



428351

A1 428351 — G-21C 17/00

PATENTE DE INVENCION

Ref: FMC No. 1.584.

COTC/111D

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de productos  
conteniendo dicloroisocianurato de sodio hi-  
dratado.

=====

*Solicitante:* FMC CORPORATION, entidad norteamericana, re-  
sidente en 633 Third Avenue, New York, New  
York 10017, EE. UU. de América.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento  
para la obtención de composiciones de dicloroisocianura-  
rato sódico hidratado, en que el hidrato se forma a par-  
tir de un material de carga de dicloroisocianurato anhi-  
dro o parcialmente hidratado.



- Los dicloroisocianuratos son materiales bien conocidos utilizados extensamente como fuente de cloruro disponible en composiciones para el blanqueo, en sólido, la sanitización y de detergentes. Las sales de sodio y potasio son las utilizadas 5. mas extensamente en composiciones para el lavado porque son muy solubles y se extraen facilmente con aclarados. El dicloroisocianurato sódico es conocido por su existencia en tres formas, es decir, la forma anhidra, la monohidratada (que contiene aproximadamente 7,6% de agua de hidratación en peso), y 10. la dihidratada (que contiene aproximadamente 14,1% de agua de hidratación en peso). Véase Symes, Patentes USA 3.035.056 y 3.035.057 del 15 de Mayo de 1962.
- Un procedimiento de la ciencia anterior para producir dihidrato de dicloroisocianurato sódico se detalla en la Patente USA 15. 3.035.056. En este procedimiento se produce dihidrato de dicloroisocianurato sódico por clorinación de trisodioisocianurato con cloro gaseoso. La clorinación resulta en la producción de ambos dihidrato de dicloroisocianurato sódico y de cloruro sódico. La presencia de cloruro sódico no es deseable porque interfiere con la estabilidad del dihidrato. Para extraer el 20. cloruro sódico, se debe añadir grandes cantidades de agua a la mezcla de reacción. El uso de grandes cantidades de agua, no obstante, disuelve y descompone el dicloroisocianurato sódico y, por consiguiente, reduce la cantidad total del producto 25. recobrado.
- Procedimientos de la ciencia anterior igualmente han tratado con la preparación de disposiciones estables, de flujo libre, de dicloroisocianurato. Véase Symes, Patente USA 3.157.649 y Brown et al Patente USA 3.293.188. Symes (USA 3.157.649) 30. presenta el mezclar partículas sólidas de dicloroisocianurato -



- potásico que contiene menos de un 0,3% en peso de humedad con partículas sólidas de un compuesto que es una sal inorgánica anhidra, hidratable, soluble en agua, no licuable y cristalina, y calentar la mezcla a temperatura de aproximadamente entre
5. 100 y 150° C. Este procedimiento produce composiciones que son mezclas secas de dicloroisocianurato potásico anhidro. El procedimiento es caro y consume mucho tiempo ya que el dueño de la patente deberá obtener dicloroisocianurato potásico seco antes de mezclarlo con la sal inorgánica. El dueño de la pa-
  10. tente emplea temperaturas superiores a los 100° C para asegurar la obtención de dicloroisocianurato potásico en la composición final en su estado anhidro.  
Brown et al, patente USA 3.293.188, presente la preparación de composiciones para el blanqueo, la esterilización y la desinfección que contienen ácido dicloroácianúrico o diclorocianurato, tripolifosfato sódico y sulfato sódico.
  15. Brown et al detalla el mezcla un diclorocianurato con una "mezcla de agentes de vehículo sinérgico" de tripolifosfato sódico y de decahidrato de sulfato sódico. Se calienta esta mezcla y des-
  20. púes se enfría para formar una suspensión espesa o masa plástica, que se seca a continuación a temperaturas elevadas, aproximadamente 95° C, y se pulveriza para formar un producto pulverizado con una densidad en bruto baja y contenido en agua puede variar entre 7 y 30%.
  25. La utilización por Brown et al de temperaturas elevadas (95°C) para secar su composición resulta en la descomposición del diclorocianurato. La descomposición se incrementa por la presencia de cantidades sustanciales de agua. La descomposición resulta en la disminución del contenido de cloro disponible en
  30. el producto. La utilización de temperaturas de secado superior



res a los 70°C resulta en un producto en que el componente de diclorocianurato, si es dicloroisocianurato, deberá estar en estado anhidro y/o monohidratado.

