



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105246830 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201480029750. X (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2014. 05. 21 C01C 1/24(2006. 01)
C01B 15/043(2006. 01)
(30) 优先权数据 C01D 7/00(2006. 01)
13197512. 0 2013. 12. 16 EP C01F 5/24(2006. 01)
61/827060 2013. 05. 24 US C01F 5/40(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 C01F 7/02(2006. 01)
2015. 11. 23 C25B 1/28(2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/060405 2014. 05. 21
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/187845 EN 2014. 11. 27
(71) 申请人 索尔维公司
地址 比利时布鲁塞尔
(72) 发明人 约尔格·克莱门斯
尤尔根·H·拉贝
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 周李军 徐厚才

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称
非氧化剂颗粒

(57) 摘要

含有强氧化剂(根据联合国测试与标准手册,第五修订版,第34.4.1小节的标准测试方法被分类为PG I)以及至少一种其他组分的颗粒,这些颗粒中不同于该强氧化剂的一种或多种组分的量和性质是使得这些颗粒根据联合国测试与标准手册,第五修订版,第34.4.1小节的标准测试方法被分类为非氧化剂。用于生产这些颗粒的方法。

1. 含有强氧化剂（根据联合国测试与标准手册，第五修订版，第 34.4.1 小节的标准测试方法被分类为 PG I）以及至少一种其他组分的颗粒，这些颗粒中不同于该强氧化剂的一种或多种组分的量和性质是使得这些颗粒根据联合国测试与标准手册，第五修订版，第 34.4.1 小节的标准测试方法被分类为非氧化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的颗粒，其中该强氧化剂是 CaO_2 。

3. 根据权利要求 2 所述的颗粒，具有按重量计在 6.0% 与 9.0% 之间的有效氧 (AvOx) 含量。

4. 根据权利要求 1 所述的颗粒，其中该强氧化剂是过硫酸铵。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的颗粒，其中该一种或多种其他组分在高于常温但低于 350°C 的温度下释放水和 / 或气体。

6. 根据权利要求 5 所述的颗粒，其中该一种或多种其他组分选自分子筛，优选沸石类型的，氢氧化铝或氢氧化镁和碱式碳酸镁水合物。

7. 根据权利要求 6 所述的颗粒，其中这些颗粒中不同于 CaO_2 的一种或多种组分选自类型 3A、4A、5A、10X 和 13X、优选 13X 的沸石。

8. 根据权利要求 7 所述的颗粒，其中该一种或多种其他组分是氢氧化铝。

9. 根据权利要求 4 或 5 所述的颗粒，其中该其他组分是碳酸氢钠。

10. 一种用于制备根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的颗粒的方法，根据该方法使可商购等级的该强氧化剂与该至少一种其他组分混合。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中该其他组分是碳酸氢钠或硫酸镁七水合物。

12. 一种用于制备根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的颗粒的方法，其中该强氧化剂是 CaO_2 并且其中在其制造过程中将至少一种其他组分引入至这些 CaO_2 颗粒中。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中通过以下方式制造该 CaO_2 ，将过氧化氢 (H_2O_2) 添加至熟石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中的浆料) 中以便形成 CaO_2 晶体，然后干燥这些 CaO_2 晶体，并且其中在与该 H_2O_2 反应之前、在所述反应之后并且就在干燥之前、或者在干燥之后在包装这些颗粒之前，优选地在所述反应之后并且就在干燥之前将该一种或多种其他组分引入至该熟石灰中。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中该至少一种其他组分是菱镁矿或氢氧化铝。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中该至少一种其他组分是氢氧化铝。

非氧化剂颗粒

[0001] 本申请要求于 2013 年 5 月 24 日提交的美国临时申请号 61/827060 以及 2013 年 12 月 16 日提交的欧洲申请号 13197512.0 的优先权,出于所有目的将这些申请中的每一个的全部内容通过引用结合在此。

[0002] 本发明总体上涉及颗粒,这些颗粒根据联合国关于危险品运输的测试与标准手册,第五修订版,第 34.4.1 小节的用于氧化固体的标准测试方法 (the standard test method for oxidizing solids of the UN Manual on Tests and Criteria for the Transport of Dangerous Goods,5th revised Edition,sub-section 34.4.1) 被分类为非氧化剂。

