

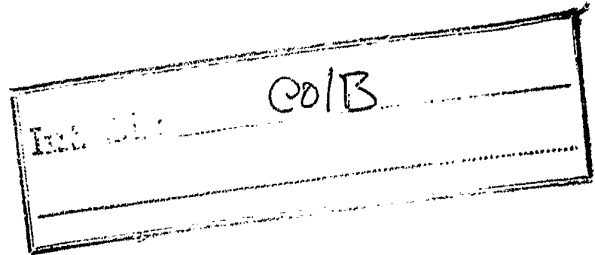
410391

31 MAY 1954



P.- 52.869

D. 150.782 C



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de OLIN CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut
06504, Estados Unidos de América.

por: "METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE HIPOCLORITO
CALCICO"

(Clase Internacional Colb)

410391



La presente invención se refiere a nuevas composiciones de hipoclorito cálcico, y al método para prepararlas. En un aspecto, la invención se refiere a composiciones granulares sólidas que contienen diluyentes normalmente presentes en el hipoclorito cálcico sólido, y que tienen un revestimiento de una mezcla de hipoclorito cálcico dihidratado y cantidades adicionales de sal diluyente inorgánica estable en contacto con hipoclorito cálcico. Estas nuevas composiciones están ideadas y tienen, respecto a las composiciones de hipoclorito cálcico previamente conocidas en la técnica, la ventaja de tener una velocidad de descomposición sustancialmente menor, cuando entran accidentalmente en contacto con materiales orgánicos, u otros fácilmente oxidables, o con calor o fuego.

El hipoclorito cálcico es un producto químico seco bien conocido, y ha sido preparado y vendido comercialmente desde hace muchos años. Se usa como fuente de "cloro seco" para fines sanitarios, por ejemplo en la desinfección del agua de piscinas. El mantenimiento de un pequeño residuo de "cloro disponible", adecuadamente de aproximadamente 0,5 a 1 partes por millón de partes de agua, es suficiente para asegurar la rápida destrucción de contaminación bacteriana, de manera que el agua no ofrece riesgos al nadar.

Con la instalación generalizada de piscinas, y la

410391



resultante expansión de las ventas de hipoclorito cálcico al público en general, en vez de primordialmente a los fabricantes de otros productos químicos, o a usuarios municipales y otros usuarios a gran escala, este producto químico, enérgicamente reactivo, ha sido puesto en manos de muchos que no están capacitados para su uso ni familiarizados con los riesgos que posiblemente resultarían si estuviese implicado en un incendio. Como consecuencia, frecuentemente por ignorancia o descuido, han tenido lugar incendios implicando al hipoclorito cálcico, y que han puesto en peligro vidas y propiedades. Es esencial proporcionar un producto de hipoclorito cálcico que tenga una velocidad de descomposición reducida, incluso cuando sea usado indebidamente o manipulado sin cuidado, pero que conserve todavía alta concentración y eficacia suficiente para fines sanitarios.

En un cierto número de casos se han producido incendios importantes cuando un hipoclorito sólido ha entrado en contacto con un cigarrillo encendido. Aunque dejar caer un cigarrillo encendido en una preparación comercial de hipoclorito cálcico no es suceso común, de hecho sucede. Probablemente, por cada millón de bidones de 45 kg de hipoclorito cálcico vendidos, habrá uno en el que se dejará caer un cigarrillo encendido; es improbable que la probabilidad sea mayor que uno por cada medio millón de bidones vendidos.

410391



Las instrucciones dadas con el producto advierten siempre contra tal posibilidad, y contra otras formas de contaminación. Para evitar este riesgo, se ha intentado hacer "más seguro" al hipoclorito cálcico, especialmente respecto al
5 riesgo de contacto con un cigarrillo encendido.

Se han propuesto diversos diluyentes para uso con hipoclorito sólido, para diversos fines, incluyendo esta-
bilización (por ejemplo Na_2O , en la patente de los EE.UU. 1.961.576), efectos detergentes (por ejemplo en las paten-
10 tes de los EE.UU. 2.320.279-80), formación de complejos con calcio (por ejemplo en las patentes de los EE.UU. 2.166.362-3 y 2.959.554), y para otros fines. Sin embar-
go, debido a la reactividad química de los hipocloritos, la elección de diluyentes está severamente limitada. Muchos
15 de los diluyentes propuestos afectan perjudicialmente a la estabilidad de los hipocloritos, y les hacen que pierdan rápidamente cloro disponible. Especialmente a temperaturas elevadas, muchos de los diluyentes propuestos causan una rápida descomposición en contacto con hipocloritos.

