

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0620502-0 A2**

(22) Data de Depósito: 29/11/2006
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)



(51) *Int.Cl.:*
C11D 3/00

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

(30) **Prioridade Unionista:** 21/11/2006 US 11/602,816, 01/12/2005 US 60/741,503, 01/12/2005 US 60/741,503, 21/11/2006 US 11/602,816

(73) **Titular(es):** Arch Chemicals, Inc

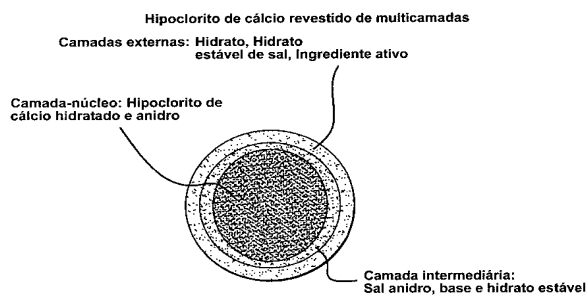
(72) **Inventor(es):** Deqing Lei, Ellen M. Meyer, George Polson, James D. Kilby, Sonia Oberson

(74) **Procurador(es):** Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006045645 de 29/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/064681de 07/06/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA. A presente invenção refere-se a uma composição de tratamento de água compreendendo: hipoclorito de cálcio revestido com um revestimento compreendendo pelo menos um sal anidro ou hidratado. A presente invenção refere-se também a uma composição de tratamento de água, compreendendo: (a) uma camada-núcleo interna compreendendo hipoclorito de cálcio; (b) uma ou mais camadas intermediárias de sais selecionados posicionadas sobre a camada-núcleo interna, (c) uma ou mais camadas externas de sais selecionados posicionadas sobre as ditas camadas intermediárias.



"COMPOSIÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA"

Histórico da invenção

Campo da invenção

Esta invenção refere-se às composições de hipoclorito de cálcio revestido tendo baixa reatividade no manuseio, armazenamento e transporte. Mais especificamente, esta invenção refere-se a uma composição de hipoclorito de cálcio revestido com um ou mais sais anidros ou hidratados. Esta invenção refere-se também a uma composição de hipoclorito de cálcio revestido adicionalmente com pelo menos um ingrediente ativo de tratamento de água tal como um clarificador, um inibidor de crosta, dispersante, amolecedor de água, inibidor de corrosão, algicida, fungicida, floculante, aglomerante ou misturas dos mesmos.

Breve descrição da técnica

O hipoclorito de cálcio hidratado é classificado como um oxidante de classe 5.1, como "carga perigosa" para propósitos de transporte e armazenamento. Como um oxidante forte, o hipoclorito de cálcio causa um violento aumento na intensidade de combustão e na taxa de combustão de materiais combustíveis. Conseqüentemente, a queima de materiais combustíveis na presença de hipoclorito de cálcio hidratado pode ser muito vigorosa. Muitos esforços têm sido feitos para fabricar produtos contendo hipoclorito de cálcio hidratado que não sejam classificados como "oxidante classe 5.1", medido por um padrão reconhecido internacionalmente, isto é, o protocolo das Nações Unidas: Transporte de Carga Perigosa: Manual de Testes e Critérios, Seção 34; Procedimentos de Classificação, Métodos de Teste, e Critérios relativos a Substâncias Oxidantes de Classe 5.1.

Outro sistema para classificar os oxidantes é dado pela National Fire Protection Association (Associação Nacional de Proteção a Incêndios) (NFPA). Na NFPA 430, Código para o Armazenamento de Oxidantes Sólidos e Líquidos (Edição

de 2004), define-se oxidante como qualquer material que produz rapidamente oxigênio ou qualquer outro gás oxidante, ou que reage rapidamente para promover ou iniciar a combustão de materiais combustíveis e que pode sofrer uma vigorosa decomposição auto-sustentada devido à contaminação ou exposição ao calor. Os oxidantes ainda se decompõem à medida que eles aumentam a taxa de combustão de materiais combustíveis como se segue:

Classe 1: Um oxidante que não aumenta moderadamente a taxa de combustão de materiais combustíveis com os quais entra em contato.

Classe 2: Um oxidante que provoca aumento moderado na taxa de combustão de materiais combustíveis com os quais entra em contato.

Classe 3: Um oxidante que provoca um forte aumento na taxa de combustão de materiais combustíveis com os quais entra em contato.

Classe 4: Um oxidante que pode sofrer uma reação explosiva devido à contaminação ou exposição a choque térmico ou físico e que provoca um forte aumento na taxa de combustão de materiais combustíveis com os quais entra em contato.

De acordo com o sistema de classificação de oxidantes da NFPA, o hipoclorito de cálcio é um oxidante de Classe 3.

Recentemente, a patente U.S. nº 6.638.446 descreve uma composição de hipoclorito de cálcio não de classe 5.1 consistindo de uma mistura de hipoclorito de cálcio hidratado e sulfato de magnésio heptaidratado. Nesta invenção, a mistura compreendendo 70 partes de hipoclorito de cálcio a 68% e 30 partes de sulfato de magnésio heptaidratado por peso total da mistura, a mistura contendo pelo menos 17% de água total, e 47% de cloro disponível, é classificada comercialmente como um oxidante não de Classe 5.1. Semelhantemente, EP 1464617 A2 divulga um tablete de oxidante não de Classe 5.1 tendo a composição semelhante à da mistura de hipoclorito de cálcio hidratado e sulfato de magnésio heptaidratado

descrita na patente U.S. nº 6.638.446. Embora estas patentes discutam a reatividade reduzida das misturas, nem a patente U.S. nº 6.638.446 nem EP 1464617 A2 descrevem uma composição de hipoclorito de cálcio
5 revestido.