[0003] 过氧化钙 (CaO_2) 其强氧化特性是众所周知的因此换句话说用于面团调理、土壤修复或改良、水处理、种子包衣以及牙膏或其他化妆品配制品中。

[0004] 然而,在这些应用的许多中,同样可以使用过氧化镁 (MgO_2) 并且其商业配制品提供了不被分类为运输危险品的优点,而 CaO_2 的商业配制品情况不是这样,根据上述的联合国手册的测试方法这些 CaO_2 的商业配制品总体上被分类为强氧化剂 (类别 5- 氧化性物质 / 区 5.1, PG I (根据 REACH)) 并且必须相应地贴上标签并且处理。另一方面,商品级的 CaO_2 总体上比它们的 MgO_2 等同物 (就氧化能力而言) 更便宜,换句话说因为它们的原料以及还有它们的制造方法更便宜。

[0005] 以本申请人名义的专利申请 WO 2008/080905 披露了如何解决氧化剂相关的危险问题,但是对于除 CaO_2 之外的另一种化学品,即:对于过碳酸钠 (PCS),其不是强氧化剂而是中等氧化剂 (根据以上联合国测试方法被分类为 PGII) 或弱氧化剂 (被分类为 PGIII)。这篇文献中列出的解决方案是用给定的添加剂 (其中有碳酸钠和碳酸氢钠) 混合 / 处理 (共混或共造粒) 颗粒。如将在稍后示出的,仅被转置到 CaO_2 或者任何其他强氧化剂例如像过硫酸铵的情况的这种解决方案没有解决该问题。事实上,通过任何组分的 CaO_2 、过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 或类似物的任何简单稀释不解决该问题,由于其与 PCS 的氧化潜能相比的强的氧化潜能。虽然使用碳酸氢钠似乎的确解决了该问题,但不得不共混或共造粒该添加剂的事实意味着附加的加工步骤,这是耗时并且耗钱的。

[0006] 本发明的一个目的是提供新的 CaO_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或任何其他可比较的强氧化颗粒,对比总体上与此类已知的氧化产品相关联的那些,这些强氧化颗粒呈现出减少的包装、处理、储存、和 / 或运输限制,即不再被分类为氧化剂这样不再落入区 5.1。本发明的另一个目的是提供新的 CaO_2 颗粒,这些 CaO_2 颗粒此外具有以简单并且经济的方式制造的优点。

[0007] 因此,在第一方面中,本发明涉及含有强氧化剂 (根据联合国测试与标准手册,第五修订版,第 34.4.1 小节的标准测试方法 (according to the standard test method of the UN Manual of Tests and Criteria,5th revised Edition,sub-section 34.4.1) 被分类为 PG I,例如像 CaO_2 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 以及至少一种其他组分的颗粒,这些颗粒中不同于该强氧化剂的一种或多种组分的量和性质是使得这些颗粒根据联合国测试与标准手册,第五修订版,第 34.4.1 小节的标准测试方法被分类为非氧化剂。

[0008] 更具体地,在第一方面中,本发明涉及含有 CaO_2 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (或类似的强氧化剂)

和至少一种其他组分的颗粒,这些颗粒中一种或多种这种组分的量和性质是使得当该强氧化剂分解时,所述组分以适合于改变燃烧速率和 / 或至少部分吸收该强氧化剂的分解热的量产生水和 / 或气体,使得这些颗粒根据联合国测试与标准手册第 34.4.1 小节的标准测试方法被分类为非氧化剂。

[0009] 换言之:本发明涉及含有 CaO_2 或类似的强氧化剂和至少一种其他组分的颗粒,该至少一种其他组分的量和性质是使得当该强氧化剂的分解通过相关的氧释放促进任何燃烧时,优选地以适合于至少部分地抑制该燃烧进展或换言之影响燃烧速率的量由该一种或多种其他组分产生水和 / 或气体像 CO_2 (其以窒息性的方式充当燃烧速率改性剂) 使得这些颗粒根据联合国测试与标准手册第 34.4.1 小节的标准测试方法被分类为非氧化剂。

[0010] 在上文中,通过“产生”意思是不同于该强氧化剂的一种或多种组分实际上在当该强氧化剂分解时之前或与其同时释放水 / 气体。优选地,一种或多种这些组分具有低于或等于 CaO_2 (或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或可比较的) 的热分解温度的热分解温度 (即它们的热分解开始的温度)。

