



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0409558-8

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0409558-8

(22) Data do Depósito : 15/03/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 15/03/2004

(51) Classificação Internacional : C01B 11/06

(30) Prioridade Unionista : 02/04/2003 US 10/405,388; 20/02/2004 US 10/783,210

(54) Título : Tablete de oxidante não de classe 5.1

(73) Titular : ARCH CHEMICALS, INC, Sociedade Norte Americana. Endereço: 501 Merritt 7, P.O. Box 5204, Norwalk, Connecticut 06856-5204, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : JAMES P. BRENNAN, Cientista. Endereço: 9442 Lazy Circles Drive, Ooltewah, Tennessee 37363, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; PAUL S. LOOMIS, Chefe de Equipe. Endereço: 1565 Hood Road Lawrenceville, Georgia 30043, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 26/08/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 26 de Agosto de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



“TABLETE DE OXIDANTE NÃO DE CLASSE 5.1”

Histórico da invenção

Campo da invenção

[001] A invenção presente refere-se a tabletes com redução das propriedades produtoras de incêndio e é um produto de dissolução lenta contendo misturas selecionadas de hipoclorito de cálcio hidratado com sulfato de magnésio hepta-hidratado.

Descrição breve da técnica

[002] O hipoclorito de cálcio hidratado é um oxidante forte e como tal causa um aumento severo na taxa de combustão de um material combustível com o qual entra em contato. Esta característica de oxidação pode causar problemas tanto no transporte como na armazenagem do produto. Por exemplo, incêndios envolvendo hipoclorito de cálcio podem ser muito vigorosos, particularmente quando um material combustível estiver presente, incluindo seu próprio material de embalagem de produto (por exemplo, plástico, papelão). As misturas de hipoclorito de cálcio hidratado e sulfato de magnésio hepta-hidratado da invenção não são classificadas como “Oxidante de Classe 5.1” (isto é, elas não aumentam a taxa de combustão de material combustível) quando medidas por um padrão de teste reconhecido internacionalmente, isto é, o Protocolo das Nações Unidas para Transporte de Cargas Perigosas: Manual de Testes e Critérios, Seção 35; Procedimento de Classificação, Métodos de Teste, e Critérios relativos a Substâncias Oxidantes de Classe 5.1.

[003] Os produtos que são “Oxidantes de Classe 5.1” são, por definição, “cargas perigosas” para propósitos de transporte. As referências seguintes discutem este problema

causador de incêndio e oferecem soluções para o mesmo.

[004] A patente U.S. nº 3.793.216 (de 19 de fevereiro de 1974) (consignada para Pennwalt) ensina que a adição de água (menos que 1% de água) na forma de um sal inorgânico hidratado ao hipoclorito de cálcio a fim de que a água resultante total na mistura seja de 3 a 13% resulta num produto que "provê resistência à decomposição autopropagadora de calor quando contatada por chama, faísca, ou substância orgânica contaminadora". Para verificar esta propriedade, o teste usado nesta patente foi um "teste de ignição", que contata a amostra de teste (de 10 a 500 gramas) com palito de fósforo aceso, ou uma gota de glicerina ou de 2-propanol. A ignição e a autopropagação de fogo são indicadores de falha. Misturas que têm uma reação retardada, uma reação menos vigorosa, ou uma reação localizada comparada ao hipoclorito anidro foram consideradas como misturas bem-sucedidas. Entretanto, este "teste de ignição" não é um teste exigente. Quando não há nenhum combustível presente o procedimento não testa as propriedades oxidantes, isto é, elas ainda podem aumentar a taxa de combustão de materiais combustíveis. De fato, como será mostrado abaixo muitos produtos, constituídos de misturas, descritos pela patente de Pennwalt, são aprovados neste teste de ignição, porém ainda seriam classificados como "Oxidantes de Classe 5.1".

[005] A patente U.S. nº 4.201.756 (de 6 de maio de 1980), (consignada para Olin) ensina o revestimento de hipoclorito de cálcio com uma pluralidade de camadas de sais inorgânicos. A primeira camada deve compreender sais de metais alcalinos do Grupo I da Tabela Periódica (sódio, potássio, lítio, rubídio, cézio ou frâncio). O sal deve ser um cloreto,

clorato, nitrato, brometo, bromato, ou sulfato. A primeira camada forma uma barreira a fim de que sais incompatíveis como sulfato básico de alumínio, sulfato básico de magnésio, e borato de sódio possam ser revestidos com uma segunda camada sobre o hipoclorito de cálcio pré-revestido sem contato físico com o hipoclorito de cálcio. Vide coluna 17, linhas 36 a 54. As camadas de sal formam uma barreira física que resiste à pulverização e à degradação durante manuseio, e diminui também a propensão para a ignição e a decomposição auto-sustentada quando contatadas com um palito aceso ou materiais orgânicos incompatíveis.

