



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 18 441 T2 2004.07.22

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 973 398 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 18 441.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/03950

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 908 802.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/038865

(86) PCT-Anmeldetag: 27.02.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 11.09.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 26.01.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 24.09.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 22.07.2004

(51) Int Cl.⁷: A01N 59/00

A23L 3/358, C02F 1/50, C01B 11/02,
A61L 2/20, B01D 53/38

(30) Unionspriorität:

808768	03.03.1997	US
891665	11.07.1997	US
961488	30.10.1997	US
22798	13.02.1998	US

(73) Patentinhaber:

Engelhard Corp., Iselin, N.J., US

(74) Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

SPERONELLO, K., Barry, Belle Mead, US;
THANGARAJ, Appadurai, Edison, US; YANG,
Xiaolin, Edison, US

(54) Bezeichnung: VERFAHREN, ZUSAMMENSETZUNG UND GESTEUERTES FREISETZUNGSSYSTEM VON
CHLORDIOXID GAS

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung ist allgemein auf die kontrollierte Freisetzung von Chlordioxidgas aus der Reaktion eines Metallchlorits und einem zweiten Material gerichtet, das mit dem Metallchlorit in Gegenwart von Wasserdampf reagiert, aber mit dem Metallchlorit nicht reagiert, wenn praktisch kein flüssiges Wasser oder Wasserdampf vorhanden ist. Wenn die Reaktion beginnt, wird Chlordioxidgas in einer Langzeitkonzentration von etwa 0,001 bis 1000 ppm gebildet.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Gasförmiges Chlordioxid in niedrigen Konzentrationen (d. h. bis zu 1000 ppm) ist lange Zeit als zur Behandlung von Gerüchen und Mikroben verwendbar angesehen worden. Seine Verwendung ist besonders vorteilhaft, wo Mikroben und/oder organische Odoranzien auf oder in der Umgebung von Nahrungsmitteln kontrolliert werden sollen, da Chlordioxid ohne Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, wie Chloramine oder chlorierte, organische Verbindungen, wirkt, die gebildet werden können, wenn elementares Chlor für die gleichen oder ähnlichen Zwecke verwendet wird. Wenn z. B. eine niedrige Konzentration von Chlordioxidgas in Kontakt mit frischem Produkt einige Tage während des Transports vom Bauernhof zu dem örtlichen Einzelhändler aufrecht erhalten werden kann, kann die Verderbnisrate des Produkts herabgesetzt werden. Darüber hinaus wird Chlordioxidgas auch allgemein als für menschlichen Kontakt sicher bei den niedrigen Konzentrationen angesehen, die für die Desodorisierung und die meisten antimikrobiellen Anwendungen wirksam sind.

[0003] Chlordioxidgas kann für Menschen in Konzentrationen größer als 1000 ppm toxisch sein, und es kann in Konzentrationen über etwa 0,1 Atmosphären explosiv sein. Daher wird Chlordioxidgas nicht hergestellt und unter Druck transportiert wie andere Industriegase, und herkömmliche Verfahren der Herstellung an Ort und Stelle erfordern nicht nur eine teure Herstellungsausrüstung, sondern auch hohes Können des Betreibers, um die Bildung von gefährlich hohen Konzentrationen zu vermeiden. Diese Probleme haben die Verwendung von Chlordioxid auf große industrielle Anwendungen, wie Wasserbehandlung und Geflügelverarbeitung, stark beschränkt, wo der Verbrauch von Chlordioxid ausreichend groß ist, dass er das Kapital und die Betriebskosten von teurer Ausrüstung und geübten Betreibern für die Herstellung an Ort und Stelle rechtfertigen kann.

[0004] Industriell wird Chlordioxid aus einer Vielzahl von wässrigen Lösungen von Chlor enthaltenden Salzen hergestellt, vgl. z. B. die US-Patentschrift

5,009,875.

[0005] Es sind auch Versuche gemacht worden, Chlordioxid unter Verwendung von Mischungen von festen Reagenzien herzustellen. Der Stand der Technik hat sich allgemein auf drei Systeme zur Herstellung von Chlordioxid unter Verwendung von festen Reagenzien konzentriert. Ein System verwendet eine feste Mischung eines Metallchlorits und einer Säure in einer flüssigen, wässrigen Umgebung. Ein zweites System kombiniert ein Metallchlorit und eine Säure, wo Chlordioxidgas unter trockenen Bedingungen freigesetzt wird. Ein drittes System verwendet die Kombination eines Metallchlorits und eines festen, organischen Säureanhydrids, um einen hoch konzentrierten Fluss von Chlordioxid zu erzeugen, der mit einem konstant fließenden Strom von Inertgas verdünnt werden muss.

[0006] Jedes dieser Festreagenziensysteme ist aus einem oder mehreren der folgenden Gründe unvorteilhaft:

- beim Vermischen wird normalerweise ein plötzlicher, hoch konzentrierter Strom von Chlordioxid gebildet;
- die Mischung von Reaktanten erzeugt Chlordioxidgas unter trockenen Bedingungen, wodurch die Lagerstabilität der Reaktanten verringert wird; und
- es muss ein Inertgasstrom verwendet werden, um die Konzentration von Chlordioxidgas in der Atmosphäre zu verringern.

[0007] Die US-Patentschrift 2,022,262 beschreibt z. B. die Verwendung von Chlordioxid in wässriger Lösung in einem Verfahren zur Fleckentfernung, worin das Chlordioxid bei Ansäuerung einer wässrigen Lösung von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallchloritsalzen (d. h. Chlorite) mit Oxalsäure gebildet wird.

[0008] Die US-Patentschrift 2,071,091 beschreibt, dass chlorige Säure, die bei der Ansäuerung von Lösungen von Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloritsalzen gebildet wird, ein wirksames Fungizid und Bakterizid ist. Diese Patentschrift beschreibt feste Zusammensetzungen von Metallchloriten und festen Säuren, die Chlordioxid bilden, wenn sie in Wasser aufgelöst werden. Die Materialien der '091-Patentschrift sind jedoch nur in "nassen" Anwendungen verwendbar, wo flüssiges Wasser vorliegt und wo ein Kontakt eines zu behandelnden Materials mit Chlordioxid, aufgelöst in flüssigem Wasser, annehmbar ist.

[0009] Die US-Patentschrift 2,071,094 beschreibt desodorierende Zusammensetzungen in Form von trockenen Briketts, enthaltend eine trockene Mischung eines löslichen Chlorits, eines Ansäuerungsmittels und eines Füllstoffs mit einer niedrigeren Löslichkeit, sodass ein Zerfall eines Briketts in Anwesenheit von flüssigem Wasser gehemmt wird. Die Bildung von Chlordioxid beginnt mit der Auflösung des Briketts in Wasser. Solche Materialien unterliegen den gleichen Verwendungsbeschränkungen wie diejenigen der '091-Patentschrift.

[0010] Die US-Patentschrift 2,482,891 beschreibt ein Material, umfassend ein festes, organisches Säureanhydrid und ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallchloritsalz, das durch Zugabe eines Trocknungsmitels stabilisiert ist. Es wird beschrieben, dass das vereinigte feste Material Chlordioxid beim Kontakt mit Wasser abgibt. Beispiel 1 beschreibt die Herstellung von Chlordioxid durch Kontaktieren einer Mischung von Natriumchlorit, Phthalsäureanhydrid und Natriummonoxid mit Wasserdampf. Aus dem Beispiel ist nicht klar, ob oder ob nicht die feste Mischung bereits in Kontakt mit flüssigem Wasser war. Das resultierende Abzugsgas in diesem Beispiel enthält eine hohe Konzentration von Chlordioxidgas. Das organische Säureanhydrid ist ebenfalls sowohl potentiell explosiv in Kombination mit dem Chloritsalz als auch ein relativ teurer Bestandteil. Daher ist dieses Material industriell nicht erfolgreich gewesen.

[0011] Die US-Patentschrift 3,591,515 beschreibt feste, pulverförmige Zusammensetzungen, die feste Träger mit darauf imprägnierten, stabilisierten Lösungen von Chlordioxid oder Chloriten umfassen. Wenn die lösungsimprägnierten Zusammensetzungen mit festen Säuren in Kontakt gebracht werden, setzen sie Chlordioxidgas frei. Solche Materialien werden derzeit im Handel unter den Handelsnamen OSTOBON® und ABSCENT® (von International Dioxide Inc., Clark, NJ) vertrieben, aber ihre industrielle Akzeptanz ist beschränkt geblieben, da sie entweder vorzeitig kleine Mengen von Chlordioxid durch die Verpackungen auf Lagerregalen freisetzen, oder da sie ein relativ kompliziertes Vermischen von zwei Bestandteilen durch den Verwender am Ort der Anwendung erfordern.

[0012] Die US-Patentschrift 4,585,482 beschreibt eine langwirkende, biozide Zusammensetzung, umfassend ein Chlorit und eine organische Säure derart, dass der pH der Zusammensetzung < 7 ist. Solche Zusammensetzungen setzen Chlordioxid in Anwesenheit von flüssigem Wasser frei. Diese Patentschrift beschreibt auch Verfahren zur Herstellung von trockenen Mikrokapseln von solchen Zusammensetzungen mit Polymerschalen aufweisendem Wasser derart, dass die resultierenden trockenen Materialien Chlordioxid freisetzen.

[0013] Die US-Patentschrift 4,547,381 beschreibt trockene Zusammensetzungen für die geregelte Langzeitfreisetzung von gasförmigem Chlordioxid, umfassend ein trockenes, inertes Verdünnungsmittel, ein Chloritsalz und ein trockenes Mittel, das zur Reaktion mit einem Chlorit in trockenem Zustand unter Bildung von Chlordioxidgas befähigt ist. Solche Materialien haben keinen wesentlichen industriellen Erfolg erzielt, da sie Chlordioxidgas sofort bei der Formulierung freizusetzen beginnen, und sie daher während eines kurzen Zeitraums vermischt und verwendet werden müssen.

[0014] Die US-Patentschrift 5,360,609 beschreibt den Einbau einer Chlordioxid erzeugenden Verbindung in einen Polymer- oder Oligomerfilm, der dann

auf ein Substrat aufgebracht wird. Der Chloritbestandteil wird in einer Phase mit Wasserstoffbindungen aufgelöst, die ein monomeres oder polymeres Amid oder einen monomeren oder polymeren Alkohol enthält. Die Phase mit Wasserstoffbindungen wird dann mit einer unverträglichen apolaren Phase vermischt, die ein Säureanhydrid enthält. Chlordioxidgas wird durch direkte Reaktion des Säureanhydrids mit dem Chloritanion über die Phasengrenze hinweg freigesetzt. Das in der '609-Patentschrift beschriebene Verfahren verwendet jedoch relativ teure Materialien, und die Reaktion ist potentiell explosiv aufgrund der Nähe des stark oxidierenden Metallchlorits mit den kohlenstoffhaltigen Polymeren.

