

13134

PATENTE DE INVENCION

FMC No. 1536.



Int. Cl. E01C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR DICLOROCIANURATOS DE
METALES ALGALINOS CONTRA LA DESCOMPOSICION TERMICA
Y QUIMICA.

=====

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en
633 Third Avenue, New York, New York 10017, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con la estabilización de sales del ácido diclorocianúrico contra la descomposición termicamente iniciada y auto-sustentada y contra la descomposición química auto-iniciada.

5. Ya se conoce que los ácidos cianúricos clorados

413134



- constituyen una fuente de cloro activo en la técnica y, como tales, se han utilizado ampliamente para suministrar cloro activo en suministros de agua para evitar el crecimiento o desarrollo de bacterias patogénicas en piscinas y en composiciones detergentes y sanitarias. En particular, las sales de metales alcalinos del ácido diclorocianúrico han sido aceptadas como un medio conveniente para suministrar cloro activo a causa de la buena estabilidad que poseen bajo las condiciones normales de manipulación. La temperatura de descomposición de estas sales es suficientemente alta como para que se pueda alcanzar el punto de descomposición bajo las condiciones normales de manipulación y almacenamiento. Estas sales se producen en general en forma de un polvo fino y cristalino al objeto de que sean más fácilmente solubles en los líquidos que se han de tratar. Las partículas más bastas se utilizan cuando son suficientemente solubles.

- A pesar del hecho de que las sales del ácido diclorocianúrico son generalmente estables, exhiben un tipo extraordinario de descomposición que es más seria. Si cualquier porción de la masa de la sal se expone a una fuente de calor intenso (por ejemplo, una cerilla sin apagar o una colilla) comienza a producirse una descomposición termicamente iniciada, auto-sustentada, que descompone finalmente la cantidad total de la sal. Esta reacción de descomposición no constituye una verdadera oxidación puesto que ocurre incluso bajo condiciones de vacío. Sin embargo, el efecto de dicha descomposición es la destrucción completa de la capacidad de la sal del ácido diclorocianúrico para suministrar cloro activo y, en consecuencia, se destruye su principal utilidad química.

- De acuerdo con la Patente USA No. 3.145.206 concedida



- a Fuchs et al, dicha descomposición puede ser inhibida mezclando sales secas del ácido diclorocianúrico con hasta un 25 % aproximadamente de ácido diclorocianúrico o ácido cianúrico. No obstante, cuando el ácido cianúrico o una sal de metal alcalino del mismo se utiliza como inhibidor cerca de la concentración superior o más elevada, la composición resultante está expuesta a la descomposición químicamente iniciada. Este último tipo de descomposición se manifiesta por el desprendimiento de cloroaminas, en especial tricloruro de nitrógeno, que constituye un compuesto altamente reactivo e incluso explosivo.
5. Puesto que el ácido cianúrico o sus sales de metales alcalinos, se añaden a piscinas u otras grandes masas de agua, en combinación con diclorocianuretos de metales alcalinos, para retardar la disipación del cloro, una mezcla seca estabilizada de estos ingredientes debería facilitar grandemente su transporte y manejo.
10. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la estabilización de sales del ácido diclorocianúrico contra la descomposición térmicamente iniciada con cloruro cianúrico o una sal de metal alcalino del mismo, añadiendo a dicho material de 5 a 50 % en peso, basado en la composición total, de una sal inorgánica que exhibe en medios acuosos un pH de como mínimo 9, con preferencia de 9 a 13. La invención proporciona las sales térmica y químicamente estabilizadas del ácido diclorocianúrico así como un procedimiento para prepararlas.
15. En la realización de la invención, la sal inorgánica, el ácido cianúrico o una sal de metal alcalino del mismo, por ejemplo cianurato sódico, y una sal de ácido diclorocianúrico, se mezclan conjuntamente en la forma ya conocida para mezclar
- 20.
- 25.
- 30.



5. materiales en polvo. Convenientemente, se utiliza un mezclador por tamboreo aunque, a escala de laboratorio, resulta satisfactorio efectuar un suave mezclado a mano. El mezclado no deberá ser tan vigoroso que cause un excesivo calor friccional, puesto que las sales del ácido diclorocianúrico son térmicamente inestables por encima de 200°C.

10. Si bien puede utilizarse cualquier ácido diclorocianúrico soluble a la hora de formular las composiciones aquí descritas, se prefieren los diclorocianuratos de metales alcalinos y, en particular, las sales sódicas y potásicas.