20 En la primera época de la comercialización del hipoclorito cálcico, el hidróxido cálcico era un diluyente común. Muchos de los procedimientos empleados para preparar hipoclorito cálcico tendían a dejar hidróxido cálcico en el producto. Otro diluyente común era el cloruro sódico,
25 diluyente formado naturalmente en los procedimientos usa-

410391



dos por Mathieson Alkali Works, Inc., que introdujeron la
marca "HTH" de hipoclorito cálcico en 1928.

Se anunciaba que los primeros productos que salieron
contenían 65 por ciento de hipoclorito cálcico. Sin embargo,
5 debido a que los compradores tienen una resistencia natural
a pagar los diluyentes, el producto fué llevado hasta un
contenido del 70 por ciento o más de hipoclorito cálcico.
Los compradores continuaron insistiendo para obtener mayo-
res concentraciones, y en 1935 Mathieson Alkali Works des-
10 pachaba cargamentos de producto que contenía 80 por ciento
o más de hipoclorito cálcico.

Cuando estuvieron implicados en incendios varios bi-
dones de "HTH" que contenía más de 80 por ciento de hipo-
clorito cálcico, se interrumpieron los envíos de material
15 de 80 por ciento y más, y la producción comercial de hipo-
clorito cálcico fué reducida a aproximadamente el 70 por
ciento, y así ha permanecido durante más de treinta años.

Los trabajos adicionales para hacer más seguras las
composiciones de hipoclorito cálcico han conducido a un
20 procedimiento en el que la mayoría del cloruro sódico for-
mado en el procedimiento de manufactura es eliminada antes
de secar el hipoclorito cálcico producido, y es reempla-
zada por nitrato sódico antes de secar. Después se hicieron
por métodos conocidos preparaciones de hipoclorito cálcico
25 de mayor concentración (80-85 por ciento de cloro disponi-

410391



ble), y estas fueron diluidas hasta 72-74 por ciento de contenido de hipoclorito cálcico por adición de nitrato sódico cristalino. En un desarrollo aún más reciente, descrito en la patente de los EE.UU. 3.560.396, el hipoclorito cálcico es diluido ventajosamente con nitrato sódico formado por pulverización.

En otro desarrollo reciente, descrito en la patente de los EE.UU. 3.544.267, una cantidad medida de agua es añadida uniformemente a un producto de hipoclorito cálcico comercial esencialmente seco, que contiene polvo, hasta que el contenido de agua llega aproximadamente a de 4 a 15 por ciento. La preparación de hipoclorito cálcico así producida es un granulado que fluye libremente, que es menos susceptible de descomposición, está exento de polvo y tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,075 a 2 mm. La adición de agua produce una reacción exotérmica, y la temperatura de la mezcla es mantenida por debajo de 66°C por enfriamiento. Un método preferido de adición de agua es por pulverización sobre la masa agitada. El producto resultante contiene de 4 a 15 por ciento de agua y, partiendo de un material comercial que contenga al menos 70 por ciento de hipoclorito cálcico, el producto final contiene de 59 a 67 por ciento de hipoclorito cálcico, o más del 70 por ciento en base seca. Es considerablemente "más seguro" respecto a ignición y descomposición exotérmica.

4 10 391



Un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de hipoclorito cálcico de alta concentración, que son más seguras en cuanto a las velocidades de descomposición, pero con adición de cantidades adicionales de sal inorgánica diluyente, para hacer que los gránulos no se
5 apelmacen y que sean más estables respecto a la pérdida de cloro disponible, en el almacenamiento.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones que tienen velocidades de propagación de des-
10 composición apreciablemente reducidas, al tiempo que se perfecciona la resistencia del producto granular al apelmazamiento y pérdida de cloro disponible, en comparación con cualquier composición de la técnica anterior.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar
15 un método mejorado para preparar las composiciones más seguras de la presente invención.

Otros objetos de la invención aparecen en otros lugares de la memoria descriptiva.

En un aspecto, la presente invención comprende com-
20 posiciones granulares de hipoclorito cálcico que contienen $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ con las cantidades secundarias de constituyentes normalmente presentes en las preparaciones de hipoclorito cálcico, y que tienen un revestimiento de una mezcla de hipoclorito cálcico dihidratado con cantidades adicionales de
25 sal inorgánica diluyente, estable en contacto con el hipoclorito cálcico.

410391



clorito cálcico.