[006] Há muitas diferenças entre esta patente de Olin e a invenção presente. Primeira, não é necessário a exigência de adicionar um sal de metal alcalino (tal como cloreto de sódio) como uma barreira entre hipoclorito de cálcio e um material tal como sulfato de magnésio hepta-hidratado. Segunda, a exigência de que o conteúdo final de água do hipoclorito de cálcio revestido esteja entre 0,5 e 10% é de fato contra-produtivo para reduzir o comportamento oxidante do hipoclorito de cálcio. Como tal, o mecanismo é diferente daquele divulgado nesta invenção, o qual envolve misturar fisicamente as duas substâncias a fim de que elas entrem em contato físico uma com a outra, e manter um conteúdo de água de pelo menos 17%.

[007] Mostra-se o melhor indicador da diferença entre as duas idéias usando o Exemplo XIV da patente de Olin. O exemplo mostra que hipoclorito de cálcio encapsulado com cloreto de sódio (aproximadamente 21% em peso) impede a ignição do material quando contatado com um palito aceso, isto é, ele falha ao sofrer decomposição auto-sustentada.

Nossos experimentos mostram que misturando fisicamente 21% de cloreto de sódio com hipoclorito de cálcio acelera efetivamente a combustão. Portanto, tal como exposto acima, o mecanismo é diferente.

[008] Além disso, os tabletes de hipoclorito de cálcio demonstram taxas rápidas de dissolução em água. Por exemplo, tal como mostraram as patentes U.S. n°s 4.876.003 e 4.928.813 (ambas emitidas para Casburg e foram consignadas para Olin), mangas plásticas foram colocadas em torno dos tabletes para diminuir a taxa de dissolução de tabletes de hipoclorito de cálcio. Quando colocadas em torno dos tabletes, eles duram mais, provendo assim vantagem em piscinas cloradas e outras aplicações. Entretanto, tais mangas plásticas após uso, devem ser removidas das escumadeiras, alimentadores e flutuadores das piscinas onde foram usadas. Esta remoção e descarte pode ser inconveniente para o proprietário da piscina. Alternativamente, adiciona-se polímero polifluorado finamente dividido aos tabletes de hipoclorito de cálcio para fazer com que os tabletes se dissolvam mais lentamente. Vide as patentes U.S. n°s 4.970.020 e 5.205.961. Divulgam-se outras misturas químicas para produzir tabletes de hipoclorito de cálcio nas patentes U.S. n°s 4.145.306, 4.192.763, 4.692.335, 4.865.760, 4.961.872, 5.009.806, e 5.763.602.

[009] Ainda é necessário na técnica produzir produtos em tabletes contendo hipoclorito de cálcio misturado que sejam (1) produtos de dissolução relativamente lenta que não requeiram o uso de um envoltório plástico ou material insolúvel e (2) não classificados como Oxidantes de Classe 5.1 e que possuam segurança melhorada (isto é, propriedades produtoras de incêndio diminuídas). A invenção presente provê

solução para estas carências.

Breve sumário da invenção

[0010] Um aspecto da invenção presente volta-se para um tablete de não Oxidante de Classe 5.1 consistindo essencialmente de uma mistura de hipoclorito de cálcio hidratado e sulfato de magnésio hepta-hidratado, sendo que o conteúdo de água da mistura é de pelo menos cerca de 17% em peso da mistura e a taxa média de dissolução do tablete é menor que 150 gramas por dia.

[0011] Outro aspecto da invenção presente volta-se para um tablete de não Oxidante de Classe 5.1 consistindo essencialmente de uma mistura de hipoclorito de cálcio hidratado e sulfato de magnésio hepta-hidratado, sendo que o conteúdo de água da mistura é de pelo menos cerca de 17% em peso da mistura; contém de cerca de 0,1% a cerca de 10% de hidróxido de cálcio ("lime") (cal hidratado) baseado no peso total do hipoclorito de cálcio hidratado e do sulfato de magnésio hepta-hidratado; e a taxa média de dissolução do tablete é menor que 150 gramas por dia.