[0015] TEXT FEHLT

[0016] mischtbetten von Zeolithkristallen, worin das erste Bett einen Zeolith umfasst, der mit einer wässrigen Lösung von Natriumchlorit imprägniert worden ist, und das zweite Bett einen Zeolith umfasst, der mit Phosphor-, Citronen- oder Essigsäure imprägniert worden ist. Chlordioxidgas wird freigesetzt, wenn Säure aus dem zweiten Bett auswandert und in Kontakt mit Chlorit auf dem ersten Bett kommt. Die ersten und zweiten Betten können physikalisch miteinander vermischt sein. Das in der '405-Patentschrift beschriebene Verfahren erfordert teure Ausrüstung und führt zu einem Produkt mit einer relativ kurzen Lagerungsdauer.

[0017] JP-A-58 161904 beschreibt das Vermischen eines natürlichen Minerals, das hinsichtlich seiner Oxidzusammensetzung mit NaClO₂ definiert ist, um ein Produkt zu ergeben, von dem berichtet wird, dass es ClO₂ freisetzt.

[0018] JP-A-01 034094 beschreibt ein Verfahren, welches auf die Anwesenheit von Kristallwasser und/oder adsorbiertem Wasser in dem zweiten Material in Form einer sauren, anorganischen Verbindung derart setzt, dass der Wassergehalt in der Gesamtzusammensetzung ≥1% beträgt.

[0019] Es wäre daher ein beträchtlicher Fortschritt in der Technik der Erzeugung von Chlordioxidgas für industrielle Anwendungen, ein Verfahren, eine Zusammensetzung und ein System zu haben, in welchen Chlordioxidgas unter kontrollierten Bedingungen bei niedrigen Konzentrationen gebildet wird. Es wäre ein weiterer Fortschritt in der Technik, ein Verfahren, eine Zusammensetzung und ein System bereitzustellen, in welchen die Reaktanten Chlordioxidgas in Abwesenheit von Wasser nicht bilden, aber eine geregelte Langzeitfreisetzung von Chlordioxidgas in Gegenwart von Wasserdampf ergeben. Als Ergebnis kann die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung vorher hergestellt und unter trockenen Bedingungen ohne vorzeitige Freisetzung von Chlorgas gelagert werden. Mit diesem Material wird die Notwendigkeit für den Fachmann, die Mischung an Ort und Stelle herzustellen, vermieden, und die Lagerungsdauer wird erhöht.

Zusammenfassung der Erfindung

[0020] Die vorliegende Erfindung ist allgemein auf ein Verfahren, eine Zusammensetzung und ein System gerichtet, die für die geregelte Freisetzung von Chlordioxidgas bei niedrigen Konzentrationen in Anwesenheit von Wasserdampf geeignet sind. Die Reaktanten, welche das Chlordioxidgas erzeugen, wenn sie zur Bildung der Zusammensetzung vereinigt werden, erzeugen keine wesentliche Menge von Chlordioxidgas, wenn kein Wasserdampf vorhanden ist. Die Reaktanten können daher für lange Zeiträume in einer im Wesentlichen trockenen Atmosphäre gelagert werden.

[0021] Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Erzeugen von Chlordioxidgas in geregelter Freisetzungsweise, wie im Patentanspruch 1 wiedergegeben, bereitgestellt.

[0022] Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein System zum Erzeugen von Chlordioxidgas in einer geregelten Erzeugungsweise, wie im Patentanspruch 8 wiedergegeben, bereitgestellt.

[0023] Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine trockene, feste Zusammensetzung zum Erzeugen von Chlordioxidgas in einer geregelten Freisetzungsweise, wie im Patentanspruch 12 wiedergegeben, bereitgestellt. Die Reaktanten können ausgewählt werden, um sowohl die Rate als auch die Dauer der Erzeugung von Chlordioxidgas zu regeln.

[0024] Gemäß einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Desinfizieren, Desodorieren oder sowohl zum Desinfizieren als auch Desodorieren einer festen Oberfläche, einer flüssigen oder gasförmigen Umgebung, wie im Patentanspruch 22 wiedergegeben, bereitgestellt.

[0025] Bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung sind in den Patentansprüchen 2 bis 7, 9 bis 11, 13 bis 21 und 23 bis 26 wiedergegeben.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0026] Die folgenden Zeichnungen sind erläuternd für Ausführungsformen der Erfindung und sollen nicht die von den Patentansprüchen, welche einen Teil der Patentanmeldung bilden, umfasste Erfindung beschränken.

[0027] **Fig. 1** ist eine grafische Darstellung, welche die Produktion von Chlordioxidgas unter trockenen und feuchten Bedingungen für die erste Mischung zeigt, die gemäß Beispiel 1 hergestellt ist;

[0028] **Fig. 2** ist eine grafische Darstellung, welche die Produktion von Chlordioxidgas unter trockenen und feuchten Bedingungen für die zweite Mischung zeigt, die gemäß Beispiel 1 hergestellt ist; und

[0029] **Fig. 3** ist eine grafische Darstellung, welche die Konzentrationen von Chlorit- und Chloratanionen in pulverisierten Proben während der Lagerung unter trockenen Bedingungen für einige Mischungen zeigt,

die gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung hergestellt sind.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0030] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren, eine Zusammensetzung und ein System zum Erzeugen von Chlordioxidgas auf eine kontrollierte Freisetzungsweise gerichtet. Wie hierin verwendet, soll der Ausdruck "kontrollierte Freisetzungsweise" bedeuten, dass die Reaktanten, welche die Zusammensetzung umfasst, Chlordioxidgas in einer Produktionsrate ergeben, welche zu niedrigen Konzentrationen des Gases im Vergleich mit Systemen des Standes der Technik führt, in welchen die Erzeugung von Chlordioxidgas in hohen Konzentrationen in plötzlicher und möglicherweise explosiver Weise durchgeführt wird. Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden feste Zusammensetzungen zur Erzeugung von Chlordioxidgas bereitgestellt, in welchen die Rate und die Dauer der Chlordioxidgaserzeugung kontrolliert werden können.

[0031] Der erste Schritt des Verfahrens ist die Bildung einer Zusammensetzung in Form einer Mischung von wenigstens einem Metallchlorit und wenigstens einem zweiten Material.

[0032] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Metallchlorite können gewöhnlich jedes Metallchlorit sein. Bevorzugte Metallchlorite sind Alkalimetallchlorite, wie Natriumchlorit und Kaliumchlorit. Erdalkalimetallchlorite können ebenfalls verwendet werden. Beispiele von Erdalkalimetallchloriten umfassen Bariumchlorit, Calciumchlorit und Magnesiumchlorit. Das bevorzugteste Metallchlorit ist Natriumchlorit.

[0033] Das zweite Material ist ein trockenes, festes, hydrophiles Material, vorzugsweise ein trockenes, festes, anorganisches, hydrophiles Material. Das bevorzugte, trockene, feste, hydrophile Material erzeugt einen pH von nicht mehr als etwa 10,5, wenn der wässrige Teil einer 30 gew.-%igen Mischung dieses Materials in entionisiertem Wasser gemessen wird. Bevorzugtere feste, hydrophile Materialien erzeugen einen pH von weniger als 9 und am bevorzugtesten von weniger als 7. Beispiele von solchen trockenen, festen, hydrophilen Materialien, die zum Umsetzen mit den Metallchloriten geeignet sind, umfassen synthetische Zeolithe, wie A, X, Y und Mordenit; natürliche Zeolithe, wie Chabasit und Klinoptilolith; wasserhaltige Tone, wie Bentonit, Kaolin, Attapulgit und Halloysit; calcinierte Tone, wie Metakaolin, Spinellphasenkaolin, calcinierter Bentonit, calcinierter Halloysit und calcinierter Attapulgit; angesäuerte, synthetische Zeolithe, wie A, X, Y und Mordenit, die mit einer oder mehreren sauren Lösungen in Kontakt gebracht worden sind, die Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder eine andere saure Verbindung (z. B. Calciumchlorid) enthalten, so dass der pH der resultierenden wässrigen Phase der Mischung unter 10,5 liegt; angesäuerte natürliche Zeolithe, wie Chabasit und Klinoptilolith; angesäuerte Tone, wie Bento-

nit, Kaolin, Attapulgit und Halloysit, die mit einer oder mehreren sauren Lösungen in Kontakt gebracht worden sind, die Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder andere saure Verbindungen (z. B. Lanthanchlorid) enthalten, so dass der pH der erhaltenen wässrigen Phase der Mischung unter 10,5 liegt; angesäuerte calcinierte Tone, wie Metakaolin, Spinellphasenkaolin, calcinierter Bentonit, calcinierter Halloysit und calcinierter Attapulgit, die mit einer oder mehreren sauren Lösungen in Kontakt gebracht worden sind, die Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder andere saure Verbindungen (z. B. Essigsäure) enthalten, so dass der pH der resultierenden wässrigen Phase der Mischung unter 10,5 liegt; Salze, wie Aluminiumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumcarbonat und insbesondere zerfließende saure Salze, wie Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Lithiumchlorid und Magnesiumnitrat; und Mischungen davon.

[0034] Ein bevorzugtes zweites Material ist Metakaolin-Mikrokugeln. Wie hierin verwendet, soll der Ausdruck "Mikrokugeln" nominal kugelförmige Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 50 bis 100 Mikron bedeuten. Metakaolin-Mikrokugeln bestehen im Wesentlichen aus Metakaolin und können durch das Verfahren hergestellt werden, das nachstehend in dem die Herstellung von Rohmaterialien betreffenden Teil wiedergegeben ist.