[0011] 在本发明的框架中,术语“颗粒”意思是指定由游离颗粒制成的粉末或粒料或多层片剂 (等),优选地具有低水分含量 (典型地低于 1%)。

[0012] 在本发明的框架内,尽管从危险品的观点来看这些颗粒被分类为非氧化剂,然而它们具有氧化特性以及换句话说有效氧 (AvOx) 含量,该有效氧含量优选地是按重量计至少 1%、更优选按重量计至少 4.0% 并且甚至更优选地按重量计至少 6.0%,根据它们的预期用途所要求或希望的。然而总体上,此 AvOx 含量是低于按重量计 11.0%、甚至低于按重量计 10.0%、并且更优选地低于按重量计 9.0%、或甚至低于 8.0%。此 AvOx 含量可以通过控制这些颗粒的组成,即该强氧化剂和该一种或多种其他组分的对应量来适配,但其最大值取决于该强氧化剂和该一种或多种其他组分的性质:参见以下。有效氧的含量是通过用溶解于硫酸之后的高锰酸钾进行滴定而测量的 (参见 ISO 标准 1917-1982)。总体上,并且按重量计在 6.0% 与 9.0% 之间的 AvOx 含量用商品级 CaO_2 获得。

[0013] 根据本发明,这些颗粒的一种或多种其他组分的量和性质是使得它们能够以适合于影响燃烧速度 (和 / 或至少部分地吸收该强氧化剂的分解热,尽管这种效应总体上效率更低) 的量和温度范围产生水和 / 或气体。根据本发明,这意味着在上述联合国 0.1 测试过程中产生的水和 / 或气体的量足以使根据所述测试的燃烧时间在给出的参考值即 120 秒以上。在那方面,在此用于分类固体氧化剂的参考数据与苏威 (SOLVAY) 负责的危险实验室的测试结果有关并且可能不同于其他联合国 0.1 测试结果 (以绝对值方式比较)。根据苏威的结果,对于弱氧化剂 (被分类为 5.1PGIII),该燃烧时间换句话说包括在 120 与 50 秒之间,对于中等氧化剂 (被分类为 5.1PGII),它是在 50 与 10 秒之间,并且对于强氧化剂它是小于 10 秒 (被分类为 5.1PGI)。另一方面,具有大于 120 秒的燃烧时间的颗粒被分类为非氧化剂。

[0014] 在优选的实施例中,该强氧化剂是 CaO_2 。 CaO_2 (即:在商品名 IXP[®] 75C 下从苏威化学品公司 (Solvay Chemicals) 可获得的商品级的,并且其包含按重量计平均 75% 的 CaO_2 的 TG (热重量) 分析换句话说已经示出了这种产品在 200°C 与 350°C 之间在正常大气条件下在开放系统中释放氧气 (其是燃烧增强剂)。在提及的 IXP[®] 商品名中的数字反映工业生产的 IXP[®] 等级的平均含量,例如 IXP[®] 75C 或 IXP[®] 30C 表示包含按质量计平

均 75% 或 30% 的过氧化钙的 IXPEN 等级。

[0015] 现在已经发现这个范围是理想的范围,在该范围内或低于该范围“一种或多种稀释剂”(不同于 CaO_2 的一种或多种组分)会释放水和 / 或气体。更具体地,已经发现在高于环境(例如,高于 50°C 或甚至高于 60°C)但低于 350°C 的温度下释放水和 / 或气体的物质给出了良好的结果。

[0016] 此类物质的实例是分子筛,优选沸石类型的(水合的铝硅酸盐),氢氧化铝或氢氧化镁和碱式碳酸镁水合物。在沸石之中,可以使用类型 A、X、Y、L,更确切地说类型 3A、4A、5A、10X 和 13X 或任何可比较等级的那些像丝光沸石。在本发明的测试的框架内类型 13X 的沸石作为举例给出了良好的结果。氢氧化铝以及碱式碳酸镁一水合物是特别有效的。氢氧化铝是特别优选的。