- Adicionalmente a las deficiencias arriba detalladas, los productos del arte anterior no son materiales resistentes a la -
5. descomposición térmica. Es decir, las sales anhidras o monohi-  
dratadas y combinaciones de estas sufre descomposición pro-  
gresiva cuando se someten a una fuente de calor intenso, tal  
como una cerilla encendida o cigarrillo. Esta descomposición
10. continua hasta que se destruye la masa completamente.  
El objeto de la presente invención es el de proporcionar un  
procedimiento para la obtención de un producto resistente a la  
descomposición térmica, estable en el almacenaje, y de flujo  
libre, sin la pérdida de cloro disponible, pudiendo someter
15. dicho producto directamente, sin secado, a formulaciones de  
detergentes, productos de blanqueo y desinfectantes.  
De acuerdo con la presente invención se prepara un producto  
mezcla resistentesa la descomposición térmica, estable en el  
almacenaje y de flujo libre, que contiene dihidrato de diclo-
20. roisocianurato sódico, a partir de un material de alimenta--  
ción de dicloroisocianurato sódico anhidro o parcialmente hi-  
dratado mezclando no más de cantidades estequiométricas de una  
sal hidratada (suficiente para formar el dihidrato de decloroi-  
socianurato sódico) con dicloroisocianurato sódico anhidro o
25. parcialmente hidratado, calentando esta mezcla hasta entre -  
temperatura ambiente y 70° C, y manteniendo la mezcla dentro  
de esta gama de temperaturas hasta que se complete la reacción  
exotérmica. La reacción se completa cuando se reduce el exo-  
termo. Se produce dicloisocianurato sódico hidratado contien-
30. do entre 11 y 14,1 % en peso de agua en cantidades casi cuan-



titativas en la mezcla producto resultante.

- El producto dicloroisocianurato sódico hidratado producido por este procedimiento contiene entre 11 y 14,1 % en peso de agua de hidratación. Este ingrediente del producto es suficientemente estable de modo que la mezcla de producto no sufre descomposición progresiva térmicamente iniciada, tal como por alambre caliente, cerilla encendida o cigarrillo. Debe evitarse humedad libre superior a las cantidades mínimas (es decir, humedad superior a los 14,1 % en peso), ya que la humedad libre en exceso tiende a convertir el producto en pegajoso y de flujo no libre.
5. Para el procedimiento de la presente invención se puede utilizar cualquier dicloroisocianurato sódico anhidro sólido o dicloroisocianurato sódico particularmente hidratado sujeto a la descomposición progresiva térmicamente iniciada. Son ventajosas las mezclas que contienen diferentes cantidades de dicloroisocianurato sódico anhidro e hidratado debido a que estas mezclas se preparan fácilmente por procedimientos convencionales. El dicloroisocianurato sódico utilizado como alimentación contiene menos de 11% en peso de agua de hidratación.
10. Cualquier sal hidratada que contiene un punto de fusión inferior a aproximadamente 70° C. puede utilizarse en el procedimiento de la presente invención. La sal hidratada debe ser compatible química y físicamente con dicloroisocianurato sódico para evitar la pérdida de cloro disponible. La sal hidratada debe contener entre 4 y 24, preferentemente entre 6 y 12, moléculas de agua de hidratación. Cuanto mayor sea el número de moléculas de agua de hidratación, más dihidrato de dicloroisocianurato sódico se puede producir por mol de sal hidratada.
15. La sal hidratada debe tener un punto de fusión, a la cual
- 20.
- 25.
- 30.



suelta agua de hidratación, no superior a aproximadamente 70° C. Temperaturas superiores a los 70° C' descompondrán el dihidrato de dicloroisocianurato sódico en su sal monohidratada correspondiente.

5. Sales hidratadas típicas, detalladas a modo de ilustración, que pueden utilizarse en el presente procedimiento incluyen decahidrato de sulfato sódico, heptahidrato de sulfato sódico, decahidrato de carbonato sódico (sosa), heptahidrato de carbonato sódico, decahidrato de tetraborato sódico (borax), hepta

10. hidrato de ortofosfato sódico, dodecahidrato de ortofosfato sódico.