[0035] Die folgenden Verfahren werden verwendet, um festzustellen, ob ein Material ein geeignetes zweites Material zur Bildung einer Mischung mit dem Metallchlorit für Zwecke der vorliegenden Erfindung ist:

Trockene Luft: Eine innige physikalische Mischung der erwünschten Mengen des Metallchlorits (z. B. Natriumchlorit) und einem vorgeschlagenen zweiten Material wird hergestellt und unter trockenen Bedingungen gelagert. Ein 1 g Teil der Mischung wird bei Raumtemperatur in einen trockenen, verschlossenen 3,79 Liter (1 Gallone) Polyethylenbehälter verbracht, der bei einer Fließgeschwindigkeit von etwa 10 cm³/min mit trockener Luft (d. h. einem Taupunkt von nicht größer als -50°C) gespült wird. Die Chlordioxidkonzentration des Gases in dem Behälter wird periodisch über eine Zeit von etwa 72 Stunden gemessen. Das zweite Material hat eine annehmbare Trockenstabilität, falls die resultierende Konzentration von Chlordioxidgas kleiner ist als etwa 0,025 ppm während dieser Trockenluftprüfung, selbst wenn das zweite Material eine anfängliche und kurze Freisetzung von Chlordioxidgas aufweist, was zu einer Konzentration über 0,025 ppm aufgrund der Anwesenheit einer geringen Menge von restlichem Wasser in den Feststoffen und/oder dem Behälter führt.

Feuchte Luft: Ein zweiter 1 g Teil der vorstehend in der Trockenluftprüfung verwendeten Mischung wird einer Luft mit 80% relativer Feuchte bei Raumtemperatur in einem verschlossenen 3,79 Liter (1 Gallone) Polyethylenbehälter ausgesetzt, der bei einer Fließgeschwindigkeit von etwa 10 cm³/min mit Luft mit 80% relativer Feuchte gespült wird. Die Konzentra-

tion des Chlordioxidgases in dem Behälter wird periodisch über eine Zeit von etwa 7 Tagen gemessen.

[0036] Ein Material wird als ein annehmbares zweites Material zur Verwendung hierin angesehen, wenn es sowohl eine annehmbare Stabilität in der vorstehenden Trockenluftprüfung aufweist, und wenn es zu jeder Zeit während der vorstehenden Feuchtluftprüfung eine Langzeitkonzentration (hierin nachstehend definiert) von Chlordioxidgas von gleich oder über etwa 0,025 ppm in einer kontrollierten Freisetzungsweise ergibt.

[0037] Gemäß der vorliegenden Erfindung erzeugt die Mischung des Metallchlorits und des zweiten Materials das Chlordioxidgas in einer Langzeitkonzentration von etwa 0,001 bis 1000 ppm, vorzugsweise von etwa 0,001 bis 100 ppm und weiter vorzugsweise von etwa 0,01 bis 10 ppm.

[0038] Die Messung von Chlordioxidgas wird in der Atmosphäre durchgeführt, in welcher das Chlordioxidgas gebildet wird. Wenn z. B. die Bildungsmischung Wasserdampf in Luft ausgesetzt wird, wird die Konzentration von Chlordioxidgas in ppm auf der Grundlage der Gesamtatmosphäre einschließlich der Luft und des Wasserdampfes gemessen.

[0039] Wie vorstehend angegeben, wird Chlordioxidgas gemäß der vorliegenden Erfindung in einer Langzeitkonzentration von etwa 0,001 bis 1000 ppm gebildet. Der Ausdruck "Langzeitkonzentration" bedeutet, dass zu sämtlichen Zeiten während der Herstellung die Konzentration von Chlordioxidgas in dem Bereich von 0,001 bis 1000 ppm liegt. Die Bildung von Chlordioxidgas braucht nicht mit einer konstanten Rate zu erfolgen. Eine Schwankungsrate ist erlaubt, solange die Konzentration des Chlordioxidgases nicht 1000 ppm übersteigt und liegt in dem Bereich von 0,001 bis 1000 ppm für eine lange Zeitdauer, wie hierin nachstehend definiert.

[0040] Gemäß der Erfindung variiert die Bildung von Chlordioxidgas in dem spezifizierten Bereich in Abhängigkeit von der relativen Feuchte der Umgebungsatmosphäre, dem Verhältnis der Reaktanten in der Mischung, der Fließrate des Verdünnungsgases (z. B. Luft) durch den behandelten Raum und dem Verhältnis der Menge von Chlordioxidgas freisetzenden Material zu dem Volumen des behandelten Raums. Allgemein gilt, dass, je höher die relative Feuchte ist, desto höher ist die Produktionsrate von Chlordioxidgas. Je niedriger der Fluss des Verdünnungsgases durch den behandelten Raum ist, desto höher ist die resultierende Konzentration von Chlordioxidgas. Je höher das Verhältnis des Chlordioxidgas freisetzenden Materials zu dem Volumen des behandelten Raums ist, desto höher ist die Konzentration des Chlordioxidgases. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Langzeitmenge von Chlordioxidgas etwa 0,001 bis 1000 ppm, bevorzugter etwa 0,001 bis 100 ppm. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn die Chlordioxidgasproduktion in dem Bereich von 0,01 bis 10 ppm liegt.

[0041] Die Menge sowohl des Metallchlorits als

auch des zweiten Materials hängt von einigen Faktoren ab, einschließlich, aber nicht beschränkt auf die Menge von für eine besondere Anwendung benötigtem Chlordioxidgas, der Basizität des Metallchlorits und der Azidität des zweiten Materials. Im Allgemeinen ist es bevorzugt, soviel wie möglich Chlorit zu verwenden, das mit einer ausreichenden Freisetzungsraten übereinstimmt. Als Folge wird die Ausbeute von Chlordioxid pro Einheitsmasse der Mischung maximiert. Im Allgemeinen liegt das Gewichtsverhältnis des Metallchlorits und des zweiten Materials in dem Bereich von etwa 0,001 bis 0,25 : 1,0. Es liegt im fachmännischen Können, ein geeignetes Verhältnis für eine besondere Anwendung auszuwählen.

[0042] Die gemäß der vorliegenden Erfindung gebildete Mischung kann optional wenigstens ein Trocknungsmittel enthalten, welches Wasser absorbiert, um eine anfängliche, kurzzeitige Produktion von Chlordioxidgas aufgrund von restlichem Wasserdampf, der in der Atmosphäre oder in den Feststoffen, wenn die Mischung gepackt wird, vorhanden ist, zu minimieren oder zu eliminieren. Geeignete Trocknungsmittel umfassen, sind aber nicht beschränkt auf aktiviertes Calciumchlorid, aktiviertes Calciumsulfat, aktivierten Zeolith X, aktivierten Zeolith A, aktivierten Bentonit, aktiviertes Silicagel, aktivierten Attapulgit und Mischungen davon. Der Ausdruck "aktiviert" bedeutet, dass das jeweilige Material im Wesentlichen dehydratisiert worden ist, z. B. durch Erwärmen auf 300°C für etwa eine Stunde. Die Gesamtmenge von Trocknungsmittel kann in Abhängigkeit von einigen Faktoren variieren, z. B. der Umgebungsfeuchtigkeit, wenn das Material verpackt wird, der Wasserdurchlässigkeit des Verpackungsmaterials und der erwünschten Lagerungsdauer des Produkts. Gebräuchlich ist das Trocknungsmittel in einer Gesamtmenge von etwa 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, vorhanden.

[0043] In der Praxis der vorliegenden Erfindung kann die relative Feuchte der Atmosphäre, welcher die Zusammensetzung während der Verwendung ausgesetzt ist, im Bereich von niedrigen Feuchtigkeitsbedingungen bis zu hohen Feuchtigkeitsbedingungen liegen. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann bei niedriger Feuchtigkeit (z. B. 10% relativer Feuchte) bis zu 100% relativer Feuchte durchgeführt werden. Wie vorstehend genannt, hängt die Menge von gebildetem Chlordioxidgas pro gegebener Menge der Mischung teilweise von der relativen Feuchte der Umgebungsatmosphäre ab. Im Allgemeinen führt eine höhere Feuchte zu einer höheren Konzentration von Chlordioxidgas.

[0044] Es ist z. B. beobachtet worden, dass die Produktion von Chlordioxidgas sich annähernd verdoppelt, wenn die relative Feuchte von etwa 10% auf etwa 80% bei Raumtemperatur erhöht wird. Es ist ebenfalls beobachtet worden, dass bei einer Umgebungsraumtemperatur im Vergleich zu 0°C (32°F) keine signifikante Änderung in der Produktionsrate von Chlordioxid auftritt.

[0045] Es ist verständlich, dass für eine gegebene Einheit der Mischung eine Langzeitmenge von Chlordioxidgas erzeugt wird. Für industrielle Zwecke kann es erwünscht sein, Mehrfacheinheiten der Mischung zu verwenden. In einigen Fällen ist es erwünscht, die Produktion von Chlordioxidgas aus einer oder mehreren Einheiten der Mischung zu initiieren und dann eine zweite Gruppe oder Mehrfachgruppen von Einheiten der Mischung zu haben, die zu einem späteren Zeitpunkt zugesetzt werden. Weiterhin kann einer der Bestandteile der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung im Überschuss vorliegen, und der zweite Bestandteil kann zugesetzt werden, so wie er benötigt wird. So kann die Zusammensetzung z. B. anfänglich einen Überschuss des zweiten Materials, z. B. mit Säure behandelte Metakaolin-Mikrokugeln, enthalten, und zusätzliche Mengen von Metallchlorit können periodisch zugesetzt werden.

[0046] Die Mischung des Metallchlorits und des zweiten Materials kann auf verschiedene Weise formuliert werden. Das bevorzugte Verfahren ist, in einer trockenen Atmosphäre eine innige physikalische Mischung von feinen Pulvern von beiden Bestandteilen mit Teilchengrößen vorzugsweise unter etwa 200 µm herzustellen. Größere Teilchen können verwendet werden und können eine langsamere Rate der Freisetzung von Chlordioxidgas in bestimmten Fällen erreichen.

[0047] Die Mischung kann auch durch Kombinieren eines der Bestandteile in flüssiger Form mit einem oder mehreren anderen Bestandteilen gebildet werden. So kann z. B. eine Aufschlämmung eines feinen Pulvers von calcinierten Kaolin-Mikrokugeln in einer nichtpolaren Flüssigkeit, wie Dodecan, mit dem Metallchlorit kombiniert werden. Die Mischung wird dann getrocknet, um die nicht-polare Flüssigkeit zu entfernen. Falls Wasser als Flüssigkeit verwendet wird, sollte die Mischung rasch bis auf ein ausreichendes Ausmaß getrocknet werden, um eine übermäßige Freisetzung von Chlordioxidgas zu verhindern.