El material de partida para los fines de la presente invención es una composición de hipoclorito cálcico sólido seco que contiene al menos aproximadamente 70 por ciento de hipoclorito cálcico y por debajo del 5 por ciento de agua, siendo el resto materiales inertes usualmente asociados con ellos, resultantes del procedimiento de manufactura, por ejemplo cloruro sódico, hidróxido, cloruro y carbonato cálcico. En una práctica hasta ahora habitual en la manufactura del hipoclorito cálcico, el hipoclorito cálcico es obtenido como suspensión que contiene cristales de hipoclorito cálcico dihidratado ($\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en unas aguas madres consistentes esencialmente en una solución acuosa de hipoclorito cálcico y cloruro sódico. La suspensión es filtrada en un filtro rotatorio de vacío, para producir una torta que conserva las aguas madres suficientes para tener un contenido de humedad de 45 por ciento a 50 por ciento en peso. La torta húmeda, por ejemplo procedente de un filtro Eimco, cuando es secada directamente, produce el hipoclorito cálcico al 70 por ciento, del comercio. Sin embargo, adecuadamente, tal torta húmeda es tratada adicionalmente, por ejemplo por filtración, centrifugación u otra forma, para separar cantidades adicionales de aguas madres y formar un sólido húmedo que, por secado, produce un producto con 85 a 90 por ciento de hipoclorito cálcico, también usa-

4 10 391



1973

do adecuadamente como material de partida según la invención.

Para los fines de la presente invención son generalmente adecuadas las preparaciones comerciales de hipoclorito cálcico, pero son deseablemente usadas a veces especialmente las composiciones de alta concentración. El hipoclorito cálcico comercial, tal como es vendido, contiene usualmente al menos 70 por ciento de cloro disponible, y tal como es manufacturado contiene de 71 a 73 por ciento de hipoclorito cálcico y menos de 5 por ciento de agua, preferiblemente menos de 1 por ciento de agua. El intervalo de impurezas usuales se indica en la Tabla I, columna 1. En la columna 2 se da una composición típica de "HTH", un producto comercial de importancia. Sin embargo, se pueden preparar preparaciones de hipoclorito cálcico de mayor pureza, y si el producto ha de ser mezclado con un diluyente específico, tal como nitrato sódico, para producir un producto de menor concentración y seguridad mejorada, se usa ventajosamente como material de partida el producto de mayor concentración, tal como el indicado en la columna 3.

410391



Tabla I

Componente	Columna 1 Intervalo comercial	Columna 2 HTH típico	Columna 3 HTH especial de alta concentración
Hipoclorito cálcico	70,0-74,5	71,7	86,0
Cloruro cálcico	0,5- 3,0	1,4	1,0
5 Clorato cálcico	0,4- 4,0	0,9	0,6
Hidróxido cálcico	1,5- 5,0	2,1	1,8
Carbonato cálcico	1,0- 5,0	1,3	1,1
R ₂ O ₃ etc.	0,3- 1,0	0,5	0,3
Cloruro sódico	4,0-23,0	21,3	8,7
Agua	0,4- 2,5	0,8	0,5
Total	100,0	100,0	100,0

El hipoclorito cálcico preferido es el producto gra-
 10 nular disponible en el comercio, que tiene un análisis de
 tamizado (tamices normalizados de los EE.UU.) de 70 a 85
 por ciento a través de 2 mm y retenido en 0,595 mm, y no
 por encima del 3 por ciento a través de 0,149 mm.

Con el término "hipoclorito cálcico" se quiere decir
 15 en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones el
 hipoclorito cálcico "verdadero", compuesto de fórmula $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.
 Diversas preparaciones contienen cantidades variables de
 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, como se indica en la Tabla I y en otros lugares
 de la memoria descriptiva.

20 En el procedimiento de la presente invención, el hi-
 poclorito cálcico granular que contiene al menos aproxima-
 damente 70 por ciento de hipoclorito cálcico es sometido
 a pulverización de una mezcla acuosa de una sal inorgánica
 que es estable en contacto con el hipoclorito cálcico. Pre-
 25 feriblemente, la sal inorgánica es soluble en agua, no reac-

410391



tiva con el hipoclorito cálcico, y es una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo. Los ejemplos especialmente preferidos tienen los cationes de sodio, potasio, litio, magnesio, calcio, estroncio o bario, y los aniones cloruro y nitrato. Son ejemplos más específicos:

Cloruro sódico	Nitrato sódico
Cloruro potásico	Nitrato potásico
Cloruro de litio	Nitrato de litio
Cloruro de magnesio	Nitrato de magnesio
Cloruro cálcico	Nitrato cálcico
Cloruro de estroncio	Nitrato de estroncio
Cloruro de bario	Nitrato de bario

Estas sales no reaccionan con el hipoclorito cálcico. Actúan como revestimientos inertes sobre la superficie de los gránulos, conjuntamente con el hipoclorito cálcico dihidratado. La adición de estas sales es beneficiosa porque son inertes y tienen alto punto de fusión, y proporcionan protección adicional para el HTH, además del $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La superficie de las partículas tiene un vidriado duro que no tiene la superficie de las partículas no tratadas.