La sal hidratada debe emplearse con dicloroisocianurato sódico en cantidades no superiores a las cantidades estequiométricas de la sal hidratada necesaria para formar el dihidrato de

15. dicloroisocianurato sódico. Agua de hidratación en exceso de cantidades estequiométricas disolverán y descompondrán el dicloroisocianurato sódico resultando en un producto con contenido reducido de cloro disponible que es pegajoso y no fluye libremente. El uso de sal hidratada en cantidades inferiores

20. a la estequiométrica puede emplearse para producir hidrato de dicloroisocianurato sódico conteniendo menos de 14,1% de agua.

La hidratación de dicloroisocianurato sódico es una reacción exotérmica. La temperatura de reacción deberá controlarse correctamente para evitar la eventual descomposición de la masa

25. de reacción. Se puede utilizar cualquier método de control que mantenga la mezcla a una temperatura inferior a la del punto de descomposición. La temperatura máxima para la operación sin ninguna descomposición sustancial es de 70° C. Cualquier temperatura por encima de la temperatura de congelación de agua

30. que funde la sal hidratada para liberar agua de hidratación



es operable, aunque las temperaturas por debajo de la ambiente no son económicas. Por consiguiente, las temperaturas entre la ambiente y 70° C pueden ser utilizadas. Es preferible operar a temperaturas entre 40 y 50° C.

5. Se requiere el calentamiento para iniciar la fundición de la sal hidratada y la hidratación del dicloroisocianurato sódico. Después de este comienzo inicial, se puede retirar la fuente de calor total o parcialmente ya que el calor desprendido de la reacción exotérmica es suficiente para continuar la reacción hasta su final. Se puede reducir el control térmico de la reacción exotérmica, por ejemplo por medios de enfriamiento convencionales, cuando se haya completado la hidratación. La reacción se considera completa cuando el exotermo disminuye. Cuando se completa la reacción, el producto se puede bien enfriar hasta temperatura ambiente y retirada o bien retirada como material caliente. El enfriamiento se puede efectuar por medios convencionales para el enfriamiento de productos de reacción.
- 10.
- 15.
20. Se agitan los materiales de reacción mecánicamente hasta que los componentes están sustancialmente mezclados uniformemente. El mezclado se puede efectuar antes y/o durante el calentamiento. El mezclado evita la concentración de la sal hidratada en la mezcla, por lo que permite la formación de un producto de flujo libre. El mezclado también facilita la hidratación rápida y uniforme del dicloroisocianurato sódico. Se puede emplear cualquier aparato convencional para mezclar las mezclas mecánicamente, tal como un mezclador Patterson-Kelly. La sal hidratada se mezcla preferentemente en forma sólida. El tamaño de la sal hidratada sólida puede variar. No obstante,
- 25.
30. es más eficiente emplear sal hidratada triturada (-10, + 150



de malla) debido a que se liberará mas agua de hidratación por unidad de tiempo que en el caso de sal no triturada. El material de alimentación, dicloroisocianurato sódico, puede estar en forma de polvo, píldora o granulo.

5. Según se indica anteriormente, se hidrata el componente dicloroisocianurato sódico hasta el punto en que la mezcla-producto no experimenta descomposición termicamente iniciada. Este tipo de componente tiene un contenido medio de agua de por lo menos 11% en peso en forma de agua de cristalización. Este
10. componente, que contiene por lo menos 11% de agua, contiene cantidades sustanciales de dihidrato de dicloroisocianurato sódico aunque algo de dicloroisocianurato sódico con menos de dos aguas de hidratación puede estar mezclado con el dihidrato. El producto puede contener hasta 14,1% en peso de agua como
15. agua de hidratación.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación y propiedades de dihidrato de dicloroisocianurato sódico producido por este procedimiento. Todos los porcentajes estan basados en peso a excepción de los que se indique lo contrario.

20.