[0048] Die Reaktion des Metallchlorits und des zweiten Materials kann für eine verlängerte Zeitspanne andauern. Der Ausdruck "verlängerte Zeitspanne" soll bedeuten, dass das Chlordioxidgas während einer kurzen Zeitspanne (einige Minuten) bis zu einer langen Zeitspanne, die viele Stunden umfasst, gebildet werden kann. Die Länge der verlängerten Zeitspanne hängt z. B. von den relativen Mengen der Bestandteile in der Mischung ab. Eventuell wird natürlich einer der reagierenden Bestandteile (entweder das Metallchlorit oder das zweite Material) verbraucht sein, und die Reaktion ist beendet. Während des Ablaufs der Reaktion, solange sie auch dauert, wird jedoch Chlordioxidgas in einer Langzeitkonzentration gebildet, wie hierin definiert.

[0049] Eine bevorzugte Zusammensetzung zur Erzeugung einer langsamen Freisetzungsraten von langer Dauer ist eine Mischung von etwa 5% Natriumchlorit und etwa 95% Metakaolin-Mikrokugeln. Eine bevorzugte Zusammensetzung für eine kürzer dauernde

ernde höhere Rate der Bildung von Chlordioxid ist eine Mischung von etwa 5% Natriumchlorit, etwa 10% aktiviertem Calciumchlorid und dem Rest von mit Säure behandelten Metakaolin-Mikrokugeln.

[0050] Die Länge der Reaktionszeit hängt teilweise auch davon ab, wie viel Wasserdampf in der in der Verpackung enthaltenen Atmosphäre vorhanden ist. Die optionale Verwendung von Trocknungsmitteln zum Minimieren der Bildung von Chlordioxidgas in der Verpackung während der Lagerung kann sicherstellen, dass die Mischung für die längste Zeitdauer reagiert, wenn sie Wasserdampf unter Betriebsbedingungen ausgesetzt wird. Die Anwesenheit eines Trocknungsmittels kann jedoch den erwünschten Beginn der Bildung des Chlordioxidgases verzögern, wenn die Mischung Wasserdampf ausgesetzt wird.

[0051] Die vorliegende Erfindung kann für eine Vielzahl von gewerblichen Anwendungen verwendet werden, die feste, flüssige und/oder gasförmige Umgebungen beinhalten. So kann z. B. das Chlordioxidgas verwendet werden, um Feststoffe, wie solche mit Metall-, Textil-, Holz- und/oder Kunststoffoberflächen, zu behandeln. Das Chlordioxidgas kann auch verwendet werden, um tierischen Abfall, Abfall von Haustieren und Vieh, medizinische Vorrichtungen, einschließlich Bandagen, Ostromievorrichtungen und medizinische Instrumente, Nahrungsmittelprodukte, einschließlich Fleisch, Gemüse, Früchte, Korn und Nüsse, als auch Gegenstände zu behandeln, die aus Textilien hergestellt sind, einschließlich Vorhänge, Wandbehänge, Polster und Kleidung. Beispiele von Flüssigkeiten, die mit Chlordioxidgas behandelt werden können, umfassen flüssigen Abfall und Wasser einschließlich Trinkwasser. Beispiele von gasförmigen Umgebungen, die behandelt werden können, umfassen solche, die schädliche und/oder beanstandbare Gase enthalten, wie tierische Umgebungen, mit Rauch beladene Umgebungen (z. B. Tabakrauch) und Abgassysteme von schädlichem Gas produzierenden Einrichtungen (z. B. chemischen Anlagen).

[0052] Die Materialien dieser Erfindung können auch verwendet werden, um zu helfen, die Aufnahme unerwünschter Substanzen (einschließlich möglicherweise toxischer Substanzen) zu verhindern, welche den Geschmack und den Geruch in Eis, hergestellt durch Eismaschinen, insbesondere bei der Eisproduktion in großem Volumen, wie in industriellen Anwendungen, beeinträchtigen können. Es ist bekannt, dass nach verlängerter Verwendung sich in den Eisbildungskammern solcher Eismaschinen Mikroben (einschließlich pathogene Mikroben) und mikrobielle Filme ansammeln können, die schädliche oder unangenehm riechende und schmeckende, gasförmige oder andere Nebenprodukte absondern können. Solche Nebenprodukte können sich in oder auf dem Eis ansammeln, das entweder vor, während oder nach dem Wassergefrierverfahren hergestellt wird. Es wird jedoch angenommen, dass der Geschmack und Geruch des herzustellenden Eises we-

niger beeinträchtigt wird und sich nicht in einem wesentlichen Ausmaß verschlechtert, wenn Materialien der vorliegenden Erfindung verwendet werden, um eine Konzentration von Chlordioxidgas von zwischen 0,01 bis etwa 10,0 ppm und vorzugsweise von etwa 0,01 bis etwa 1,0 ppm in der Eisbildungskammer einer Eismaschine zu erzeugen und aufrechtzuerhalten. Es wird angenommen, dass das Chlordioxidgas, das gemäß der Praxis dieser Erfindung hergestellt wird, die unangenehm riechenden und schmeckenden mikrobiellen Nebenprodukte zerstört, so dass sie das Eis nicht verunreinigen. Bei höheren Konzentrationen von Chlordioxidgas wird angenommen, dass die Mikroben selbst durch das Chlordioxidgas vernichtet werden.

[0053] Mikrokugeln von Metakaolin besitzen ein Spektrum von physikalischen und chemischen Eigenschaften, die sie in einzigartiger Weise wertvoll bei Verwendungen, wie der Reinigung und Desodorisierung von Textilien und Teppichen wertvoll machen, worin das zweite Material und die Quelle von Chlordioxidgas auf die Oberfläche eines Feststoffs aufgebracht werden müssen, um eine graduelle und geregelte Freisetzung von Chlordioxid zu ergeben, und die verbrauchten Reaktanten als Feststoff ohne wesentliche Bildung von Staub und ohne Anhaftung oder Bildung einer Kruste auf entweder dem Material, auf welches die Zusammensetzung aufgebracht wird, oder auf den Innenteilen eines Staubsaugers oder einer mechanischen Kehrmaschine entfernt werden müssen.

[0054] Metakaolinpulver hat eine niedrige Oberfläche, gemessen durch das BET-Verfahren. Somit liegt eine minimale Mikroporosität vor. Wenn es in Form von sprühgetrockneten Mikrokugeln aufgebracht wird, bleibt die Oberfläche zwar niedrig, aber es werden Hohlräume gebildet, und die Mikrokugeln haben einen beträchtlichen Gehalt von großen Poren (Hohlräume). Es wird Bezug genommen auf die US-Patentschrift 4,214,978 (Kennedy et al.). Wie in dieser und anderen Patentschriften beschrieben, liegt die Oberfläche (BET, unter Verwendung von Stickstoff) typischerweise zwischen 10 und 15 m²/g, aber das Gesamtporenvolumen (welches die Hohlräume wieder gibt) liegt in dem Bereich von 0,06 cm³/g bis 0,09 cm³/g. Die Mikrokugeln bilden einen sauren pH in dem flüssigen Teil einer wässrigen Aufschlämmung von Mikrokugeln.

[0055] Wenn sie Feuchtigkeit ausgesetzt werden, kann Wasserdampf in den Hohlräumen in Mikrokugeln von calciniertem Ton kondensieren, wodurch Protonen gebildet werden, die dann mit dem Chloritsalz reagieren können, um Chlordioxidgas zu bilden. Das Gas wird dann an die Umgebung freigesetzt. Im Falle von Teppichen oder Ähnlichem dringt dieses Gas dann in das zu behandelnde Material ein. Es wird daher angenommen, dass Wasser als Dampf in der Luft in die Mikrokugeln übertragen wird, wo es unter Bildung von Protonen kondensiert, die dann mit einem Chloritsalz unter Bildung von Chlordioxidgas

reagieren.

[0056] Da die mikrokugeligen Teilchen größer sind als die Teilchen von Chloritsalz, wird angenommen, dass das Chloritsalz an der Oberfläche der frischen (unbenutzten) Mikrokugeln anhaftet, und der Rückstand des umgesetzten Salzes haftet an den verbrauchten Mikrokugeln an. Dies führt, zusammengekommen mit dem Umstand, dass die Mikrokugeln kohärent sind und ihre Integrität sowohl während der Verwendung als auch einer eventuellen Entfernung mittels eines Staubsaugers oder einer mechanischen Kehrmaschine aufrechterhalten, zu Zusammensetzungen, die keine beträchtlichen Staubmengen bilden. Da die Mikrokugeln während der Verwendung nicht zerbröckeln oder verpuffen, tritt ein unerwünschter Rückstandsfilm oder eine Verkrustung des Teppichmaterials nicht auf.

[0057] Zusammensetzungen der Erfindung, die auf Mikrokugeln von Metakaolin als dem zweiten Material basieren, können optional Bestandteile enthalten, die von Chloritsalzpulver verschieden sind. Optionale Bestandteile umfassen Trocknungsmittel, wie Calciumchlorid und zeolithische Molekularsiebe oder teilchenförmige, feste Säuren, wie Citronensäure, um die Freisetzungsraten von Chlordioxid einzustellen.

[0058] Mineralische Säuren, wie Schwefelsäure, können auf Mikrokugeln von Metakaolin durch Sprühen oder andere Maßnahmen, welche die physikalische Form der Mikrokugeln nicht zersetzen, aufgebracht werden. Dies kann gefolgt sein von einer Trocknung vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb denen, bei welchen ein gebildetes Aluminiumsalz sich zersetzen würde.

[0059] Die Mischung von Metallchlorit, dem zweiten Material und jedem erwünschten Additiv kann zum Transport und zur Lagerung in Behälter verpackt werden, die aus Materialien hergestellt sind, die gegen den Durchgang von flüssigem Wasser und Wasserdampf beständig sind. Beispiele solcher Materialien umfassen Metalldosen, Glasgefäße, Folienbeutel und Polymerlamine mit einer Sperrsicht.

[0060] Die Mischung des Metallchlorits und des zweiten Materials kann als Pulver, verwendet als Formkörper, oder verpackt und zur Verwendung in jedem gasdurchlässigen Material aufbewahrt, verwendet werden. Vorzugsweise ist ein Verpackungsmaterial für die spätere Verwendung im Wesentlichen undurchlässig für flüssiges Wasser. Beispiele solcher Materialien umfassen TYVEK® und GORETEX®. Diese Materialien befähigen Wasserdampf, in die Packung einzudringen und mit der Mischung zu reagieren und befähigen auch das entstehende Chlordioxidgas aus der Packung freigesetzt zu werden und in die Atmosphäre einzutreten. Solche Materialien sind im Wesentlichen undurchlässig für flüssiges Wasser.