[0012] O tablete da invenção presente não é um Oxidante de Classe 5.1 e produzirá incêndios de intensidade dramaticamente diminuída comparado às misturas contendo hipoclorito de cálcio das técnicas anteriores acima mencionadas. Como os produtos da invenção presente não são classificados como Oxidantes de Classe 5.1, eles não são considerados cargas perigosas para propósitos de transporte e, conseqüentemente, seus custos de transporte são menores que os das misturas da técnica anterior acima mencionadas.

[0013] Também devido à intensidade dramaticamente reduzida de qualquer incêndio envolvendo estes tabletes (comparado aos

produtos em tabletes de hipoclorito de cálcio di-hidratado vendidos correntemente) o público é bem servido pela segurança muito melhorada na armazenagem e transporte do produto.

Descrição detalhada da invenção

[0014] O termo "Composição Oxidante não de Classe 5.1" tal como usado na especificação e reivindicações presentes refere-se a qualquer mistura de hipoclorito de cálcio hidratado e sulfato de magnésio hepta-hidratado que não seja classificada como Oxidante de Classe 5.1 da ONU de acordo com os procedimentos de teste padrão agora em vigor.

[0015] Na especificação e reivindicações presentes usa-se o termo "tablete" abrangendo qualquer forma ou tamanho de tablete, ou outro produto em forma comprimida feito de uma mistura dos dois materiais críticos. Tais tabletes não abrangem materiais granulares soltos tais como os abrangidos pelo pedido copendente de patente U.S. seriado nº 10/271.375, depositado em 15 de outubro de 2002, agora patente U.S. nº 6.638.446. Tais tabletes pode ser confeccionados de acordo com qualquer processo de manufatura de tabletes convencional e/ou qualquer equipamento convencional que se usa para fabricar tabletes desinfetantes para piscina.

[0016] Na especificação e reivindicações presentes usa-se o termo "mistura" referindo-se a qualquer mistura homogênea ou aproximadamente homogênea dos dois materiais críticos. O termo não inclui produtos encapsulados ou em camadas tais como os abrangidos pela patente U.S. nº 4.201.756.

[0017] O termo "hidratado" tal como usado em combinação com produtos de hipoclorito de cálcio na especificação e reivindicações presentes refere-se a qualquer produto de

hipoclorito de cálcio que tenha um conteúdo de água de pelo menos 5% do produto de hipoclorito de cálcio. Preferivelmente, as composições da invenção presente consistem de hipoclorito de cálcio "hidratado" comercial (5,5% a 16% de água), número CAS [7778-54-3] e sulfato de magnésio hepta-hidratado, número CAS [10034-99-8]. Estas misturas preferidas não aceleram a combustão e, portanto, são não oxidantes (tal como medido pelo teste de classificação de oxidante padrão industrial, isto é, pelo Protocolo das Nações Unidas de Transporte de Cargas Perigosas- Substâncias Oxidantes de Classe 5.1).

[0018] O termo "taxa média de dissolução" tal como usado na invenção presente, salvo se identificado de modo contrário, é usado significando a taxa média de dissolução estática das misturas em tabletes da invenção presente num volume de água parada.

[0019] Tal como exposto acima, os tabletes da invenção presente têm uma taxa média de dissolução menor que cerca de 150 gramas/dia. Em outras palavras, um tablete de 300 gramas levará pelo menos 2 dias para se dissolver completamente num corpo de água parada (não corrente). Preferivelmente, a taxa média de dissolução é menor que 100 gramas por dia para os tabletes da invenção presente. Deve-se reconhecer que a taxa média de dissolução das misturas em tabletes da invenção presente terão geralmente taxas de dissolução maiores em condições de água corrente tal como escumadeira ou alimentador numa piscina.

[0020] Preferivelmente, a composição contém pelo menos cerca de 25% em peso de sulfato de magnésio hepta-hidratado e menos que cerca de 75% em peso de hipoclorito de cálcio

hidratado. Mais preferivelmente, estas composições contêm de cerca de 25% a cerca de 40% de sulfato de magnésio heptahidratado e cerca de 60% a cerca de 75% em peso de hipoclorito de cálcio hidratado.

[0021] Da mesma forma, a quantidade de água na mistura deve ser de pelo menos cerca de 17% em peso da mistura total; mais preferivelmente, de cerca de 18% a cerca de 24% em peso da mistura. O sulfato de magnésio heptahidratado é misturado fisicamente com hipoclorito de cálcio granular produzindo uma mistura granular essencialmente homogênea. Tal como exposto acima, as misturas não são classificadas como Oxidante de Classe 5.1 da ONU.