EJEMPLO 1-A

Procedimiento de la Invención

- Se mezclaron en seco 32,2 g (0,1 mol) de decahidrato de sulfato sódico con 110 g (0,5 mol) de dicloroisocianurato sódico anhidro en un mezclador Patterson-Kelly, a 26° C. Se calentó
25. esta mezcla obtenida leutamente hasta 32° C. A los 32° C la reacción se volvió exotérmica y la temperatura se elevó rápidamente a 53° C, donde se mantuvo la temperatura por un intercambiador de calor enfriado por agua hasta que disminuyó el exotermo; la reacción requirió 15 minutos. Se enfrió el
30. producto de la reacción hasta la temperatura ambiente y se ana-



lizó. El producto enfriado era de flujo libre, pesaba 142,2 g y dió 49,7% de cloro disponible, teóricamente 49,86%. Modelos de difracción de rayos-X indicaron que el producto contenía cantidades sustanciales de dihidrato de dicloroisocianurato sódico con cantidades inferiores de sulfato sódico anhidro. Toda la sal de dicloroisocianurato sódico estaba en forma de su dihidrato.

EJEMPLO 1-B

Procedimiento Comparativo

10. Se mezclaron en seco 32.2 g (0,226 mol) de sulfato sódico anhidro con 110 g (0,5 mol) de dicloroisocianurato sódico anhidro en un mezclador Patterson-Kelly durante 15 minutos a temperatura ambiente. El producto analizado mostró 49,7% de cloro disponible, teóricamente 49,86%. Modelos de difracción de rayos-X indicaron que la mezcla producida no contenía ningún dihidrato de dicloroisocianurato sódico.

EJEMPLO 2

20. Se mezclaron en seco 38,1 g. (0,1 mol) de decahidrato de tetraborato sódico con 88,0 g (0,4 mol) de dicloroisocianurato sódico anhidro en un mezclador Patterson-Kelly a 25°C. Se calentó la mezcla hasta los 60°C durante su mezclado. Se mantuvo la mezcla a 60°C durante 60 minutos y a continuación se enfrió lentamente hasta la temperatura ambiente y se analizó. El producto era de flujo libre y dió 45,3% de cloro disponible, teóricamente 45,5%. Modelos de difracción de rayos-X indicaron que el producto contenía cantidades sustanciales de dihidrato de dicloroisocianurato sódico con cantidades inferiores de dihidrato de tetraborato sódico. Toda la sal de dicloroisocianurato sódico estaba en forma de su dihidrato.

EJEMPLO 3



Se comprobaron los productos del Ejemplo 1 cuando a su relación de descomposición térmica. Estos materiales se comprobaron empotrando alambre de 18 de garga en una muestra de unos 25 g. se pasó una corriente a través del alambre durante varios segundos, hasta que se descompuso el material que estaba en contacto con el alambre. Entonces se desconectó la corriente y se observó la descomposición para determinar la --tendencia de auto-propagación. Se detallan los resultados a continuación en la Tabla I.

5.

10.