Prüfverfahren

[0061] Falls nicht anders angegeben, wurde das folgende Prüfverfahren verwendet, um die in den fol-

genden Beispielen hergestellten Proben zu bewerten. 1 g des spezifizierten Materials wurde als dünne Schicht in eine Kristallisierschale mit einem Durchmesser von 5,08 cm (2 Inch) gegeben. Die Schale wurde in eine verschließbare Polyethylentasche von 1 Gallone eingebracht, die mit Gaseinlass- und Auslassöffnungen in der Nähe von gegenüberliegenden Ecken ausgerüstet war. Die Tasche wurde gespült und mild mit einem Druck von etwa 0,254 cm (0,1 Inch) Wassersäule durch die Gaseinlassöffnung mit trockener Luft oder Luft der erwünschten Feuchte beaufschlagt. Die Tasche wurde dann kontinuierlich mit einer Fließgeschwindigkeit von etwa 10 cm³/min mit Luft gespült. Ein Gegendruck von etwa 0,254 cm (0,1 Inch) Wassersäule wurde aufrechterhalten durch Durchlüften des Spülgases durch ein Rohr, das gerade unterhalb der Oberfläche eines Wasservorratsbehälters gehalten wurde. Das Chlordioxidgas in der Tasche wurde analysiert durch Ersetzen des Gasauslassbelüftungsrohrs durch ein Gasprobensammelrohr und Abziehen einer Probe durch ein Gasanalysenrohr (Draeger® Modell CH24301).

[0062] Trockene Luft wurde durch ein Labordruckluftsystem zugeführt und weiter durch Durchleiten durch eine 13X Molekularsiebfalle (Hewlett Packard Modell GMT-4-HP) gereinigt. Luft mit etwa 80% relativer Feuchte wurde hergestellt, indem Laboratoriumsdruckluft mit einer Geschwindigkeit von etwa 200 cm³/min durch einen 1 Liter Becher, gefüllt mit etwa 500 cm³ gerührter, gesättigter Ammoniumsulfatlösung, bei Raumtemperatur in einer Polyethylen-Handschuhtasche mit einem Innenvolumen von etwa 20 Liter hindurchperlen gelassen wurde. Ein Innendruck von etwa 1,27 cm (1/2 Inch) Wassersäule wurde in der Tasche durch Durchblasen eines Teils des Gases durch einen Seitenarm aufrechterhalten, der etwa 1,27 cm (1/2 Inch) in eine Wassersäule eingetauchte.

Präparative Beispiele

I. Flockenförmiges Natriumchlorit von technischer Reinheit, nominal 80% Reinheit, wobei die restlichen 20% Natriumchlorid sein sollen (erhältlich von Acros, Aldrich Chemical Co. und Alfa Aesar) wurde 3 Stunden bei 150°C getrocknet und in einem verschlossenen Behälter auf Raumtemperatur abgekühlt.

II. Eine wässrige Imprägnierung von Natriumchlorit wurde unter Verwendung einer gesättigten Lösung von Natriumchlorit durchgeführt, das hergestellt war durch Vermischen von überschüssigem, körnigem Natriumchlorit mit entionisiertem Wasser für 1 Stunde bei 35°C, Abkühlen auf Raumtemperatur, Rühren über Nacht bei Raumtemperatur und dann Filtrieren der die resultierenden Feststoffe enthaltenden Lösung, um die Feststoffe zu entfernen und eine klare, gesättigte Lösung zu erhalten.

III. Trockenes Calciumchlorid und Kaliumchlorid

wurden als körnige Feststoffe von technischer Reinheit geliefert (geliefert von TJ Baker Co. bzw. Aldrich Chemical Co.). Jedes Produkt wurde 3 Stunden bei 300°C getrocknet und dann in verschlossenen Behältern vor der Verwendung abgekühlt.

IV. Metakaolin-Mikrokugeln wurden hergestellt wie Sprühtrocknen einer wässrigen Aufschlammung von weißem, wasserhaltigem Georgia-Kaolinton mit einem Feststoffgehalt von etwa 28 bis 44% und einer Teilchengrößenverteilung von etwa 80 Gew.-% feiner als 1 µm und mit bis zu 2 Gew.-% des Tons einer 25%igen bis 30%igen Lösung von Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis von SiO₂ : Na₂O von 2,0 bis 3,3 unter Verwendung eines Radmikronier-Sprühtrockners dispergiert, um kugelförmige Kaolin-Agglomerate mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 70 µm herzustellen. Die Agglomerate wurden in einem handelsüblichen Drehcalcinierofen für eine Zeit und Temperatur calciniert, die ausreichend sind, um im Wesentlichen das gesamte wasserhaltige Kaolin in Metakaolin umzuwandeln (z. B. 1 Stunde bei 700°C).

V. Mikrokugeln von Kaolinton, die durch die charakteristische Kaolin-Exotherme calciniert waren, wurden in einer ähnlichen Weise zu den wie in IV vorstehend hergestellten Metakaolin-Mikrokugeln hergestellt mit der Ausnahme, dass die Calcinationstemperatur höher war (z. B. 1 Stunde bei 1000°C). Der wasserhaltige Kaolinton ging die charakteristische exotherme Umwandlung in die bekannte Spinellphase von Kaolin ohne Bildung einer wesentlichen Menge von Mullit ein. Das resultierende Material wird "Spinellphase-Mikrokugeln" genannt.

VI. Mit Säure behandelte Metakaolin-Mikrokugeln wurden durch Imprägnieren von etwa 300 g Metakaolin-Mikrokugeln, hergestellt wie in IV vorstehend, mit 280 g 2,16 N Schwefelsäurelösung, Trocknen bei 100°C und Calcinieren bei 350°C für 3 Stunden hergestellt.

[0063] Vor dem Einbringen in die die vorliegende Erfindung verkörpernden Mischungen wurden die Metakaolin-Mikrokugeln und die Spinellphase-Mikrokugeln 3 Stunden bei 300°C in einem Laboratoriumsofen wärmebehandelt und dann in einem verschlossenen Behälter auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0064] Die folgenden Beispiele erläutern Ausführungsformen der Erfindung und sollen die durch die Patentansprüche, welche einen Teil der Patentanmeldung bilden, umfasste Erfindung nicht beschränken.

Beispiel 1

[0065] Erste Mischung: 200 g Metakaolin-Mikrokugeln, hergestellt wie im präparativen Beispiel IV, wurden mit 12,5 g getrocknetem Natriumchlorit, herge-

stellt wie im präparativen Beispiel 1, unter mildem Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumluftbedingungen vermischt. Die vermischte Probe wurde in ein verschlossenes Glasgefäß verbracht, das mit opakem Band umwickelt war. [0066] Zweite Mischung: 200 g Metakaolin-Mikrokugeln wurden mit 12,5 g getrocknetem Natriumchlorit unter mildem Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Trockenluftbedingungen bei einem Taupunkt unter etwa -20°C in einer Handschuhtasche vermischt. Die vermischte Probe wurde in ein verschlossenes Glasgefäß verbracht, das mit opakem Band umwickelt war.

[0067] 1 g der ersten Mischung wurde unter trockenen Bedingungen geprüft, wie in dem Prüfverfahren beschrieben. Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 gezeigt. Eine anfängliche Spur (0,3 ppm) Chlordioxidgas wurde über die ersten fünf Stunden nachgewiesen, was wahrscheinlich auf anfänglich in der Probe vorhandenem Wasser beruhte, aber kein weiteres Chlordioxidgas wurde während 195 Stunden nachgewiesen. Zu diesem Zeitpunkt wurde der trockene Luftstrom auf etwa 80% relative Feuchte angefeuchtet. Die Konzentration von Chlordioxidgas stieg auf 1 ppm an und blieb bei 1 ppm, bis die Prüfung nach etwa 250 Stunden beendet war.

[0068] Eine andere 1 g Probe der ersten Mischung wurde unter Bedingungen von 80% relativer Feuchte geprüft, wie in dem Prüfverfahren beschrieben. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Fig. 1 gezeigt. Die Konzentration von Chlordioxidgas stieg in 19 Stunden von 0 auf 2 ppm an und blieb im Bereich zwischen 1 und 2 ppm während etwa 360 Stunden der Prüfung.

[0069] 1 g der zweiten Mischung wurde unter trockenen Bedingungen geprüft, wie in dem Prüfverfahren beschrieben. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt. Es wurde kein Chlordioxidgas während der 313 Stunden der Prüfung unter trockenen Bedingungen nachgewiesen. Zu diesem Zeitpunkt wurde der trockene Luftstrom auf etwa 80% relative Feuchte angefeuchtet. Die Konzentration von Chlordioxidgas stieg auf 1 ppm und blieb zwischen 1 und 1,1 ppm, bis die Prüfung nach 450 Stunden beendet war.

[0070] Die in den Fig. 1 und 2 gezeigten Ergebnisse erläutern, dass die gemäß Beispiel 1 hergestellten Mischungen sowohl Stabilität unter trockenen Bedingungen als auch die Fähigkeit zur Freisetzung von Chlordioxidgas, wenn sie Feuchtigkeit ausgesetzt werden, haben. Weiterhin zeigen sie, dass die anfängliche Spurfreisetzung aus der ersten Mischung wahrscheinlich das Ergebnis von absorbiertem Wasser während der Probenherstellung in Umgebungsluft war, und dass, falls erwünscht, sogar dieser geringe Grad von vorzeitiger Freisetzung durch Herstellen des Materials unter trockenen Bedingungen eliminiert werden kann.

Beispiel 2

A. 200 g Spinellphase-Mikrokugeln, hergestellt

wie im präparativen Beispiel V, wurden mit 12,5 g getrocknetem Natriumchlorit durch mildes Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumluftbedingungen vermischt. Die vermischte Probe wurde in ein verschlossenes Glasgefäß verbracht, das mit opakem Band umwickelt war.

B. 1 g der in Absatz A vorstehend hergestellten Mischung wurde bei etwa 80% relativer Feuchte geprüft. Chlordioxidgas wurde zuerst nach 5,5 Stunden nachgewiesen. Die Konzentration von Chlordioxidgas erreichte eine Spitze bei 1 ppm nach 94 Stunden, und die Konzentration von Chlordioxidgas betrug 0,15 ppm nach 364 Stunden.