[0017] 此类物质的其他实例是金属像 Na、K、Ca、Mg 和 Al 的盐的水合物;以及碳酸氢盐像碳酸氢钠。

[0018] 后者具有廉价并且在低于 200°C 下分解时释放水和 CO_2 两者的优点,使得它在降低 CaO_2 的分解速度上是非常有效的。它还是 pH 缓冲剂并且此外它是环境友好的。

[0019] 出于相同的原因,碳酸氢钠的使用对于使过硫酸铵为非氧化剂也是有利的。

[0020] 存在若干种用于制造根据本发明的颗粒的方法。

[0021] 在第一实施例中,使可商购等级的 CaO_2 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (或类似的强氧化剂) 与该至少一种其他组分混合。具体地,可以使用上述商品级 IXPEN[®] 75C 并且例如使其与至少 40% 的稀释剂(以基于这些颗粒的总重量的重量计),优选地与以重量计至少 50% 的稀释剂、或甚至与最高达 60% 的稀释剂(取决于其性质)混合。

[0022] 在这个实施例中,碳酸氢钠是优选的。以 50% 的量(以基于这些颗粒的总重量的重量计)与商品级 IXPEN[®] 75C 混合,碳酸氢钠换句话说允许达到大于 180 秒的联合国 0.1 测试燃烧时间。用过硫酸铵可以获得类似的结果。

[0023] 在这个实施例中金属盐水合物并且更具体地 Mg 硫酸盐七水合物也给出了良好的结果。像碳酸氢钠,以 50% 的量(以基于这些颗粒的总重量的重量计)与商品级 IXPEN[®] 75C 混合,这种物质也允许达到大于 180 秒的联合国 0.1 测试燃烧时间。允许达到相同结果的另一种金属盐水合物是柠檬酸三钠五水合物。

[0024] 因为商业 CaO_2 很少是纯的而是包括其他组分(其同样可以是稀释剂或惰性物质(至少在所要求的温度范围内不释放水),例如像 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或其他无机钙化合物),具有这些稀释比的这些颗粒的 CaO_2 浓度总体上对应地低于 60%、50%、和 40%。它总体上是以重量计不超过 45% (基于这些颗粒的总重量)、优选地以重量计不超过 40% 并且甚至更优选以重量计不超过 37.5%。有时,它甚至可能低于以重量计 30%。

[0025] 这些浓度分别对应于 9.9%、8.8%、8.3%、和 6.6% 的 CaO_2 颗粒的理论 AvOx 值(根据以下公式计算的: $0.22 * \text{以 } w\% \text{ 计的浓度}$,其中 0.22 对应于 O_2 的分子量(16)除以 CaO_2 的分子量(72))。事实上,为了保持在类别为 5.1 物质下,这些 CaO_2 颗粒的有效氧(AvOx)的最大含量在某种程度上取决于该一种或多种添加剂的性质,如将在以下实例中示出的。

[0026] 在第二实施例中,该强氧化剂是 CaO_2 并且在其制造过程中可以将稀释剂引入至这些 CaO_2 颗粒中。总体上,通过以下方式制造 CaO_2 ,将过氧化氢(H_2O_2)添加至熟石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中的浆料)中以便形成 CaO_2 晶体,然后将这些 CaO_2 晶体干燥并且最后包装。因此,根

据那个实施例,在与该 H_2O_2 反应之前、在所述反应之后并且就在干燥之前、或者在干燥之后在包装这些颗粒之前可以将该一种或多种稀释剂引入至该熟石灰中。优选地,在所述反应之后并且就在干燥之前引入该稀释剂。这个实施例允许简单且经济的制造路线但要求该稀释剂在所述干燥过程中不释放(至少所有或太多)其水或气体。

[0027] 在这个实施例中,菱镁矿和氢氧化铝并且更具体地氢氧化铝给出了良好的结果。换句话说已经发现氢氧化铝不会改变该 CaO_2 的结晶行为,这用其他组分可能发生,例如,如果有待干燥的浆料在已经含有该稀释剂时在所述干燥之前储存。

[0028] 本发明还涉及以上描述的过氧化钙或过硫酸铵(或类似的强氧化剂)颗粒的用途:

- [0029] • 在环境应用中,即加速污染土壤的自然衰减;
- [0030] • 用于处理油脂分离器即帮助减少基于硫化物的气味;
- [0031] • 用于使人工或天然湖泊以及废水和污水的下部充氧;
- [0032] • 在油领域应用中,即作为聚合物碎裂剂(breaker);
- [0033] • 在农业、园艺、以及林业应用中用于土壤改良;
- [0034] • 在烘焙工业中,即作为面团调理剂的组分;
- [0035] • 在个人以及口腔护理应用中;
- [0036] • 在护发应用中,即作为漂白组合物的成分;
- [0037] • 作为一些密封剂组合物中的固化剂,即单组分多硫化物基无水密封剂;
- [0038] • 在冶金中,即作为铝热过程中的氧源。

[0039] 具体地对于环境应用,本发明涉及用于处理或清洁污染的物质如土壤和/或水的方法,该方法包括利用以上描述的过氧化钙颗粒。有待处理或清洁的污染的物质可以是地下的或者在表面上。以上描述的过氧化钙颗粒总体上用于加速污染的物质自然衰减。

[0040] 该物质总体上被有机污染物(如烃和/或卤代化合物,特别是卤化烃)污染。例如,可以有效地通过此种方法进行处理土壤污染物包括石油化学产品、氯化的有机物、杀虫剂、能量(energetics)、高氯酸盐等。

[0041] 用于清洁或处理污染的方法可以包括在以上描述的过氧化钙颗粒的存在下该污染的物质中的至少一种污染物的化学氧化或辅助的生物除污或二者,以便从该物质中去除此类污染物的至少一部分。

[0042] 术语“辅助的生物除污”旨在表示增强好氧微生物的生长(通过供应它们氧),由此允许它们更快繁殖,导致该一种或多种污染物的增加的降解速率。

[0043] 用于化学氧化和/或辅助生物除污该污染的方法总体上包括使该污染的物质与至少以上描述的过氧化钙颗粒接触。

[0044] 接触可以以任何方式实现,例如通过以本领域中已知的任何方式将这些固体颗粒或浆料(悬浮于液体中的颗粒)引入至有待处理的污染的物质中或之上。

[0045] 该 CaO_2 过氧化物化合物优选作为浆料添加。用于 CaO_2 过氧化物颗粒的优选的浓度是例如在按重量计约 20%与按重量计约 35%之间。该浆料可以是更稀释的(小于按重量计 20%的颗粒),如果被处理的固体污染的物质是非常多孔的。

[0046] 可替代地,可以将该过氧化物化合物作为固体颗粒添加。它们可以作为与土壤混合的固体用于土壤修复应用中。

[0047] 化学氧化反应将进行,作为由以上描述的过氧化钙颗粒的 H_2O_2 缓慢释放的结果。对于长期的辅助生物除污,过氧化钙也可以产生氧气。

[0048] 关于处理,应用于被处理的污染的物质中的过氧化物化合物的量不受限制,并且可以范围从例如从 0.0001 至 10,000 的比例(以磅(lbs)计的以上描述的过氧化钙颗粒/立方英尺的被处理的物质)。对于此比例总体上有用的范围是从 0.01 至 1.5,例如从 0.2 至 1。投料的优选范围是最高达 2,000mg/L。

[0049] 在根据本发明的实施例中,使用的方法进一步包括使用至少一种金属螯合物,尤其过渡金属螯合物,如 Fe 螯合物,或者原样,或者以金属盐(例如,亚铁盐或铁盐)以及单独的配体的形式(以下它们都被称为“金属螯合物”)。该金属螯合物可以或者与 CaO_2 过氧化物颗粒或浆料一起添加,或者可以进行单独注入或添加至被处理的物质中,由此在添加该金属螯合物之前、过程中、或之后添加这些颗粒或 CaO_2 过氧化物的浆料或浆料。

[0050] 可替代地,可以将该螯合剂添加至被处理的物质(例如,土壤)中以便与在土地中的金属如 Fe 螯合。还可以将缓冲剂或者添加至过氧化物颗粒或浆料中,或与该金属螯合物一起添加以便调节 pH,优选至 7-9。除了 Fe 之外的优选的过渡金属包括 Mn 和 Cu,并且特别是能够从 H_2O_2 中产生 OH 基团的那些。

[0051] 以上描述的过氧化钙颗粒和金属螯合物的相对量是不受限制的。金属螯合物与 CaO_2 过氧化物的摩尔比总体上是从 0.01 至 10 的金属螯合物/过氧化物。此比例优选是小于 1 和/或大于 0.05、或甚至大于 0.1、或甚至大于 0.2、或甚至大于 0.3 等。