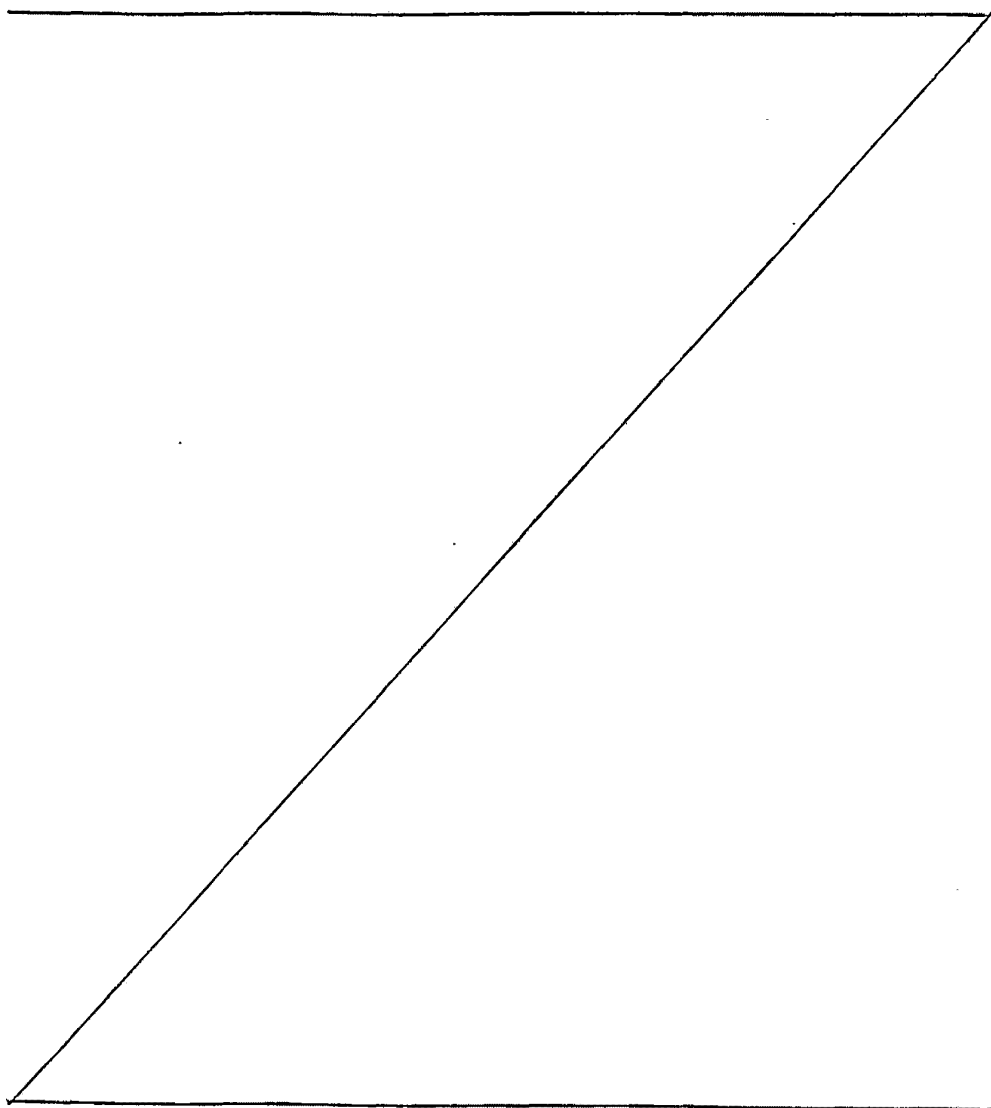
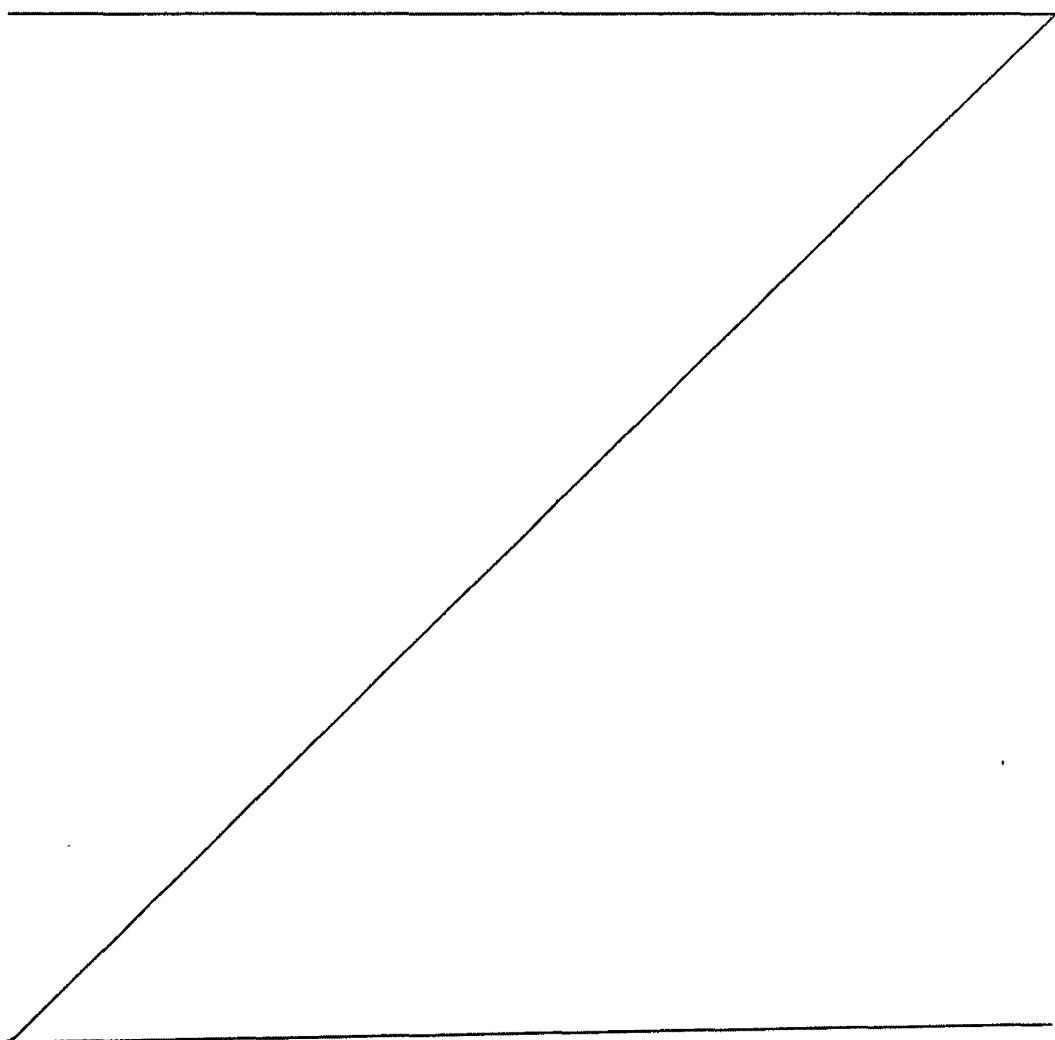


