmitina y tries-  
tearina, hidrocarburos saturados, jabones, es decir, sales  
de metales alcalinos de ácidos grasos saturados de cadena  
larga, ésteres totales o semiésteres de ácido ftálico con-  
teniendo por lo menos un grupo alquilo de 10 átomos de car-  
30 bono. Se observará que el recubrimiento utilizado debe te-

26 MAY 1951



403229

1 ner las propiedades de solución o dispersión deseadas en la  
solución de la composición detergente, aunque un componente  
del recubrimiento no tenga las propiedades deseadas por sí  
mismo.

5 El material utilizado para formar la capa recubrien-  
te debe ser esencialmente inerte, como ya se ha definido,  
respecto al hipoclorito y los restantes componentes del pre-  
parado detergente. El objeto de esta capa es evitar el con-  
tacto entre el hipoclorito y los otros componentes del pre-  
10 parado, en lo posible, evitar la entrada de vapor de agua  
y evitar el contacto con el agua líquida. Con los recubri-  
mientos orgánicos, los mejores resultados para el almacena-  
miento en polvos detergentes se obtiene con productos de hi-  
poclorito protegidos que pueden ser introducidos en una so-  
lución acidulada de yoduro potásico con una pérdida infe-  
15 rior al 5 % durante un periodo de 5 horas a la temperatura  
ambiente. Para que un producto pueda ser considerado adecua-  
do para uso comercial, la estabilidad del hipoclorito en una  
base detergente debe ser de un 50 % como mínimo de supervi-  
vencia después de 8 semanas a 37°C y 70 % de humedad.

20 Aunque una sola capa de material de recubrimiento  
aumenta la estabilidad del hipoclorito en una composición de-  
tergente dada, con objeto de aumentar todavía más la estabi-  
lidad puede ser necesario utilizar dos o más capas de dife-  
rentes materiales de recubrimiento, por ejemplo una pelícu-  
25 la inicial parcialmente coherente de un recubrimiento solu-  
ble en el detergente, tal como ftalato de octadecilo hidró-  
geno, sobre la cual se puede aplicar una capa final de ja-  
bón.

30 La formación de esta capa se consigue poniendo en



403229

1 contacto la forma específica de lecho agitado del hipocloro-  
 rito en partículas con el material de recubrimiento en for-  
 ma de solución, suspensión o masa fundida. El movimiento  
 del lecho es tal que el material de recubrimiento, tal como  
 5 es añadido, se extiende rápida y completamente sobre toda  
 la superficie de todas las partículas. Cuando se utiliza  
 agua como medio de solución o suspensión, hay que asegurar-  
 se de que el producto final no contiene agua libre. En el  
 caso del hipoclorito cálcico, para obtener la máxima esta-  
 10 bilidad la cantidad de agua en el producto final no debe  
 ser mayor que la cantidad requerida para formar un monohi-  
 drato del hipoclorito o debe ser menos del 5 % en peso del  
 producto final en el caso del polvo blanqueador. Preferi-  
 blemente, la proporción de agua se mantiene lo más baja po-  
 15 sible y posteriormente puede ser reducida por secado, por  
 ejemplo en un lecho fluído. La masa de hipoclorito debe per-  
 manecer prácticamente seca y fluída durante la operación de  
 recubrimiento. Si es necesario, puede espolvorearse un mate-  
 rial absorbente, por ejemplo una sílice de gran superficie  
 20 específica, aluminosilicatos (Alusils), talco y tierra de  
 diatomeas, que actúa favoreciendo la fluidez. A continua-  
 ción daremos ejemplos que ilustran el efecto estabilizante  
 conseguido con los productos de la invención. Para determi-  
 nar las estabilidades, se utilizó el hipoclorito recubierto  
 25 descrito a continuación, en combinación con una base de-  
 tergente de la siguiente composición:

Alquilbenzosulfonato	11 %
Agente activo no iónico	3 %
Silicato sódico (hidratado)	18 %
Estearato sódico	7 %



1	Sulfato sódico (hidratado)	14 %
	Tripolifosfato sódico (hidratado)	46 %
	El resto es agua y otros aditivos.	

EJEMPLO 1

5 Unas muestras de hipoclorito cálcico con un tamaño mayor de 18 mallas (B.S.I.) son recubiertas con tripalmitina en estado fundido. El líquido se agrega a un lecho móvil de partículas de hipoclorito en una máquina Marumerizer (tipo Q 230) y el producto final contiene 20 % en peso del material de recubrimiento. Al cabo de 8 semanas de almacenamiento a 37°C en una vasija herméticamente cerrada, se conserva el 50 % del cloro disponible original. La mesa de la máquina Marumerizer gira a 350 revoluciones por minuto.

10 El Marumerizer, que se puede adquirir a la firma Fugi Paudal KK, anteriormente Fugi Denki Kogyo KK, comprende un cilindro liso dispuesto verticalmente en cuyo interior, y separado del mismo una pequeña distancia, se encuentra una placa de base horizontal giratoria, de superficie áspera. Esta mesa es giratoria alrededor del eje del cilindro que forma las paredes laterales. El grado de aspereza es el mínimo necesario para conseguir la rotación del lecho. El Marumerizer también es utilizado para formar esferas y está descrito en la memoria de la patente alemana número 1.294.351 y la memoria de la patente estadounidense número 3,277.520 (ahora publicada de nuevo como nº 27.214).