Beispiel 3

A. Mit Säure aktivierter Bentonitton wurde wie folgt hergestellt. Es wurde eine Aufschlammung hergestellt, die Engelhard F100®-Bentonitton und Oxalsäure (1 g Ton/10 ml 2 M Oxalsäurelösung) enthielt. Die Aufschlammung wurde 6 Stunden auf 90°C erwärmt, filtriert, 3 mal mit entionisiertem Wasser gewaschen, bei 105°C getrocknet und dann 3 Stunden bei 350°C calciniert.

B. 50 g des mit Säure aktivierte Bentonittons, hergestellt wie im Absatz A vorstehend, wurden mit 3,2 g getrocknetem Natriumchlorit unter mildem Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter trockener Luft in einem Handschuhbeutel vermischt. Die vermischte Probe wurde in ein verschlossenes Glasgefäß eingebracht, das mit opakem Band umwickelt war.

C. Die Mischung, hergestellt wie in Absatz B vorstehend, wurde geprüft, wie in dem Prüfverfahren beschrieben. Unter trockenen Bedingungen wurde kein Chlordioxidgas nach 72 Stunden Prüfung nachgewiesen. Unter feuchten Bedingungen wurde eine Spur (0,1 ppm) Chlordioxidgas nach 5 Stunden nachgewiesen; die Konzentration hatte eine Spitze bei 2,5 ppm nach 45,5 Stunden und betrug 2,25 ppm nach 72 Stunden, als die Prüfung beendet war.

Beispiel 4

A. Mikrokugeln aus einer Zwischenstufe des Verfahrens zur Herstellung eines Bestandteils eines industriellen Fluidkatalysators für katalytisches Kracken, enthaltend etwa 70 Gew.-% Zeolith Y in seiner durch Natriumion ausgetauschten Form (NaY , $\text{Si}/\text{Al} = 2,58$ und 30% nicht-kristallinem Natrium-Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Rest der Zeolith-Kristallisationsreaktion wurden 3 Stunden bei 450°C getrocknet (vgl. Beispiel 4 in der US-Patentschrift 5,395,809). Wenn sie in einer Konzentration von etwa 30 Gew.-% Feststoffen in Wasser vermischt wurden, betrug der pH der wässrigen Phase der resultierenden Aufschlammung etwa

B.

B. 200 g der getrockneten NaY enthaltenden Mikrokugeln, hergestellt wie in Absatz A vorstehend, wurden mit 12,5 g getrocknetem Natriumchlorit durch mildes Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumbedingungen vermischt. Die vermischte Probe wurde in ein verschlossenes Glasgefäß verbracht, das mit opakem Band umwickelt war.

C. Die Mischung, hergestellt wie im Absatz B vorstehend, wurde geprüft, wie in dem Prüfverfahren beschrieben. Unter trockenen Bedingungen wurde kein Chlordioxidgas während der ersten 196 Stunden der Prüfung nachgewiesen, aber Chlordioxidgas (0,5 ppm) wurde nach 313 Stunden nachgewiesen, und eine geringere Menge (0,1 ppm) war nach 337 Stunden noch vorhanden, als die Prüfung beendet war. Dieses Ergebnis zeigt, dass das Material eine Lagerstabilität zwischen 1 und 2 Wochen hat, so dass es zur Verwendung in Anwendungen ausreichend sein würde, wo lediglich eine geringe Verzögerung zwischen Vermischen und Verwendung besteht.

[0071] Wenn die Mischung, hergestellt wie im Absatz B vorstehend, feuchten Bedingungen ausgesetzt wurde, wurde Chlordioxidgas zuerst nach 54 Stunden Aussetzung nachgewiesen (2,6 ppm). Die Konzentration blieb zwischen etwa 1 und etwa 3 ppm bis zu 364 Stunden, als die Prüfung beendet war.

Beispiel 5

A. Natriumhydrogenzeolith Y-Pulver (NaHY -Pulver) wurde wie folgt hergestellt: 25 g Natrium Y Zeolith-Pulver ($\text{Si}/\text{Al} = 2,34$, Aldrich) wurde in 250 ml 5 gew.-%iger Ammoniumsulfatlösung aufgeschlämmt. Die wässrige Phase der erhaltenen Aufschlammung hatte einen pH von 6,5. Die Aufschlammung wurde unter Rühren 2 Stunden auf 90°C erwärmt und filtriert, um den festen Zeolith von der Lösung abzutrennen. Der Feststoff wurde mit etwa 200 g entionisiertem Wasser 5 mal gewaschen und auf eine Temperatur von etwa 105°C getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde 2 Stunden bei einer Temperatur von 450°C in einer dünnen Schicht in einer offenen Schale calciniert und in einem verschlossenen Behälter auf Raumtemperatur abgekühlt.

B. Ein anderes Material wurde hergestellt durch Imprägnieren von 8 g NaHY -Pulver, hergestellt wie im Absatz A vorstehend, mit 1,6 g einer gesättigten Lösung von Natriumchlorit. Die Imprägnierung wurde durchgeführt, indem die Lösung tropfenweise zu dem Pulver unter raschem Rühren zugesetzt wurde, um die rasche Verteilung der Lösung in dem Pulver zu maximieren. Die Mischung von mit Natriumchlorit imprägniertem Zeolith wurde nach dem Imprägnierungsschritt nicht getrocknet. Sie wurde in einem verschlossenen Glasbe-

häler gelagert, der mit opakem Band bedeckt war.

C. Die Mischung, hergestellt wie im Absatz B vorstehend, wurde gemäß den Prüfverfahren geprüft. Unter trockenen Bedingungen wurde Chlordioxidgas nach 2 Stunden freigesetzt, und die Konzentration von Chlordioxidgas blieb zwischen 3 und 4,5 ppm während der Prüfung über 26 Stunden. Unter feuchten Bedingungen erzeugte die Mischung zwischen 3 und 4,5 ppm Chlordioxidgas während der ersten 48 Stunden. Die Konzentration von Chlordioxidgas ging danach langsam nach 150 Stunden Aussetzung gegen die feuchte Atmosphäre auf Null zurück.

Beispiel 6

A. 10 g getrocknetes Calciumchlorid, hergestellt wie im präparativen Beispiel III, wurden mit 0,75 g getrocknetem Natriumchlorit unter mildem Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumluftbedingungen vermischt. Die vermischte Probe wurde in ein verschlossenes Glasgefäß verbracht, das mit opakem Band umwickelt war.

B. Die Mischung, hergestellt wie im Absatz A vorstehend, wurde gemäß dem Prüfverfahren geprüft. Unter trockenen Bedingungen wurde kein Chlordioxidgas während 72 Stunden Prüfung nachgewiesen. Unter feuchten Bedingungen wurde kein Chlordioxidgas während 54 Stunden nachgewiesen, eine Menge (0,25 ppm) wurde bei 94 Stunden nachgewiesen, und die Bildung von Chlordioxidgas blieb stetig bei einer Konzentration zwischen etwa 1 und 2 ppm während 364 Stunden.

Beispiel 7

A. 84 g von mit Säure behandelten Metakaolin-Mikrokugeln, hergestellt wie im präparativen Beispiel 6, wurden mit 10 g getrocknetem Calciumchlorid unter mildem Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumluftbedingungen vermischt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden bei 200°C getrocknet und in einem verschlossenen Glasgefäß, das mit opakem Band umwickelt war, auf Raumtemperatur abgekühlt.

B. Die Mischung, hergestellt wie im Absatz A vorstehend, wurde mit 5,25 g getrocknetem Natriumchlorit unter mildem Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumluftbedingungen vereinigt. Die vermischte Probe wurde in ein verschlossenes Glasgefäß verbracht, das mit opakem Band umwickelt war.

C. Die Mischung, hergestellt wie im Absatz B vorstehend, wurde gemäß dem Prüfverfahren geprüft. Unter trockenen Bedingungen wurde kein Chlordioxidgas während 72 Stunden Prüfung

nachgewiesen. Unter feuchten Bedingungen wurde eine Spur (0,05 ppm) Chlordioxidgas nach 4 Stunden nachgewiesen. Die Konzentration des Chlordioxidgases hatte eine Spitze bei 6,25 ppm nach 26 Stunden und fiel nach 172 Stunden auf Null.

Beispiel 8

A. Ein Material wurde wie folgt hergestellt. 10 g Stearinsäure (Aldrich) wurden mit 0,75 g getrocknetem Natriumchlorit unter mildem Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumluftbedingungen vermischt. Die vermischte Probe wurde in ein verschlossenes Glasgefäß eingebracht, das mit opakem Band umwickelt war.

B. Die Mischung, hergestellt wie im Absatz A vorstehend, wurde bei 80% relativer Feuchte gemäß dem Prüfverfahren geprüft. Es wurde kein Chlordioxidgas während 8-tägiger Prüfung nachgewiesen.

Beispiel 9

A. Eine die vorliegende Erfindung verkörpernde Mischung wurde wie folgt hergestellt. Handelsübliches 13X Zeolith-Pulver (Aldrich) wurde 3 Stunden bei 300°C getrocknet und in einem verschlossenen Behälter auf Raumtemperatur abgekühlt. Wenn es bei 30 Gew.-% Feststoffen in Wasser aufgeschlämmt wurde, hatte die wässrige Phase der Aufschlämmung einen pH von 9,7. 10 g des getrockneten 13X-Pulvers wurden mit 0,8 g getrocknetem Natriumchlorit unter mildem Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumluftbedingungen vermischt. Die Mischung wurde in einem verschlossenen Glasbehälter gelagert, der mit opakem Band bedeckt war.

B. Die Mischung, hergestellt wie im Absatz A vorstehend, wurde gemäß dem Prüfverfahren geprüft. Unter trockenen Bedingungen wurde kein Chlordioxidgas während 144 Stunden Prüfung nachgewiesen. Unter feuchten Bedingungen wurde eine Spur (0,05 ppm) Chlordioxidgas nach 96 Stunden nachgewiesen. Die Konzentration von Chlordioxidgas variierte zwischen 0,025 und 0,05 ppm während des Restes der 168 Stunden Prüfung.