15. En general, cualquier sal inorgánica relativamente estable cuyo pH, en medios acuosos, sea de por lo menos 9, con preferencia 9-13, resulta eficaz para retardar la descomposición química de las sales del ácido diclorocianúrico inhibidas contra la descomposición térmica con cloruro cianúrico o sus sales de metales alcalinos. Generalmente, dichas sales inorgánicas son las sales de metales alcalinos y alcalino-térreos de ácidos débiles, por ejemplo, ácido carbónico, ácido silícico, ácido polifosfórico y similares. Son especialmente convenientes y eficaces el carbonato sódico o potásico, el tripolifosfato sódico o potásico y el silicato sódico o potásico.

25. La cantidad de estabilizador depende, en cierto grado, del compuesto particular utilizado así como de la cantidad de ácido cianúrico. Mediante la preparación de unas cuantas formulaciones experimentales, puede determinarse la cantidad mínima de sal inorgánica requerida para efectuar un grado práctico de estabilidad química. Se obtienen resultados generalmente satisfactorios cuando la concentración de la sal del ácido diclorocianúrico varía desde 10 a 70 % aproximadamente,

30.



- la sal inorgánica desde 5 a 50 % aproximadamente y el ácido cianúrico desde 25 a 75 % aproximadamente. Preferiblemente, la concentración de sal de ácido diclorocianúrico es de 35 a 65 % aproximadamente, la de sal inorgánica es de 5 a 15 %
5. aproximadamente y la de ácido cianúrico de 30 a 50 % aproximadamente. El diclorocianurato de metal alcalino, el ácido cianúrico o su sal de metal alcalino y la sal inorgánica, son los componentes esenciales de las presentes composiciones y las concentraciones de tales componentes totalizarán siempre
10. el 100 %. Sin embargo, la incorporación de ingredientes auxiliares no afecta las nuevas características de la composición, por lo cual pueden ser incluidos. Dichos ingredientes auxiliares son los perfumes, diluyentes inertes, retardantes de la disolución, colorantes y similares.
15. Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente esta invención. Las proporciones indicadas en los ejemplos y en el resto de la memoria, se expresan en peso a menos que se especifique lo contrario. Los porcentajes están basados en el peso total de las composiciones.
20. EJEMPLO 1
- Se prepara una muestra A, con fines comparativos, mezclando homogéneamente diclorocianurato sódico y 47,5 % de ácido cianúrico. La mezcla tenía un tamaño de malla de -20+70. Se prepara una muestra 1 mezclando homogéneamente dicloro-
25. cianurato sódico, 43,4 % de ácido cianúrico y 9,1 % de carbonato sódico. La muestra A desarrolló un fuerte olor intermedio a tricloruro de nitrógeno que fué detectado por espectrometría de masas y por espectrometría UV. La muestra 1 era inodora, no pudiéndose detectar cantidades de tricloruro de nitrógeno.
30. Las muestras se colocaron en matraces Erlenmeyer



5. tapados con membranas semipermeables de laminado de polietileno/papel de 0,0508 mm, y se sometieron a un ensayo acelerado de estabilidad térmica a 38°C y una humedad relativa del 80 %, durante 4 semanas. En la siguiente Tabla I, se resumen los resultados del ensayo.

Tabla I

<u>Muestra número</u>	<u>Sal</u>	<u>Aditivos</u>	<u>% añadido</u>	<u>Resultados</u>
A	dicloro- cianurato sódico	ácido cianúrico	47,5	Generación de tricloruro de nitrógeno. Pérdida de 12,5 % de cloro/mes (promedio)
1	dicloro- cianurato sódico	ácido cianúrico carbonato sódico	43,4 9,1	Ninguna generación de tricloruro de nitrógeno. Pérdida de 2,3 % de cloro/mes (promedio)

10. A partir de los resultados, es fácilmente evidente el efecto estabilizante de la sal inorgánica incorporada sobre la sal de diclorocianurato.

EJEMPLO 2

15. Para determinar el efecto del pH de diversas sales inorgánicas sobre la estabilización de sales de ácido diclorocianúrico, se preparó cierto número de mezclas homogéneas las cuales fueron evaluadas con respecto a la generación de tricloruro de nitrógeno y estabilidad. Los resultados se indican en la siguiente Tabla II. Las muestras B, C, D, E y F consistían en ejemplos comparativos.

20.