La mezcla acuosa de la sal inorgánica aplicada a los gránulos de hipoclorito cálcico es adecuadamente una solución o suspensión acuosa. Ventajosamente, se usa una solución concentrada, para formar el revestimiento deseado usando una cantidad mínima de agua. Para ello, también se usa ventajosamente una suspensión, especialmente si las partículas sin disolver de la sal están finamente divididas. Es especialmente ventajosa la sal micronizada (de menos de 74

410391



micras), vendida bajo el nombre de sal "Microsized". Preferiblemente, las partículas del diluyente sólido en la suspensión son más finas que 1000 micras, para que haya cubrimiento y adherencia buenos.

5 Preferiblemente, la mezcla acuosa es aplicada a los
gránulos como pulverización o niebla, adecuadamente con
mezclado en cualquier dispositivo de mezcla, por ejemplo
un mezclador de carcasa gemela, mezclador de cinta, etc.
Sin embargo, se puede usar cualquier medio adecuado para
10 aplicar la mezcla acuosa de la sal inorgánica a los grá-
nulos.

 El producto de hipoclorito cálcico granular (0,05
a 3 mm) contiene de 60 a aproximadamente 82 por ciento de
hipoclorito cálcico. Consiste en un núcleo de hipoclorito
15 cálcico que contiene menos de aproximadamente 5 por ciento
de agua, que tiene un revestimiento de una mezcla de hipoclorito
cálcico dihidratado y una sal diluyente inorgánica
soluble en agua, no reactiva con y estable frente al
hipoclorito cálcico. Preferiblemente, el núcleo constitu-
20 ye al menos 95 por ciento en peso de dicho producto, y el
revestimiento constituye de 0,1 a 5 por ciento en peso de
dicho producto.

 El producto tiene "más seguridad" en cuanto a igni-
ción y descomposición exotérmica, y también tiene una re-
25 sistencia mejorada al apelmazamiento y pérdida de cloro

18 FEB 1973

410391

disponible en el almacenamiento.

EJEMPLO I

Cinco ml de una solución de sal casi saturada, preparada disolviendo 25 g de NaCl en 70 ml de agua, fueron pulverizados sobre 93 g de hipoclorito cálcico granular comercial, marca "HTH", que contenía 73,5 por ciento de cloro disponible, o aproximadamente 74 por ciento de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Los gránulos de "HTH" fueron extendidos en una capa delgada, y fueron agitados mientras se pulverizaba, para revertir los gránulos uniformemente. La mezcla final estaba suelta y fluía libremente, y contenía 66,86 por ciento de cloro disponible, o aproximadamente 67,2 por ciento de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ y 5,29 por ciento de agua. La superficie de las partículas tenía un vidriado duro que no tenían las partículas no tratadas.

Porciones de este producto fueron ensayadas por contacto con cerillas encendidas y cigarrillos en combustión, pero no tuvo lugar ninguna reacción autosostenida.

EJEMPLO II

Se preparó una solución de 10 g de CaCl_2 anhidro en 10 ml de agua. Aproximadamente 8 ml de esta solución fueron pulverizados sobre 100 g de "HTH" del comercio, extendidos en capa delgada. La mezcla fué agitada mientras se pulverizaba, para dar un revestimiento uniforme de los gránulos y romper cualquier aglomerado. El producto final fluía libre-

410391

18 ENE 1973

mente.

Porciones de este producto fueron ensayadas con cigarrillos encendidos y cerillas ardiendo, pero no tuvo lugar ninguna reacción autosostenida.

5

EJEMPLO III

Se preparó una solución de 10 g de NaNO_3 en 10 ml de agua. Se pulverizaron cinco ml de esta solución sobre 95 g de "HTH" comercial, que contenía 73,5 por ciento de cloro disponible o aproximadamente 74 por ciento de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, extendidos en capa delgada. Los gránulos fueron agitados mientras se pulverizaba, para obtener una distribución uniforme.