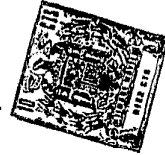


TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>Relación de Descomposición</u>
A-1	Incompleta - la descomposición paró cuando se desconectó la corriente
1-B	Completa y rápida.

Este ejemplo demuestra que los productos de esta invención no sufrirán auto-propagación progresiva, termicamente iniciada.





- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en EE.UU. de A., con fecha 18 de Julio de 1973, bajo el número 380.459, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS CONTENIENDO DICLOROISOCIANURATO DE SODIO HIDRATADO; caracterizándose por lo siguiente:

- 19.- Procedimiento para la obtención de productos conteniendo dicloroisocianurato de sodio hidratado de libre fluidez, estables al almacenamiento, resistentes a la descomposición térmica, caracterizado porque comprende mezclar dicloroisocianurato de sodio que contiene menos de aproximadamente 11% en peso de agua de hidratación, y no más de cantidades estequiométricas de una sal hidratada que reaccione para convertir el dicloroisocianurato de sodio a su dihidrato, calentar la mezcla hasta entre temperatura ambiente y 70°C para obtener una reacción exotérmica, mantener la temperatura entre la ambiente y 70° C hasta que la reacción exotérmica disminuya, y recobrar una mezcla de producto de dicloroisocianurato de sodio hidratado que contiene entre 11 y 14,1% en peso de agua

*Handwritten signature or initials*  
30.



de hidratación y el residuo de la sal hidratada. 1975

- 2º.- Procedimiento según la reivindicación I, caracterizado porque la sal hidratada contiene de 6 a 12 moléculas de agua de hidratación.
  - 3º.- Procedimiento según la reivindicación I, caracterizado porque la sal hidratada se selecciona del grupo consistente en decahidrato de sulfato sódico, decahidrato de tetraborato sódico y decahidrato de carbonato sódico.
  - 4º.- Procedimiento según la reivindicación i, caracterizado porque se calienta la mezcla y se mantiene entre 40 y 50º C.
  - 5º.- Procedimiento según la reivindicación I, caracterizado porque las cantidades estequiométricas de sal hidratada se utilizan en la mezcla.
  - 6º.- Procedimiento según la reivindicación I, caracterizado porque se enfria la masa de reacción hasta temperatura ambiente después de la reacción exotérmica y antes de recuperar el producto que contiene dicloroisocianurato de sodio.
  - 7º.- Procedimiento para la obtención de productos conteniendo dicloroisocianurato de sodio hidratado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

10.

15.

20.

25.

*[Handwritten mark]*

Madrid,

- 7 FEB. 1975

FMC CORPORATION,

J. GÓMEZ ACEDO Y MUÑOZ  
p. n. Firmado: L. García Fernández

*[Handwritten signature]*