[0022] A composição em tabletes da invenção presente pode conter também pequenas quantidades de outros materiais contanto que aqueles materiais não façam com que o produto resultante seja classificado como Oxidante de Classe 5.1.

[0023] Um material preferido é o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) ("lime") que pode ser incluído em quantidades até cerca de 10% em peso; preferivelmente, de cerca de 0,1% a cerca de 10% em peso; mais preferivelmente de cerca de 0,5% a cerca de 3%; e muitíssimo preferivelmente, de cerca de 1% a cerca de 2% em peso da quantidade total da mistura dos dois ingredientes críticos. Acredita-se que estes tabletes de mistura são mais estáveis com a inclusão de hidróxido de cálcio, resultando em vida longa de prateleira dos tabletes. Da mesma forma, de um ponto de vista operacional, a inclusão de hidróxido de cálcio ("lime") na mistura parece estender o tempo de liberação de cloro do tablete no meio aquoso.

[0024] A quantidade no produto em tabletes pode ser calculada por qualquer método analítico padronizado para

medir água em produtos químicos como estes. Nosso método preferido é a análise termogravimétrica (TGA).

[0025] Os produtos em tabletes da invenção presente podem ser confeccionados a partir de misturas granulares dos dois ingredientes críticos (com ou sem aditivos opcionais, tal como hidróxido de cálcio - cal hidratado) de acordo com qualquer processo convencional de confecção de tabletes e equipamento normalmente usado para fabricar tabletes de hipoclorito de cálcio hidratado. É possível empregar qualquer equipamento apropriado que produza produtos compactados moldados tais como tabletes, plaquetas ou pastilhas, ou outros produtos compactados moldados conhecidos, usando as misturas da invenção presente. Pode-se usar tablete de qualquer forma ou tamanho. Mostra-se uma forma preferida de tablete na patente U.S. nº 4.876.003. O tamanho de tablete preferido daquela forma cilíndrica é de cerca de 101,6 mm (4 polegadas) de altura e cerca de 45,72 mm (1,8 polegada) de diâmetro. O equipamento de produção de tabletes preferido inclui prensas hidráulicas (tais como, prensas hidráulicas Hydraton ou Hydramet ou Bipel). Quaisquer pressões e tempos de contato térmico podem ser usados em operação tal como em prensas hidráulicas. Especificamente, estes tabletes são úteis como desinfetantes para tratamento de água (por exemplo, em piscinas e estações de água), e são especialmente mais seguros para transportar e armazenar que o próprio hipoclorito de cálcio.

[0026] Embora não sendo uma incorporação preferida, pode ser útil em algumas aplicações colocar um envoltório plástico sobre as misturas em tabletes da invenção presente a fim de obter um produto em tabletes que tenham tempos de dissolução

mais longos.

[0027] A invenção presente é descrita ainda detalhadamente através dos Exemplos e Comparações seguintes. Todas as partes e porcentagens estão em peso e todas as temperaturas estão em graus Celsius salvo se expresso explicitamente de modo contrário.

Exemplos

[0028] Usou-se o teste para substâncias oxidantes descrito na Seção 34 do Protocolo das Nações Unidas para determinar as características das várias misturas relacionadas na tabela abaixo. Este teste é muito mais exigente que o teste de "ignição" com glicerina (descrito anteriormente), requerendo a presença de uma quantidade substancial, isto é, de até 50% em peso, de um combustível (celulose) em vez de uma gota de combustível potencial. O método de teste detalhado está descrito nas Recomendações das Nações Unidas para o Transporte de Cargas Perigosas, Manual de Testes e Critérios, Terceira Edição Revisada, Seção 34 "Procedimentos de Classificação, Critérios e Métodos de Teste referentes às Substâncias Oxidantes de Classe 5.1". No teste, comparam-se as taxas relativas de combustão dos vários produtos de hipoclorito de cálcio com aquelas de outros oxidantes conhecidos. O método de teste afirma que "Este método de teste é projetado para medir o potencial de uma substância sólida para aumentar a taxa de combustão ou a intensidade de combustão de uma substância combustível, quando as duas são misturadas completamente. Executam-se os testes na substância a ser avaliada misturada com celulose fibrosa seca em razões ponderais de mistura de 1:1 e 4:1, de amostra para celulose. As características de combustão das misturas são

comparadas com mistura-padrão de 3:7 em massa de bromato de potássio para celulose. Se o tempo de combustão for menor ou igual ao desta mistura-padrão, os tempos de combustão devem ser comparados com aqueles padrões de referência de grupo I ou II para embalagem, de 3:2 e 2:3 em massa de bromato de potássio para celulose, respectivamente”.