EJEMPLO 2

25 Un hipoclorito cálcico retenido sobre un tamiz de 18 mallas B.S.I., es recubierto en un Marumerizer que funciona a 350 rpm con sebo totalmente endurecido. El sebo se agrega en forma de solución al 50 % en peso/volumen en clo-

30

403229



1 roformo, en una proporción del 30 % sobre el producto final.  
El producto final tiene una concentración de hipoclorito  
del 75 %, medida como cloro disponible. El producto se al-  
macena en la formulación detergente antes descrita a una  
5 concentración del 5 % en peso y a 37°C y 70 % de humedad re-  
lativa. Al cabo de 9 semanas se encuentra que se ha conser-  
vado el 53 % del hipoclorito.

EJEMPLO 3

10 Se repite el Ejemplo 2 utilizando una mezcla 50:50  
de ceras parafínicas (obtenibles de B.D.H.) con unos puntos  
de fusión comprendidos entre 60° y 45°C. El material de re-  
cubrimiento es agregado en una proporción del 40 % sobre el  
producto final, utilizando una solución al 75 % en cloroformo.  
El material de recubrimiento se mantiene a 60°C y la so-  
15 lidificación de la capa es favorecida haciendo pasar aire  
sobre el producto durante el funcionamiento del Marumerizer.  
El producto contiene 60 % del hipoclorito y se almacena en  
la composición detergente previamente descrita en una pro-  
porción del 10 %. Después de mantenerlo durante 15 semanas  
20 a 37°C y 70 % de humedad relativa, se ha conservado el 70 %  
del hipoclorito. Las propiedades de liberación del producto  
fueron demostradas calentando una muestra en una solución  
acidulada de yoduro potásico conteniendo un agente activo  
detergente no iónico. La solución se calentó a 1°/minuto  
25 desde 25°C. A 55°C se había liberado el 3,5 % del cloro dis-  
ponible y a 60°C se había liberado la totalidad del cloro.

EJEMPLO 4

30 Un polvo blanqueador con un 35 % de cloro disponible  
se configura en esferas extruyéndolo con agua, secándolo par-  
cialmente y tratándolo en un Marumerizer. El producto es

403229<sup>20</sup>



1       secado en un lecho fluido hasta una proporción de agua del  
5 % aproximadamente. El tamaño de las partículas está den-  
tro de un intervalo de 0,5 a 1,17 mm. Después las partículas  
son recubiertas con una cera parafínica que funde a 60°C,  
5       agregada en una solución al 50 % en cloroformo mantenida a  
60°C. El material de recubrimiento se añade en una propor-  
ción del 30 % en peso/peso sobre el producto final. El Ma-  
rumerizer dispone de una placa de base tratada con un cho-  
rro de arena y funciona a 350 rpm. El producto final tiene  
10       una concentración de cloro disponible del 24 % y cuando se  
mantiene en la formulación detergente antes descrita en una  
proporción del 10 %, al cabo de 8 semanas se ha conservado  
el 77 % del cloro disponible del producto final. Las propie-  
dades de liberación en solución son las mismas que las del  
15       producto final del Ejemplo 3.

EJEMPLO 5

Se repite el Ejemplo 4 utilizando como material de  
partida un polvo blanqueador con un tamaño de partícula de  
1,17 a 1,7 mm y como material de recubrimiento una mezcla  
20       50:50 de ftalato de dodecilo hidrógeno y ácido palmítico.  
El producto final tiene una concentración de cloro disponi-  
ble del 21 % y al cabo de 8 semanas de almacenamiento en la  
base detergente previamente descrita, se conserva el 50 %  
del cloro disponible en el producto final. El producto fi-  
nal se agrega a una solución al 0,4 % en peso/peso de la ba-  
25       se detergente antes descrita, a 25°C, a una concentración  
suficiente para proporcionar 100 partes por millón de cloro  
disponible en la solución; el polvo blanqueador está comple-  
tamente disuelto al cabo de 25 minutos de suave agitación.

30

403229



1

EJEMPLO 6

5

10

El polvo blanqueador preparado en el Ejemplo 4 se recubre con una mezcla 50:50 de ftalato de dodecilo hidrógeno y ftalato de octadecilo hidrógeno en forma fundida, empleando una corriente de aire frío para solidificar el recubrimiento sobre el producto final. El material de recubrimiento se agrega en una proporción del 30 % del producto final. Durante el recubrimiento se espolvorea un 5 % de Alusil (un aluminosilicato) sobre el lecho para favorecer la fluidez del mismo. El producto final tiene una concentración de cloro disponible del 26 % y después de almacenarlo en la base detergente anteriormente descrita en una proporción del 10 %, al cabo de 8 semanas se mantiene el 50 % del cloro disponible.