[0052] 任选地,在根据本发明的一些实施例,使用的方法进一步包括将被视为微生物营养物的产品或者单独地或与其他产品结合添加至过氧化物颗粒或浆料中。视情况而定,可以将这些任选产品的一些以它们干燥的形式注入或混合。在此可以使用在 US 5,741,427 和 US 6,319,328 中描述的金属螯合物。优选的金属是 Fe。优选的螯合剂(配体)包括 EDTA、柠檬酸、次氨基三乙酸、EDTA 类型酸、二亚乙基三胺五乙酸、羟基乙二胺三乙酸、甲基甘氨酸二乙酸、膦酸盐、以及巴斯夫公司(BASF)的 **TRILON**® 螯合剂,它们都通过引用结合在此。

[0053] 现在将通过以下实例和对比实例(Counter-example)说明本发明,这些实例和对比实例的目的仅仅是详述本发明的一些特定的方面并且不将其范围限制于此。

[0054] 以下表 1 至 4 示出了施用到一些商品级的 **IXPER**® 过氧化物的上述燃烧测试联合国 0.1 的结果,这些 **IXPER**® 过氧化物最终以固体与纤维素的 4:1 比例用另一种组分(如果并且如所指出的)稀释以便证明它的天然氧化能力。

[0055] 除样品 **IXPER**® 70CG(对于颗粒具有 G)之外,在进行该测试之前使所有稀释剂处于小于 500 μm 的精细粉末。**IXPER**® 70CG 没有示出低于 500 μm 的细料/粒径并且如递送的进行测试。

[0056] 在固体氧化剂与提及的添加剂的共混程序的情况下,后者被机械研磨到固体氧化剂的粒径谱的类似范围以便使在处理、储存或运输过程中的分离风险最小化。然后在 **RHÖNRAD** 混合器内彻底地混合所有的成分。

[0057] 表 1

[0058]

IXPER®原料	$t_{0.1}$ [s]:	类别
IXPER75C (03.06.10) - $w(\text{CaO}_2) = 75.9\%$	10	5.1, I
IXPER60C (03.07.08) - $w(\text{CaO}_2) = 61.4\%$	48	5.1, II
IXPER70CG (16.07.2010) - $w(\text{CaO}_2) = 72.0\%$	20	5.1, II
IXPER35M (16.07.2010) - $w(\text{MgO}_2) = 38.7\%$	178	不是 5.1

[0059]

时间基 准 (KBrO_3)	结果
------------------------------	----

[0060]

$t_{0.1}$ [s]:	
120	5.1, PGIII
50	5.1, PGII
10	5.1, PGI

[0061] 表 2

[0062]

IXPER 60®C + 碳酸钙	$t_{0.1}$ [s]:	类别
IXPER60C + CaCO_3 - $w(\text{CaO}_2) = 20.2\%$ - 13.07.2010	81	5.1, III
IXPER60C + CaCO_3 - $w(\text{CaO}_2) = 30.1\%$ - 13.07.2010	46	5.1, II
IXPER60C + CaCO_3 - $w(\text{CaO}_2) = 40.5\%$ - 13.07.2010	16	5.1, II

[0063] 表 3

[0064]

IXPER75®C + 氢氧化钙	$t_{0.1}$ [s]:	类别
75C 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (08.06.2010) - $w(\text{CaO}_2) = 20.1\%$	96	5.1, III
75C 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (08.06.2010) - $w(\text{CaO}_2) = 30.4\%$	57	5.1, III
75C 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (08.06.2010) - $w(\text{CaO}_2) = 40.4\%$	22	5.1, II
75C 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (08.06.2010) - $w(\text{CaO}_2) = 50.0\%$	14	5.1, II

[0065]