[0029] Por definição, uma substância que não é Oxidante de Classe 5.1 (isto é, que é uma substância oxidante) é qualquer substância que testada tanto na razão de amostra para celulose de 4:1 como na de 1:1 (em massa), não inflama e queima, ou exibe tempos médios de ignição maiores que aquele de uma mistura de 3:7 (em massa) de bromato de potássio e celulose.

[0030] As misturas seguintes tanto de hipoclorito de cálcio hidratado como de anidro com outros materiais foram avaliadas usando o método de teste discutido acima.

Tabela 1

Resultados de testes de várias misturas de hipoclorito de cálcio (anidro e hidratado) usando o teste de classificação de Oxidante de Classe 5.1 da ONU.

Exemplar	Componentes de mistura	Razão	% H ₂ O mistura	Oxid. 5.1
Misturas com Ca(OCl) ₂ "anidro"				
1	Ca(OCl) ₂ /CaSO ₄ .2H ₂ O	80/20	5,0	Sim
2	Ca(OCl) ₂ /Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	80/20	7,0	Sim
3	Ca(OCl) ₂ /Na ₂ PO ₄ .12H ₂ O	85/15	9,5	Sim
4	Ca(OCl) ₂ /MgSO ₄ .7H ₂ O	90/10	6,0	Sim
5	Ca(OCl) ₂ /MgSO ₄ .7H ₂ O	75/25	13,5	Sim
6	Ca(OCl) ₂ /MgSO ₄ .7H ₂ O	70/30	16,0	Sim
Misturas com Ca(OCl) ₂ "hidratado"				
7	Ca(OCl) ₂ .2H ₂ O/CaSO ₄ .2H ₂ O	80/20	9,0	Sim
8	Ca(OCl) ₂ .2H ₂ O/Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	80/20	11,0	Sim
9	Ca(OCl) ₂ .2H ₂ O/Na ₂ PO ₄ .12H ₂ O	85/15	13,8	Sim
10	Ca(OCl) ₂ .2H ₂ O/MgSO ₄ .7H ₂ O	90/10	10,5	Sim
11	Ca(OCl) ₂ .2H ₂ O/MgSO ₄ .7H ₂ O	75/25	17,3	Não
12	Ca(OCl) ₂ .2H ₂ O/MgSO ₄ .7H ₂ O	70/30	20,5	Não

[0031] Note-se que estes testes foram executados tanto com hipoclorito de cálcio anidro (menos que 1% de água) como com hipoclorito de cálcio hidratado (6% de água), embora se deve notar que o hipoclorito de cálcio hidratado não existia numa base comercial quando o trabalho anterior de Pennwalt foi executado.

[0032] Os testes mostram que as quatro primeiras misturas na tabela (Exemplos 1-4) embora estejam dentro da abrangência da patente de Pennwalt, não foram aprovadas no teste de Oxidante Classe 5.1 da ONU. Todas são classificadas como oxidantes por aquele teste.

[0033] As únicas misturas aprovadas no teste de Oxidante de Classe 5.1 da ONU (isto é, que não são oxidantes) são as misturas de hipoclorito de cálcio hidratado/ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de razões 75/25 e 70/30 (Exemplos 11 e 12). Note-se que nem a mistura de hipoclorito de cálcio anidro/ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de razão 75/25 nem a mistura de hipoclorito de cálcio anidro/ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de razão 70/30 (Exemplos 5 e 6) são aprovadas no teste de Oxidante de Classe 5.1 da ONU. Tanto a mistura de hipoclorito de cálcio hidratado/ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de razão 75/25 como a de razão 70/30 estão fora da abrangência da patente de Pennwalt por pelo menos duas razões. Primeira, como exposto anteriormente, o hipoclorito de cálcio hidratado não existia comercialmente naquele tempo, e segunda, ambos os produtos contêm substancialmente mais que 13% da água mencionada na patente de Pennwalt.

[0034] Teste adicional mostrou também que a mistura de hipoclorito de cálcio hidratado/sulfato de magnésio heptahidratado de razão 70/30 não acelerou a combustão do produto em garrafas plásticas de 267,96 gramas (5 libras). As

garrafas contendo as misturas dos Exemplos 11 e 12, submetidas artificialmente a combustão, usando querosene e um maçarico, queimaram lentamente, mostrando uma taxa de combustão semelhante às das próprias embalagens plásticas vazias. Contrariamente, hipoclorito de cálcio hidratado sozinho na mesma quantidade e embalagem, queimou muito vigorosamente.