Beispiel 10

A. 50 g von mit Säure behandelten Metakaolin-Mikrokugeln wurden mit 5 g getrocknetem Kaliumchlorid, hergestellt wie im präparativen Beispiel III, unter mildem Mahlen mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumluftbedingungen vermischt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden bei 200°C getrocknet und in einem verschlosse-

nen Behälter auf Raumtemperatur abgekühlt. B. Die Mischung, hergestellt wie im Absatz A vorstehend, wurde mit 3,125 g getrocknetem Natriumchlorit unter mildem Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumlufbedingungen vereinigt. Die erhaltene Mischung wurde in ein verschlossenes Glasgefäß verbracht, das mit opakem Band umwickelt war. C. Die Mischung, hergestellt wie im Absatz B vorstehend, wurde in feuchter Luft gemäß dem Prüfverfahren geprüft. Nach 45 Minuten wurde eine Spur (0,1 ppm) Chlordioxidgas nachgewiesen, und die Konzentration des Chlordioxidgases lag im Bereich zwischen etwa 1 und 3 ppm zwischen etwa 4 und 290 Stunden, als die Prüfung beendet war.

Beispiel 11

[0072] 80% Zeolith X (mit einem Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 von eins) in ihren gemischten durch Natrium- und Kaliumion ausgetauschten Formen und 20% des Kristallisationsrückstands von calciniertem Kaolin enthaltenden Mikrokugeln wurden hergestellt, indem Metakaolin-Mikrokugeln in einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Natriumsilicat bei 75°C umgesetzt wurden. Die Feststoffe wurden abfiltriert und mit entionisiertem Wasser gewaschen, bis der pH des Abflusses etwa 10,5 betrug. Die Feststoffe wurden dann 3 Stunden bei 300°C getrocknet und in einem verschlossenen Behälter auf Raumtemperatur abgekühlt. Wenn sie bei 30 Gew.-% Feststoffen in Wasser aufgeschlämmt wurden, hatte die wässrige Phase der Aufschämmung einen pH von 10,3. 12 g der getrockneten Mikrokugeln wurden mit 0,8 g getrocknetem Natriumchlorit unter mildem Mahlen von Hand mit einem Mörser und Pistill unter Umgebungsraumlufbedingungen vermischt. Die Mischung wurde in einem verschlossenen Glasbehälter gelagert, der mit opakem Band bedeckt war.

[0073] Die Mischung wurde gemäß dem Prüfverfahren geprüft. Unter trockenen Bedingungen wurde kein Chlordioxidgas während 144 Stunden Prüfung nachgewiesen. Unter feuchten Bedingungen wurde eine Spur (0,1 ppm) Chlordioxidgas nach 46 Stunden nachgewiesen. Die Freisetzung von Chlordioxidgas stieg langsam bis auf eine Spitze von 0,5 ppm bei 124 Stunden an und betrug 0,4 ppm nach 143 Stunden, als die Prüfung beendet war.

Beispiel 12

[0074] Es wurden drei Proben, jeweils in Form eines Pulvers, hergestellt gemäß den Beispielen 1, 4 bzw. 7, geprüft, um die Lagerstabilität der die vorliegende Erfindung verkörpernden Zusammensetzung durch das folgende Verfahren zu bestimmen.

[0075] Einzelne Proben von 1 g wurden in verschlossenen Glasgefäßen gelagert. Die chemische

Analyse von jeder der Proben wurde durchgeführt, indem die wasserlöslichen Bestandteile in eine auf pH 7 gepufferte, wässrige Lösung bei Raumtemperatur extrahiert wurde. Die jeweiligen Lösungen wurden auf die Konzentrationen von Chlorat-, Chlorit und Chloridanionen unter Verwendung von Ionenchromatografie geprüft, wobei nach den allgemeinen Verfahren des EPA-Prüfverfahrens 300 gearbeitet wurde. Der analytische Standard für Chlorit wurde aus festem Natriumchlorit von technischer Reinheit hergestellt, von dem angenommen wurde, dass es etwa 80 Gew.-% reines Natriumchlorit enthält. Die Ergebnisse sind in **Fig. 3** gezeigt.

[0076] Wie in **Fig. 3** gezeigt, blieben mit der Ausnahme eines kleinen anfänglichen Abfalls der Chloritkonzentration die Chlorit- und Chloratkonzentrationen jeder Probe während einer Lagerungszeit von 112 Tagen unverändert, was anzeigt, dass die Proben eine ausgezeichnete Lagerstabilität besaßen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von Chlordioxidgas auf eine Weise mit kontrollierter Freisetzung, umfassend:

(a) das Kombinieren von wenigstens einem trockenen Metallchlorit und einem zweiten Material, bei dem es sich um wenigstens ein trockenes festes hydrophiles Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zeolithen, wasserhaltigen Tonen, kalzinierten Tonen, angesäuerten Zeolithen, angesäuerten Tonen, angesäuerten kalzinierten Tonen, Salzen und Mischungen davon, handelt, wobei die Kombination eine solche ist, welche sowohl den Trockenlufttest als auch den Feuchtlufttest besteht, wobei der Trockenlufttest umfasst:

das Herstellen einer innigen physikalischen Mischung aus den gewünschten Mengen des Metallchlorits und des vorgeschlagenen zweiten Materials und das Aufbewahren dieser unter trockenen Bedingungen,

das Eingeben von einer Ein-Gramm-Portion der Mischung bei Raumtemperatur in ein trockenes verschlossenes 3,79 Liter- (Ein-Gallen-) Polyethylengefäß, welches mit einer Fließgeschwindigkeit von ungefähr 10 cm^3/min mit trockener Luft (d. h. mit einem Taupunkt von nicht mehr als -50°C) gespült wird, und

das regelmäßig wiederkehrende Messen der Chlordioxidkonzentration des Gases in dem Gefäß über einen Zeitraum von ungefähr 72 Stunden,

wobei das zweite Material eine annehmbare Trockenstabilität aufweist, wenn die resultierende Chlordioxidgaskonzentration weniger als ungefähr 0,025 ppm während des Trockenlufttests beträgt, selbst wenn das zweite Material aufgrund der Anwesenheit einer kleinen Menge von Restwasser in den Feststoffen und/oder dem Gefäß eine anfängliche und kurze Freisetzung von Chlordioxidgas aufweist, welche zu einer Konzentration von mehr als 0,025 ppm führt;

und

der Feuchtlufttest umfasst:

das Aussetzen einer zweiten Ein-Gramm-Portion der in dem Trockenlufttest verwendeten Mischung einer Luft mit ungefähr 80% relativer Feuchtigkeit bei Raumtemperatur in einem verschlossenen 3,79 Liter(Ein-Gallonen-) Polyethylengefäß, welches mit einer Fließgeschwindigkeit von ungefähr 10 cm³/min mit Luft mit 80% relativer Feuchtigkeit gespült wird, und

das regelmäßig wiederkehrende Messen der Chlordioxidgaskonzentration in dem Gefäß über einen Zeitraum von ungefähr 7 Tagen,

wobei das zweite Material eine annehmbare Stabilität aufweist, wenn es zu irgendeiner Zeit während des Feuchtlufttests eine nachhaltig aufrecht erhaltene Konzentration von Chlordioxidgas gleich oder höher als ungefähr 0,025 ppm auf eine Weise mit kontrollierter Freisetzung ergibt;

und

(b) das Aussetzen dieser Kombination einer Atmosphäre, die Wasserdampf enthält, um Chlordioxidgas in einer nachhaltig aufrecht erhaltenen Menge von ungefähr 0,001 bis 1000 ppm dieser Atmosphäre zu erzeugen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metallchlorit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallchloriten und Erdalkalimetallchloriten, vorzugsweise Natriumchlorit.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das trockene feste hydrophile Material einen pH von nicht mehr als ungefähr 10,5, vorzugsweise weniger als 9 erzeugt, wenn eine wässrige Portion einer 30 Gew.-%-Mischung des trockenen festen hydrophilen Materials in entionisiertem Wasser gemessen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem zweiten Material um wenigstens ein anorganisches Material, vorzugsweise Metakaolin-Mikrokugeln handelt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Salze zerfließende saure Salze wie etwa Calciumchlorid sind.

6. Verfahren nach Anspruch 1, außerdem umfassend das Zugeben von wenigstens einem Trocknungsmittel zu der Mischung, wobei das wenigstens eine Trocknungsmittel vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aktiviertem Calciumchlorid, aktiviertem Calciumsulfat, aktiviertem Zeolith X, aktiviertem Zeolith A, aktiviertem Bentonitton, aktiviertem Silicagel, aktiviertem Attapulgit und Mischungen davon.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die nachhaltig aufrecht erhaltene Menge an erzeugtem Chlordioxidgas ungefähr 0,001 bis 500 ppm, vorzugsweise

ungefähr 0,001 bis 100 ppm, mehr bevorzugt ungefähr 0,01 bis 10 ppm beträgt.

8. System zum Erzeugen von Chlordioxidgas auf eine Weise mit kontrollierter Freisetzung, umfassend:
(a) eine Kombination von wenigstens einem trockenen Metallchlorit und einem zweiten Material, bei dem es sich um wenigstens ein trockenes festes hydrophiles Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zeolithen, wasserhaltigen Tonen, kalzierten Tonen, angesäuerten Zeolithen, angesäuerten Tonen, angesäuerten kalzinierten Tonen, Salzen und Mischungen davon, handelt, wobei die Kombination eine solche ist, welche sowohl den Trockenlufttest als auch den Feuchtlufttest besteht, die in Anspruch 1 angegeben sind, und

(b) eine Atmosphäre, die Wasserdampf umfasst, wobei die Kombination unter Bildung von Chlordioxidgas in einer nachhaltig aufrecht erhaltenen Menge von ungefähr 0,001 bis 1000 ppm der gesamten Atmosphäre reagiert.

9. System nach Anspruch 8, wobei das Metallchlorit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallchloriten und Erdalkalimetallchloriten, vorzugsweise Natriumchlorit.

10. System nach Anspruch 8, wobei das trockene feste hydrophile Material einen pH von nicht mehr als ungefähr 10,5 erzeugt, wenn eine wässrige Portion einer 30 Gew.-%-Mischung des trockenen festen hydrophilen Materials in entionisiertem Wasser gemessen wird.