Tabla II

<u>Muestra número</u>	<u>Sal</u>	<u>Aditivos</u>	<u>% añadido</u>	<u>Resultados</u>
B	diclorocianurato sódico	ácido cianúrico	47,5	Generación inmediata de NCl_3 , pobre estabilidad
C	diclorocianurato potásico	ácido cianúrico	47,5	"
D	diclorocianurato sódico	ácido cianúrico sulfato sódico	43,4 9,1	"
E	diclorocianurato sódico	ácido cianúrico cloruro sódico	43,4 9,1	"
F	diclorocianurato sódico	ácido cianúrico acetato sódico	48,5 9,1	"
2	diclorocianurato sódico	ácido cianúrico carbonato sódico	43,4 9,1	Ninguna traza de generación de NCl_3 , buena estabilidad
3	diclorocianurato potásico	ácido cianúrico carbonato sódico	43,4 9,1	"
4	diclorocianurato potásico	ácido cianúrico carbonato potásico	43,4 9,1	"
5	diclorocianurato sódico	ácido cianúrico silicato sódico	43,4 9,1	"
6	diclorocianurato sódico	ácido cianúrico tripolifosfato sódico	43,4 9,1	"
7	diclorocianurato potásico	ácido cianúrico tripolifosfato sódico	43,4 9,1	"
8	diclorocianurato sódico	ácido cianúrico carbonato cálcico	43,4 9,1	"
9	diclorocianurato potásico	ácido cianúrico carbonato cálcico	43,4 9,1	"
10	diclorocianurato sódico	ácido cianúrico carbonato potásico	43,4 9,1	"



5. Las muestras comparativas B y C, sin sal inorgánica, y las muestras comparativas D, E y F que contenían cualquiera de las sales inorgánicas neutras o una sal cuyo pH, tras la hidrólisis, se encuentra fuera de la gama de 9 a 11, no proporcionaron estabilidad química, tal y como se evidenció por el desprendimiento de tricloruro de nitrógeno.

10. Todas las composiciones de la Tabla II que exhibían buena estabilidad térmica y ninguna generación de tricloruro de nitrógeno, fueron ensayadas adicionalmente con respecto a la descomposición progresiva térmicamente iniciada. Se empotró un alambre de Nichrome de 26 galgas en una muestra de 25 g. El alambre fué calentado al rojo pasando una corriente a través del mismo durante varios segundos, hasta que se descompuso el material que estaba en contacto con el alambre. La corriente fué eliminada y se observó la descomposición para determinar la tendencia hacia la auto-propagación. Ninguna de las mezclas indicadas en la Tabla III se descompuso.

Tabla III

Muestra número	Sal	Aditivos	% añadido	Resultados
20. 2	diclorocianuro sódico	ácido cianúrico carbonato sódico	43,4 9,1	Ninguna descomposición
3	diclorocianuro potásico	ácido cianúrico carbonato sódico	43,4 9,1	"
4	diclorocianuro potásico	ácido cianúrico carbonato potásico	43,4 9,1	"
5	diclorocianuro sódico	ácido cianúrico silicato sódico	43,4 9,1	"
6	diclorocianuro sódico	ácido cianúrico tripolifosfato sódico	43,4 9,1	"

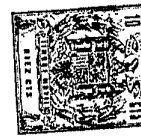


Tabla III (Continuación)

Muestra número	Sal	Aditivos	% añadido	Resultados
7	dicloro-cianurato potásico	ácido cianúrico tripolifosfato sódico	43,4 9,1	Ninguna descomposición
8	dicloro-cianurato sódico	ácido guanúrico carbonato cálcico	43,4 9,1	"
5. 9	dicloro-cianurato potásico	ácido cianúrico carbonato cálcico	43,4 9,1	"
10	dicloro-cianurato sódico	ácido cianúrico carbonato potásico	43,4 9,1	"

N O T A
=====

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Norteamérica con los Nos. de Serie 239.769 de 30 de marzo de 1972 y 243.420 de 12 de abril de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR DICLOROCIANURATOS DE METALES ALCALINOS CONTRA LA DESCOMPOSICION TERMICA Y QUIMICA; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para estabilizar diclorocianuratos de metales alcalinos contra la descomposición térmica y química.



413134 - 10 -



29 MAR. 1973

5. caracterizado porque comprende mezclar de 10 a 70 % en peso, aproximadamente, de diclo diclorocianurato de metal alcalino, con 25 a 75 % en peso, aproximadamente, de ácido cianúrico o una sal de metal alcalino del mismo, y con 5 a 50 % en peso, aproximadamente, de una sal inorgánica cuyo pH sea de por lo menos 9 en un medio acuoso.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diclorocianurato de metal alcalino se mezcla diclorocianurato sódico y como cianurato de metal alcalino se mezcla cianurato sódico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diclorocianurato de metal alcalino se mezcla diclorocianurato potásico.

15. 4.- Procedimiento para estabilizar diclorocianuratos de metales alcalinos contra la descomposición térmica y química tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

29 MAR. 1973

20.

Madrid,

FMC CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
Ingenieros de Edificación L. G. G. Colaboradores