Teste de dissolução de tablete em fluxo contínuo

[0035] As seis formulações mencionadas abaixo na Tabela 2 foram preparadas, em primeiro lugar, misturando entre si homogeneamente os ingredientes relacionados para cada formulação e depois preparando seis bateladas de tabletes de tais misturas que pesaram 285 gramas cada um. Estes tabletes foram produzidos numa máquina hidráulica de produzir tabletes Bipel ou Hydraton numa forma semelhante aos tabletes cilíndricos mostrados na patente U.S. nº 4.876.003 (Casberg e outros). A prensa Bipel foi uma prensa hidráulica de pré-formador separado de 70 toneladas para 3 tabletes. As bateladas produzidas tiveram tempos de contato térmico entre 2,4 e 3,0 segundos e as pressões foram de $1,93 \times 10^7$ - $2,14 \times 10^7$ Pa (2800-3100 psig). A prensa Hydraton foi uma prensa hidráulica Hydraton para tablete único de 30 toneladas. As bateladas produzidas tiveram um contato térmico de 0,6 segundo e uma pressão de $1,45 \cdot 10^7$ - $1,52 \times 10^7$ Pa (2100-2200 psig).

Tabela 2

Formulações de hipoclorito de cálcio hidratado/sulfato de magnésio hepta-hidratado/hidróxido de cálcio.

Formulação	Ca(OCl) ₂	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Ca(OH) ₂
1	70	30	0
2	30	27	3
3	70	28,5	1,5
4	70	29	1
C-5	98,5	0	1,5
C-6*	98,5	0	1,5

* A formulação tinha um envoltório plástico em torno do tablete tal como mostrado na patente U.S. n° 4.876.003.

[0036] Estes tabletes de tais formulações foram colocados em escumadeiras separadas numa piscina. A taxa de fluxo de água através das escumadeiras foi de 0,114 cm³ (30 galões) por minuto. O tamanho da cesta da escumadeira foi de 16,5 cm (6,5 polegadas). O teste foi executado com o fluxo de água ligado continuamente por 12 horas e depois desligado por 12 horas contínuas para cada dia. Durante o período desligado, os tabletes foram submersos sob a água na escumadeira. Estes tabletes foram removidos das escumadeiras em intervalos de tempo periódicos e pesados. As taxas médias de dissolução aproximadas de cada formulação durante um período de teste de 2 a 5 dias são mostradas abaixo na Tabela 3.

Tabela 3

Formulação	Taxas médias de dissolução (gramas/dia)
1	137
2	73
3	94
4	73
5	790
6	118

Testes de dissolução estática

[0037] Quatro formulações mencionadas abaixo na Tabela 4 foram preparadas inicialmente misturando homogeneamente entre

si os ingredientes mencionados para cada formulação e depois preparando tabletes de tais misturas. Cada tablete pesou 285 gramas. Estes tabletes foram produzidos numa máquina hidráulica de produzir tabletes todos a partir de beteladas de cerca de 90,7 kg (200 libras) cada um numa forma semelhante aos dos tabletes cilíndricos mostrados na patente U.S. n° 4.876.003 (Casberg e outros). Estes tabletes foram todos produzidos na prensa hidráulica Hydraton para tablete único de 30 toneladas. A pressão de prensagem para todas as beteladas foi de $1,72 \times 10^7$ - $1,93 \times 10^7$ Pa (2500 a 2800 psig) com um contato térmico de 0,2 segundo.

Tabela 4

Formulação	Ca (OCr) ₂	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Ca (OH) ₂
1	38%	-	1,5%
2	70%	30%	-
3	70%	28,5%	1,5%
4	70%	27%	3%

Cada tablete pesado previamente foi colocado numa cesta em 3 litros d'água. Não houve nenhuma agitação da água por 5 1/4 horas. O tablete foi removido e pesado novamente, depois misturou-se vigorosamente a água por 30 minutos antes de analisar seu conteúdo de Ca. Esperou-se a água assentar e colocaram-se os tabletes de volta em suas cestas até o próximo momento de medição. Os procedimentos de misturação e análise foram repetidos. Os resultados destas medições são mostrados na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5