11. System nach Anspruch 10, außerdem umfassend wenigstens ein Trocknungsmittel.

12. Trockene feste Zusammensetzung zum Erzeugen von Chlordioxidgas auf eine Weise mit kontrollierter Freisetzung, umfassend eine Mischung aus einer wirksamen Menge von wenigstens einem trockenen Metallchlorit und wenigstens einem zweiten Material, bei dem es sich um ein trockenes festes hydrophiles Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zeolithen, wasserhaltigen Tonen, kalzierten Tonen, angesäuerten Zeolithen, angesäuerten Tonen, angesäuerten kalzinierten Tonen, Salzen und Mischungen davon, handelt, wobei die Mischung eine solche ist, welche sowohl den Trockenlufttest als auch den Feuchtlufttest besteht, die in Anspruch 1 angegeben sind.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei das Metallchlorit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallchloriten, Erdalkalimetallchloriten und Mischungen davon, vorzugsweise Natriumchlorit.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei das trockene feste hydrophile Material einen pH von

nicht mehr als ungefähr 10,5, vorzugsweise weniger als 9 erzeugt, wenn eine wässrige Portion einer 30 Gew.-% -Mischung des trockenen festen hydrophilen Materials in entionisiertem Wasser gemessen wird.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei das zweite Material wie in einem der Ansprüche 4 bis 6 definiert ist.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 12, außerdem umfassend eine wirksame Menge von wenigstens einem Trocknungsmittel, wobei das Trocknungsmittel vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aktiviertem Calciumchlorid, aktiviertem Calciumsulfat, aktiviertem Zeolith X, aktiviertem Zeolith A, aktiviertem Bentonitton, aktiviertem Silicagel, aktiviertem Attapulgit und Mischungen davon.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei die Menge des Trocknungsmittels ungefähr 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, beträgt.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei das Gewichtsverhältnis des Metallchlorits zu dem zweiten Material ungefähr 0,001 bis 0,25 : 1,0 beträgt.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 12, umfassend eine Mischung aus Natriumchlorit und Metakaolin-Mikrokugeln.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, wobei die Menge an Natriumchlorit ungefähr 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, beträgt.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 12, bestehend im Wesentlichen aus ungefähr 5 Gew.-% Natriumchlorit, ungefähr 10 Gew.-% aktiviertem Calciumchlorid, wobei der Rest säurebehandelte Metakaolin-Mikrokugeln sind.

22. Verfahren zum Sterilisieren, Desodorieren oder sowohl Sterilisieren als auch Desodorieren einer festen Oberfläche, flüssigen oder gasförmigen Umgebung, umfassend das Aussetzen der Oberfläche oder Umgebung einer Kombination von wenigstens einem Metallchlorit und einem trockenen festen hydrophilen Material, wie es in einem der Ansprüche 8 bis 11 angegeben ist, wobei die Kombination einer Atmosphäre ausgesetzt wird, die Wasserdampf enthält, um Chlordioxidgas in einer nachhaltig aufrecht erhaltenen Menge von ungefähr 0,001 bis 1000 ppm der Atmosphäre zu erzeugen.

23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die Umgebung eine medizinische Vorrichtung, ein Nahrungsmittelprodukt, tierischer Abfall, flüssiger Abfall

oder ein Gewebe ist.

24. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die Umgebung Wasser, insbesondere Trinkwasser ist.

25. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die Umgebung eine Atmosphäre ist, die wenigstens ein schädliches oder störendes Gas enthält.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei das Gas Rauch, insbesondere Tabakrauch enthält.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

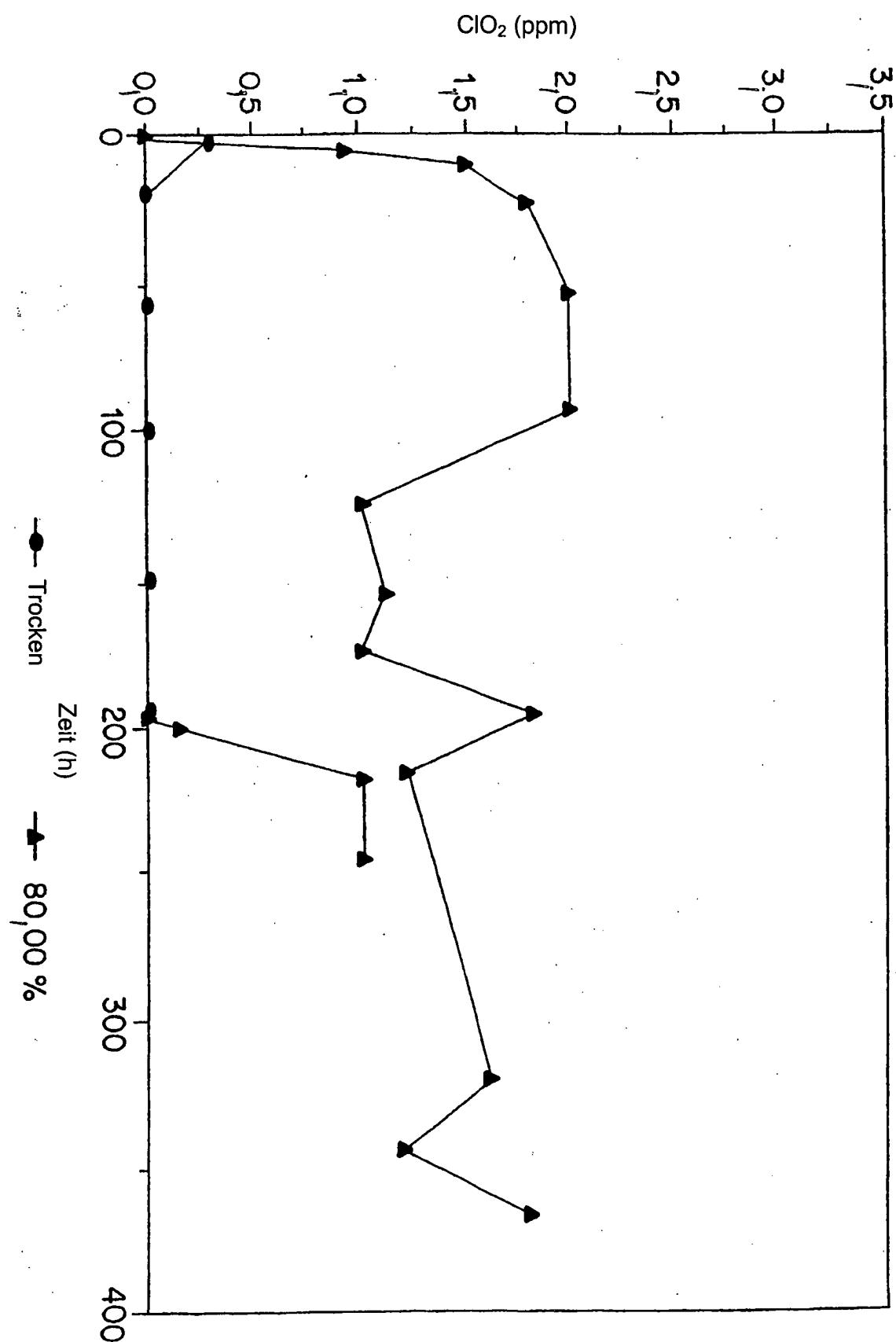


FIG. 2

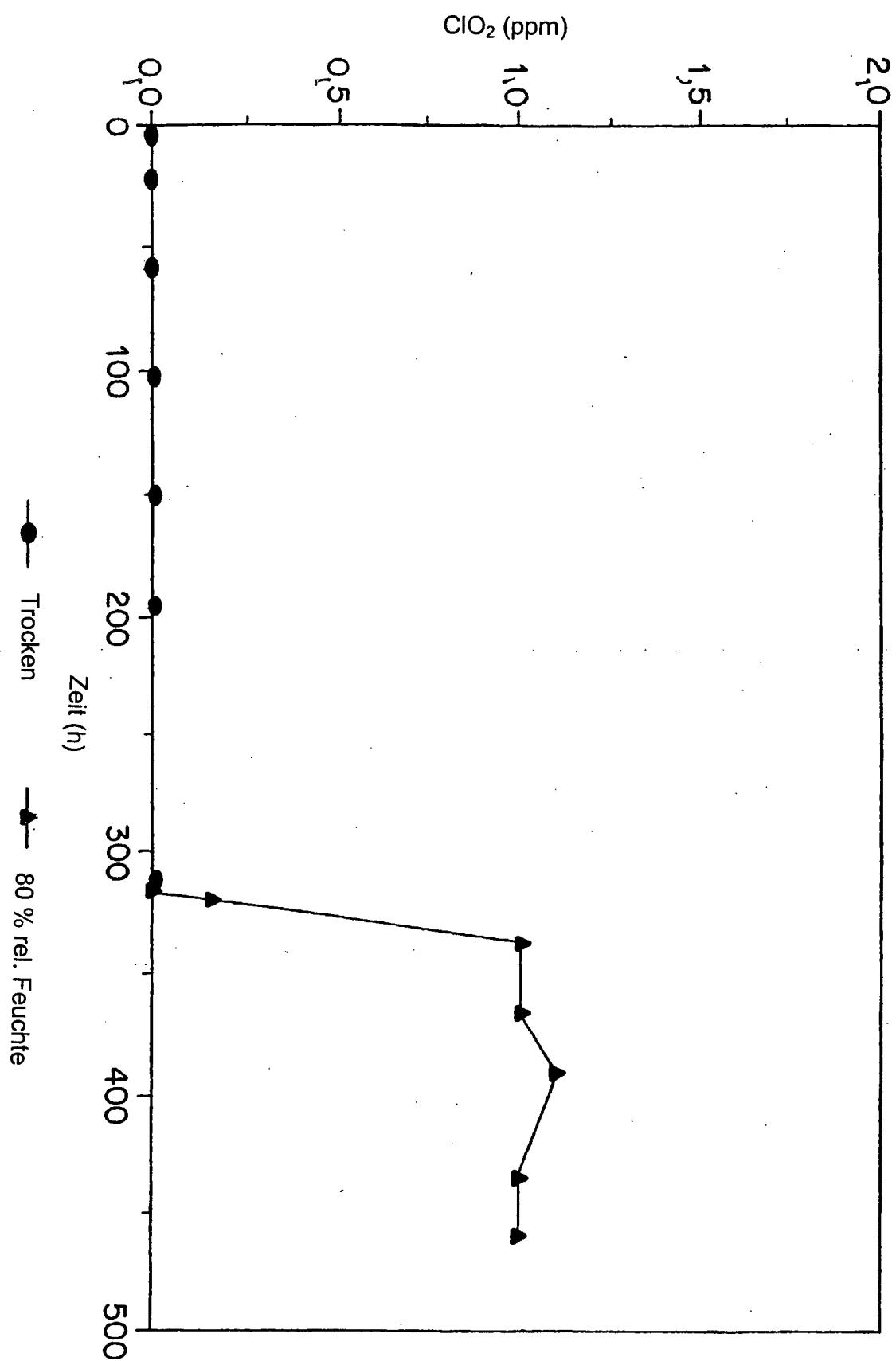


FIG. 3