15

EJEMPLO 7

20

Se prepara una muestra de hipoclorito magnésico como la descrita en la memoria de la patente estadounidense nº 3.582.265 (Ejemplo 5). Se recubren alrededor de 100 g de este hipoclorito en la forma descrita en el anterior Ejemplo 3, a excepción de que el material de recubrimiento se agrega en una proporción del 35 % del producto final. Después de un almacenamiento de 14 semanas a 37°C y 70 % de humedad, se conserva el 50 % del cloro disponible.

25

EJEMPLO 8

30

Un polvo blanqueador con una proporción de cloro disponible del 35 % se configura en esferas extruyéndolo con 20 % en peso/peso de una cera que funde a 45°C (proporcionada por Hopkin and Williams Ltd.) y tratando el extruido en el Marumerizer. El producto contiene entonces una proporción de cloro disponible del 28 %. Las partículas tienen un

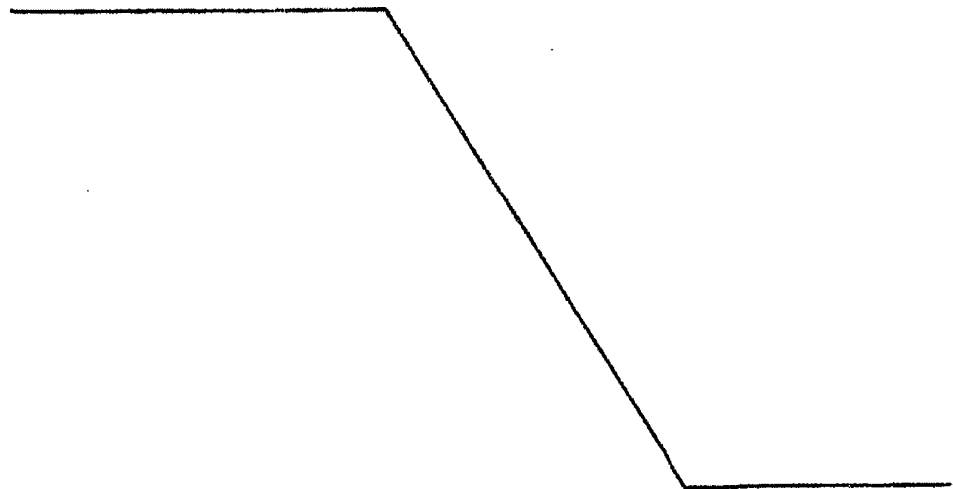
403229



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

tamaño de 1,17 a 1,70 mm. Después las partículas son recubiertas con la cera que funde a 45°C, agregando esta última en forma de solución 72/25 en peso/volumen en cloroformo, mantenida a 50°C. El material de recubrimiento se agrega en una proporción del 25 % en peso/peso del producto final. Se hace pasar aire frío sobre el lecho durante la operación de recubrimiento y se espolvorea Alusil para favorecer la fluidez del mismo. El producto final tiene una proporción de cloro disponible del 21,5 % y cuando se almacena en el preparado detergente antes descrito en una proporción del 10 %, al cabo de 10 semanas se mantiene el 75 % del cloro disponible. Las propiedades de liberación del producto fueron demostradas calentando una muestra en una solución acidulada de yoduro potásico conteniendo un agente activo detergente no iónico. La solución se calentó a 1°/minuto desde 25°C. A 40°C, el 8,0 % del cloro disponible había pasado a la solución y a 45°C se había liberado la totalidad del cloro.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:





1

REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

30

1. Un método de protección de los hipocloritos de metales alcalino-térreos para su inclusión en una composición detergente, en el que un hipoclorito en partículas de un tamaño de 0,3 mm a 3,0 mm es sometido a una operación de recubrimiento en una vasija con un material orgánico de recubrimiento, formador de película, adecuado, soluble en un medio alcalino acuoso o dispersable en el mismo por encima de 40°C, en forma de un lecho giratorio anular horizontal en el que las partículas se mueven unas respecto a otras y respecto a la vasija, constituyendo el material de recubrimiento por lo menos el 15 % del peso del producto.

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que el lecho de partículas gira por fricción sobre una parte de la vasija.

3. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que el lecho se retuerce durante la rotación para formar una espiral cerrada.

4. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que el lecho anular se forma sometiendo una masa de partículas a fuerzas centrífugas y de colisión en un dispositivo con una placa de fricción giratoria, sustancialmente horizontal, situada en la base de un cilindro liso sustancialmente vertical.

5. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que el metal alcalino-térreo es calcio.

6. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que el material de recubrimiento es seleccionado entre el grupo formado por ceras hidrocarbonadas,



403229



1 triglicéridos saturados y semiésteres ftálicos que contie-  
nen una cadena alquílica de 10 átomos de carbono como míni-  
mo.

8 7. Un método según cualquiera de las precedentes  
reivindicaciones, en el que se espolvorea un auxiliar de la  
fluidez durante la operación de recubrimiento.

10 8. Se reivindica por último, como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN METODO DE PROTECCION DE LOS HIPOCLORITOS DE METALES AL-  
CALINO-TERREOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva, que consta de doce páginas  
mecanografiadas.

Madrid, 26 de Mayo de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30