Forma-l laço	Tempo (h)	Peso (g)	Perda de peso	Temperatura (°C)	% média Ct em solução analisada	g Ct. na solução analisada	Donagem média por capnata (ppm)	Donagem média Ct. na capnata (U/ml)
# 1	0	296,6	0,00	20,0	0,00	0,00		
	5,5	225,11	71,85	20,0	2,45	64,50	1,1	4,9
	27	187,81	108,79	20,0	3,45	100,00	2,3	1,3
	48	154,07	142,62	20,0	4,45	147,00	2,6	0,9
# 2	0	280,52	0,00	20,0	0,00	0,00		
	5,5	260,03	20,49	20,0	0,88	25,50	0,5	2,0
	27	222,71	57,81	20,0	1,48	50,70	0,8	0,4
	48	102,67	177,85	20,0	2,45	61,75	1,1	0,4
# 3	0	288,76	0,00	20,0	0,00	0,00		
	5,5	264,38	24,38	20,0	0,85	25,10	0,2	1,5
	27	229,68	59,08	20,0	1,77	52,20	0,9	0,5
	48	176,08	112,68	20,0	2,48	74,40	1,3	0,4
# 4	0	278,74	0,00	20,0	0,00	0,00		
	5,5	279,00	-0,26	20,0	0,78	22,70	0,7	1,6
	27	249,58	29,16	20,0	1,28	36,70	0,7	0,6
	48	130,63	148,11	20,0	2,40	62,80	1,1	0,5
	72	82,00	216,74	20,0	2,37	71,00	1,2	0,4

Mostra-se abaixo a taxa média de dissolução de cada tablete.

Formulação	Taxa média de dissolução
1	19
2	74
3	49
4	58

Perda de cloro obtível com e sem hidróxido de cálcio

[0038] Colocaram-se cinco tipos de amostras de 20 gramas em recipientes de vidro selados e foram aquecidas ou 10 ou 20 dias numa estufa Fisher Isotemp série 200 Modelo 230G que foi pré-aquecida a 45°C.

Estes cinco tipos de amostras foram tal como segue:

(1) Controle - Grânulos padronizados de hipoclorito de cálcio hidratado [obteníveis comercialmente de Arch Chemicals como grânulos de hipoclorito de cálcio hidratado para limpeza ativa HTH® Poollife®].

(2) Tabletes re-granulados de hipoclorito de cálcio hidratado de variedade de duração não tendo nenhum hidróxido de cálcio incluído nos mesmos. Os tabletes de duração são obtíveis de Arch Chemicals Inc. A re-granulação destes tabletes foi executada manualmente usando-se um almofariz e pistilo.

(3) Tabletes re-granulados de hipoclorito de cálcio hidratado de variedade de duração tendo 1,5% em peso de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) incorporados nos mesmos. Os tabletes de duração são obtíveis de Arch Chemicals Inc. A re-granulação destes tabletes foi executada manualmente usando-se um almofariz e pistilo.

(4) Tabletes re-granulados de hipoclorito de cálcio hidratado que contêm 70% em peso de hipoclorito de cálcio hidratado e 30% em peso de sulfato de magnésio hepta-hidratado. A re-granulação destes tabletes foi executada manualmente usando-se almofariz e pistilo.

(5) Tabletes re-granulados de hipoclorito de cálcio hidratado que continham 70% em peso de hipoclorito de cálcio hidratado, 29% em peso de sulfato de magnésio hepta-hidratado e 1% em peso de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) incorporado nos mesmos. A re-granulação destes tabletes foi executada manualmente usando-se almofariz e pistilo.

[0039] Mediu-se o cloro disponível na amostra antes e depois de cada série. Esta análise de cloro disponível foi executada por titulação com tiosulfato de sódio padronizado até um ponto final de iodeto de amido. Estes testes de estufa de 10 ou 20 dias simulam a perda de cloro disponível em produtos embalados em condições normais de armazenagem de 1 ou 2 anos.

[0040] Mostra-se a quantidade de perda de cloro disponível para série de amostra durante o teste de estufa de 20 dias na Tabela 6.

[0041] Mostra-se a quantidade de perda de cloro disponível para série de amostra durante o teste de estufa de 10 dias na Tabela 7.

Tabela 6

Perda de cloro disponível					
Sumário total para 20 dias em estufa- Simulação de campo de 2 anos					
	SC Ca(OCl) ₂ granular	Tablete/ duração s/Ca(OH) ₂	Tablete/ duração c/1% Ca(OH) ₂	Ca(OCl) ₂ /MgSO ₄ .7H ₂ O sem Ca(OH) ₂	Com 1% de Ca(OH) ₂
Série # 1	8,46	9,99	10,40	24,87	13,96
Série # 2	9,29	10,81	10,11	18,24	9,56
Série # 3	8,14	10,66	9,04	22,48	12,26
Série # 4	6,60			22,27	12,06
Série # 5	9,40			36,37	15,12
Série # 6	10,77			21,88	8,28
Série # 7	7,52			29,19	14,59
Série # 8	8,27			22,87	17,45
Série # 9	9,22			20,64	11,61
Série # 10	9,55			25,24	12,65
Médias	8,77	10,49	9,85	24,40	12,85
Desvio padrão	1,21	0,44	0,72	5,12	2,67