表 4

物质:	氧化物	W (75C) [%]	W (CaO ₂) [%]	t ₀₁ [s]	类别 IDG	W (75C) [%]	W (CaO ₂) [%]	t ₀₁ [s]	类别 IDG	W (75C) [%]	W (CaO ₂) [%]	t ₀₁ [s]	类别 IDG
样品:	氢氧化钙	24	18	129	不是 5.1								
供应商:	工业纯												
物质:	未知的												
样品:	粉石 IXX 粉末	40	30	>180	不是 5.1	50	37.5	144	不是 5.1	55	41.3	86	5.1, PGIII
供应商:	11-09071 南方化学公司 (Sub-Chemie)												
物质:	氢氧化钙												
样品:	Lot: STB04230 高格玛-奥德里奇公司 (SIGMA - ALDRICH)	40	29.6	139	不是 5.1	50	37.5	139	不是 5.1	60	45	69	5.1, PGIII
供应商:	碱式硫酸铁-水合物												
物质:	Lot: 87197MI 奥德里奇公司 (ALDRICH)	50	37.5	>180	不是 5.1	60	45	120	不是 5.1	由于边界情况, 没有进一步测试			
样品:	氢氧化钙	50	37.5	>180	不是 5.1	60	45	163	不是 5.1	70	52.5	64	5.1, PGIII
供应商:	K40978091.020 奥克公司 (MERCCK)												

如在 100923 ICS 0 中报道的变体物确认

[0066] 如从这些表中可以看出:

[0067] IXP[®]35M 不被分类为危险的 (类别 5- 氧化性物质 / 区 5.1), 然而等级 IXP[®]60C、75C、和 75CG 是危险的 (参见表 1);

[0068] - 甚至以相当大的量使用的 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ (实际上, 表 2 的第一实例对应于以重量计约 65% 的 CaCO₃ 并且表 3 的第一实例对应于以重量计约 75% 的 Ca(OH)₂) 根据本发明

作为稀释剂不是有效的,然而 $Mg(OH)_2$ 似乎在 74% 的量下是有效的(参见表 2、3、以及 4);
 [0069] - 碱式碳酸镁一水合物(菱镁矿)和氢氧化铝在以重量计 40% 下已经是有效的稀释剂(对于以重量计 60% 的 IXP^{ER}® 75C, 其对应于以重量计 45% 的 CaO_2), 而沸石 13X 粉末和氢氧化镁需要以重量计至少 50% 的量存在(参见表 4)。

[0070] 对于在表 4 中测试的所有稀释剂, 在环境温度与 900°C (作为最大值) 之间进行 TG 分析以便检测它们释放气体(由于热分解主要是蒸汽或二氧化碳)的温度。这些结果示于以下表 5 中。

[0071] 此 TG 测试的条件是以下: 70 μ l 的带有盖的氧化铝坩埚; ~ 30mg 的样品; 干空气; 通过烘箱的空气流: 20ml/min; 加热速率: 3 至 5K/min; 温度范围: 25°C 至最大 900°C。

[0072] 表 5

[0073]

稀释剂	分解公式	水/气体释放的温度范围[° C]
沸石 13X 粉末	$Na_2O \times Al_2O_3 \times 2.5 SiO_2 \times n H_2O$	20 - 400
$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$	350 - 500
$Al(OH)_3$	$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$	200 - 650
$Mg(OH)_2$	$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$	200 - 650

[0074]

菱镁矿 (碱性 $MgCO_3$)	$Mg(OH)_2 \times Mg(CO_3) \times 2H_2O \rightarrow 2MgO + 3H_2O + CO_2$	150 - 600
IXPER75C	$CaO_2 \rightarrow CaO + \frac{1}{2}O_2$	250 - 350
	$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$	350 - 450
	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	550 - 750

[0075] 此表 5 示出了 $Ca(OH)_2$ (其是差的稀释剂) 具有大于 350°C 的分解开始(同时大致在 250°C 与 350°C 之间 CaO_2 释放氧气), 而表 4 的其他稀释剂(其是良好的稀释剂) 具有在它们的分解温度范围与 CaO_2 的分解温度范围之间的重叠。

[0076] 附加的试验通过共混 (I) 和在其制造过程中并且在其干燥之前在 CaO_2 中引入 (II) 碳酸氢钠、菱镁矿、氢氧化铝和泻利盐(具有式 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 的含水硫酸镁矿物) 两者实现。

[0077] 该共混 (I) 如以上描述的进行。至于在 CaO_2 制造过程中的引入, 事实上如下进行模拟:

[0078] 通常, 如以上描述的, 通过以下方式制造 CaO_2 , 将过氧化氢 (H_2O_2) 添加至熟石灰 ($Ca(OH)_2$ 在水中的浆料) 中以便形成在水中悬浮的 CaO_2 晶体, 然后干燥这些 CaO_2 晶体。在此, 使用 IXP^{ER}® 75C 在水中的悬浮液, 将上述稀释剂添加至该悬浮液中并且最后, 在喷雾干燥器中在 110°C 的平均温度下干燥这些混合物。

[0079] 这些结果示于以下表 6 中, 根据这些结果似乎是当在 CaO_2 制造过程中添加时如同当与其共混时, 菱镁矿和氢氧化铝导致具有可比较行为的产品并且因此适合于在反应之后并且在干燥之前引入, 而碳酸氢钠和泻利盐不是。

[0080] 表 6

[0081]

75C : 稀释剂比例	40 : 60	50 : 50	60 : 40	70 : 30
共混物	30C	38C	45C	53C
BICAR	不是 5.1	不是 5.1	5.1 III	未检出 (n. d.)
菱镁矿	不是 5.1	不是 5.1	5.1 III	未检出
AL(OH) ₃	不是 5.1	不是 5.1	不是 5.1	5.1, III
泻利盐	不是 5.1	不是 5.1	5.1, III	未检出

[0082]

75C: 稀释剂比例	40 : 60	50 : 50	60 : 40
喷雾干燥器 (菲克斯 (FEX))	30C	37C	45C
BICAR	分解 (在悬浮液中瞬时气体析出)		
菱镁矿	不是 5.1	不是 5.1	5.1 III
AL(OH) ₃	不是 5.1	不是 5.1	5.1 III
泻利盐	5.1, III	未检出	未检出

[0083] 最后,为了检验 CaO₂与该稀释剂的悬浮液的稳定性,使用纯 IXPEN 和具有 1 : 1 比例的 IXPEN :添加剂共混物如下进行附加的试验 :

[0084] a) IXPEN 基准 :按质量计在 75% CaO₂下的 IXPEN75C

[0085] b) 菱镁矿与 IXPEN 糊状物 :w(CaO₂) ~ 40% CaO₂(按质量计)

[0086] c) Al(OH)₃与 IXPEN 糊状物 :w(CaO₂) ~ 39% CaO₂(按质量计)

[0087] 表 7 中的这些结果示出 Al(OH)₃似乎比菱镁矿导致更稳定的分散体。

[0088] 表 7

[0089]

剩余时间 [h]	CaO ₂ [%]	CaO ₂ [%]	CaO ₂ [%]
	IXPEN 基准浆料	IXPEN 菱镁矿浆料	IXPEN Al(OH) ₃ 浆料
0	75	40	39
4	75	21	38
6	73	20	37

[0090] 还在与以上解释相同的条件中制造共混物,但是使用 APS(过硫酸铵)代替 CaO₂。所获得的结果示于以下表 8 中。

[0091] 表 8

[0092]

样品/共混物	混合比例	t _{0.1} [s]	结果
纯 APS	100 : 0	11	5.1, I
纯 APS + Al(OH) ₃	60 : 40	18	5.1, II
纯 APS + Al(OH) ₃	50 : 50	40	5.1, III
纯 APS + Al(OH) ₃	40 : 60	81	5.1, III
纯 APS + Al(OH) ₃	30 : 70	>180	不是 5.1
纯 APS + 碱式碳酸镁一水合物	60 : 40	73	5.1, III
纯 APS + 碱式碳酸镁一水合物	50 : 50	>180	不是 5.1
纯 APS + 氢氧化镁	70 : 30	41	5.1, II
纯 APS + 氢氧化镁	50 : 50	100	5.1, III
纯 APS + 氢氧化镁	40 : 60	>180	不是 5.1
纯 APS + 氢氧化镁	30 : 70	>180	不是 5.1
纯 APS + 碳酸氢钠	40 : 60	>180	不是 5.1
纯 APS + 碳酸氢钠	50 : 50	>180	不是 5.1
纯 APS + 碳酸氢钠	60 : 40	160	不是 5.1

[0093] 如从表 8 中可以看出,碳酸氢钠在制造 APS 非氧化剂中是尤其有效的。

[0094] 若任何通过引用结合在此的专利、专利申请以及公开物的披露内容与本申请的描述相冲突的程度到了可能导致术语不清楚,则本说明应该优先。