10

Porciones de este producto fueron ensayadas con cigarrillos encendidos y cerillas ardiendo, y no tuvo lugar ninguna reacción autosostenida.

15

EJEMPLO IV

Se preparó una solución saturada de NaCl en H_2O . Cinco ml de esta solución fueron pulverizados sobre 95 g de "HTH" comercial, que contenía 73,5 por ciento de cloro disponible o aproximadamente 74 por ciento de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, y 1,0 por ciento de agua. Mientras se pulverizaba se agitaban los gránulos. El revestimiento de superficie vidriada fué raspado de algunos de los gránulos resultantes, y fué identificado como una mezcla de $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y NaCl , por análisis de rayos X.

20

25



410391

EJEMPLO V

Una suspensión de 57 partes en peso de sal "Micro-sized" (NaCl) y 43 partes de agua fué pulverizada sobre "HTH" granular comercial, con agitación, como en los ejemplos precedentes. El producto final contenía 67,5 por ciento de cloro disponible, o 67,9 por ciento de $Ca(OCl)_2$, y 4,9 por ciento de agua.

Para comparación, una muestra de hipoclorito cálcico granular comercial fué sometida a pulverización con agua, según se describe en la patente de los EE.UU. 3.544.267, para producir un producto hidratado que contiene 9,8 por ciento de agua.

Ninguno de estos productos experimenta reacción de descomposición autosostenida, en contacto con cigarrillos encendidos o cerillas ardiendo.

Ambos productos fueron mantenidos a 100°C y humedad ambiente durante 2 horas. Al final de este tiempo, el primer producto, sometido a pulverización con la suspensión de sal, contenía 65,76 por ciento de cloro disponible, y el segundo producto, sometido a pulverización con agua, contenía 60,14 por ciento de cloro disponible. Este último producto estaba muy apelmazado, pero el primer producto no lo estaba. La pérdida de cloro disponible para el primer producto era 2,58 por ciento, y para el segundo producto era 14,92 por ciento.

410391



EJEMPLO VI

Una suspensión de 3,5 partes en peso de sal "Microsized" (NaCl) y 2,6 partes de agua fue pulverizada sobre 93,9 partes de "HTH" granular comercial, con
5 agitación, como en los ejemplos precedentes. El "HTH" original contenía 73,5 por ciento de cloro disponible y 1,0 por ciento de agua. El contenido final de agua fue 3,5 por ciento. El cloro disponible final fue 67,50 por ciento. El producto estaba suelto y fluía libremente, y
10 no mostró evidencia de humedad ni pegajosidad. No experimentó ninguna descomposición autosostenida cuando fué en sayado con cigarrillos encendidos o cerillas ardiendo.

15

- REIVINDICACIONES -

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Método para preparar una composición de hipoclorito cálcico, que comprende mezclar gránulos de

28-5-75

- 16 -

Rey

410391



hipoclorito cálcico que contienen menos del 5% de agua con una mezcla acuosa de agua y una sal inorgánica soluble en agua que es no reactiva con hipoclorito cálcico y estable frente a él, agitar dicha mezcla y formar un revestimiento sobre la superficie de cada uno de dichos gránulos de hipoclorito cálcico compuesto de hipoclorito cálcico dihidratado y dicha sal soluble en agua, comprendiendo dicho revestimiento desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5% en peso de dicho gránulo.

10 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que dicha operación de mezclar comprende pulverizar dicha mezcla acuosa de agua y una sal inorgánica soluble en agua sobre dichos gránulos de hipoclorito cálcico.

15 3ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que dicha mezcla acuosa es una solución acuosa.

4ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que dicha mezcla acuosa es una suspensión de sal diluyente sólida en solución acuosa saturada de la misma.

20 5ª.- Método según la reivindicación 3ª, en el que las partículas de dicho diluyente sólido son más finas que 1000 micras.

6ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que dicha mezcla acuosa es aplicada por pulverización.

25 7ª.- Método según la reivindicación 6ª, en el que dicha mezcla acuosa es una suspensión de sal cloruro sódico

Res

410391

31 MAYO 1975

co micronizada, en solución acuosa saturada de cloruro
sódico, y el peso total de cloruro sódico aplicado es me-
nor que aproximadamente 5 por ciento del peso de los grá-
nulos de hipoclorito cálcico.

5 8ª.- Método para preparar una composición de hi-
poclorito cálcico.

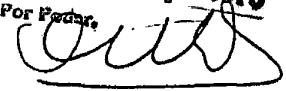
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

31 MAYO 1975

Alberto de Eizaburu
Por Fedar.



15

28-5-75
jui