Tabela 7

Perda de cloro disponível					
Sumário total para 10 dias em estufa- Simulação de campo de 2 anos					
	SC Ca(OCl) ₂ granular	Tablete/ duração s/Ca(OH) ₂	Tablete/ duração c/1% Ca(OH) ₂	Ca(OCl) ₂ /MgSO ₄ .7H ₂ O sem Ca(OH) ₂	Com 1% de Ca(OH) ₂
Série # 1	2,95	4,14	4,21	3,52	2,06
Série # 2	3,09	4,50	4,47	3,86	2,57
Série # 3	3,61	4,74	4,10	2,52	2,57
Série # 4	3,37			13,07	2,26
Série # 5	4,97			25,8	3,84
Série # 6	3,95			3,33	2,56
Série # 7	4,01			19,35	3,59
Série # 8	3,24			2,27	3,03
Série # 9	2,79			1,58	1,22
Série # 10	4,00			3,39	4,23
Médias	3,60	4,46	4,26	7,77	2,78
Desvio padrão	0,65	0,30	0,19	8,39	0,89

[0042] Estes resultados indicam que a adição de hidróxido de cálcio ("lime") ao produto de hipoclorito de cálcio/sulfato de magnésio hepta-hidratado misturados da invenção presente aumenta claramente sua estabilidade para cloro disponível, resultando em vida de prateleira mais longa.

[0043] Embora a invenção tenha sido descrita acima com referência a incorporações específicas da mesma, é visível que muitas alterações, modificações e variações podem ser feitas sem sair do conceito inventivo divulgado aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Tablete de oxidante não de classe 5.1, caracterizado pelo fato de consistir essencialmente de uma mistura de hipoclorito de cálcio hidratado com sulfato de magnésio hepta-hidratado, sendo que a mistura contém pelo menos 17% em peso de água baseado no peso total da mistura; contém de 0,1% a 10% de hidróxido de cálcio, com base no peso total do hipoclorito de cálcio hidratado e do sulfato de magnésio hepta-hidratado; e a taxa média de dissolução do tablete ser menor que 150 gramas por dia.

2. Tablete de oxidante não de classe 5.1, caracterizado pelo fato de consistir de uma mistura de hipoclorito de cálcio hidratado com sulfato de magnésio hepta-hidratado, sendo que a mistura contendo pelo menos 17% em peso de água baseado no peso total da mistura; contém de 0,1% a 10% de hidróxido de cálcio, com base no peso total do hipoclorito de cálcio hidratado e do sulfato de magnésio hepta-hidratado; e a taxa média de dissolução do tablete ser menor que 150 gramas por dia.

3. Tablete, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a mistura conter pelo menos 25% em peso de sulfato de magnésio hepta-hidratado e menos que 75% em peso de hipoclorito de cálcio hidratado.

4. Tablete, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a mistura conter de 25% a 40% em peso de sulfato de magnésio hepta-hidratado e de 60% a 75% em peso de hipoclorito de cálcio hidratado.

5. Tablete, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a quantidade de água na mistura ser de 18% a 24% em peso da mistura.

6. Tablete, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de conter de 0,5% a 3% em peso de hidróxido de cálcio, dita percentagem sendo baseada no peso combinado do hipoclorito de cálcio hidratado e do sulfato de magnésio hepta-hidratado.

7. Tablete, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de conter de 1% a 2% em peso de hidróxido de cálcio, dita percentagem sendo baseada no peso combinado do hipoclorito de cálcio hidratado e do sulfato de magnésio hepta-hidratado

8. Tablete, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a taxa média de dissolução ser menor que 100 gramas por dia.

RESUMO

“TABLETE DE OXIDANTE NÃO DE CLASSE 5.1”

Tablete de oxidante não de classe 5.1 consistindo essencialmente de uma mistura de hipoclorito de cálcio hidratado com sulfato de magnésio hepta-hidratado, sendo que a mistura contém pelo menos 17% em peso de água baseado no peso total da mistura; contém de 0,1% a 10% de hidróxido de cálcio baseado no peso total do hipoclorito de cálcio hidratado e do sulfato de magnésio hepta-hidratado, e a taxa média de dissolução do tablete é menor que 150 gramas por dia.