A abordagem para revestir ou encapsular hipoclorito de cálcio hidratado ativo com um material inerte solúvel em água é bem conhecida para o propósito de impedir o contato de hipoclorito de cálcio e um material inflamável
10 e assim reduzir sua reatividade e inflamabilidade. Várias patentes descrevem os processos e as composições revestidas ou encapsuladas de hipoclorito de cálcio hidratado com uma variedade de materiais de revestimento para baixa reatividade. Entretanto, as caracterizações
15 químicas e físicas destas composições tais como estabilidade de prateleira, reatividade, inflamabilidade, e classificação como oxidante de Classe 5.1 não são bem conhecidas.

Por exemplo, a composição divulgada na patente U.S. nº 3.953.354 descreve uma composição de hipoclorito de cálcio encapsulado compreendendo um núcleo de hipoclorito de cálcio hidratado encapsulado com um material de revestimento consistindo de cerca de 5 a cerca de 60% de mistura de hipoclorito de cálcio diidratado e cerca de
20 0,1 a cerca de 15% de um sal inorgânico inerte solúvel em água tais como NaCl e CaCl₂ por peso do grânulo. O produto granular encapsulado foi reivindicado por resistir à pulverização e aglutinação, e melhorar a retenção de seu cloro disponível no armazenamento. O
25 teste de armazenamento executado a 100°C por 2 horas não indicou estabilidade de armazenamento verdadeira devido à temperatura extremamente elevada e estrutura de tempo muito curta. O potencial para decomposição auto-sustentada foi testado por ignição com fósforos acesos e
30 cigarros queimando, entretanto, não se executou nenhum teste para determinar se as amostras aumentariam a taxa de combustão de materiais combustíveis.

As patentes U.S. n°s 4.146.676 e 4.048.351 divulgam um processo de encapsulamento ou revestimento compreendendo hipoclorito de cálcio hidratado granular revestido com cerca de 4-46% de um sal inorgânico de baixo ponto de fusão tal como sulfato de alumínio hidratado por peso total do hipoclorito de cálcio encapsulado. São fornecidos dados relativos à estabilidade de armazenamento e vários dos exemplos foram avaliados para sua sensibilidade à decomposição por exposição a aquecimento localizado (isto é, cigarro aceso) ou contaminação química (isto é glicerina), entretanto, não se executou nenhum teste para determinar se as amostras aumentariam a taxa de combustão de materiais combustíveis. Nenhuma das composições revestidas foi testada de acordo com protocolo de teste de chama de Classe 5.1 ou avaliada para ver se elas aumentariam a taxa de combustão de combustíveis.

As composições divulgadas nas patentes U.S. n°s 4.201.756 e 4.174.411 descrevem hipoclorito de cálcio revestido com uma pluralidade de camadas de sais inorgânicos compreendendo sais cloreto, clorato, nitrato, brometo, bromato, ou sulfato de sais de metais alcalino de Grupo I da Tabela Periódica (sódio, potássio, lítio, rubídio, cézio ou frâncio). As camadas de sais formam uma barreira física que se reivindicou como resistentes à pulverização e degradação durante manuseio, e também diminuindo a propensão à ignição e à decomposição auto-sustentada quando contatadas por um palito aceso ou materiais orgânicos incompatíveis. Entretanto, há pouquíssimos dados para apoiar estas reivindicações e nenhum dos dados para mostrar se qualquer uma destas composições é um oxidante de Classe 5.1 ou se elas aumentam a taxa de combustão de combustíveis.

A patente U.S. n° 4.276.349 descreve um processo para encapsular hipoclorito de cálcio compreendendo um núcleo de hipoclorito de cálcio encapsulado com uma pluralidade de camadas em torno contendo uma mistura de elevada

porcentagem de sais inorgânicos solúveis em água e hipoclorito de cálcio. Nenhuma das composições preparadas a partir do processo na técnica foi especificamente caracterizada e testada para sua estabilidade de
5 armazenamento e inflamabilidade, particularmente de acordo com a classificação de oxidante Classe 5.1.

Além disso, o pedido de patente U.S. n° 2003/0038277 A1 e o pedido de patente PCT WO 0,3/014013 A1 descreve recentemente um processo e composição de hipoclorito de
10 cálcio revestido ou misturado consistindo de um sal de metal alcalino polimérico e hipoclorito de cálcio. A composição divulgada na patente descreve uma estabilidade ambiental melhorada tal como antiinflamabilidade por um teste de óleo de fluido de freio. Entretanto, as
15 composições reais testadas nas técnicas incluindo conteúdos de cloro disponível e umidade não são conhecidas e especificadas, e nenhuma das composições foi testada de acordo com o protocolo de teste de chama de Classe 5.1 e há pouquíssimos dados para apoiar estas
20 reivindicações.

A idéia para revestir ou encapsular hipoclorito de cálcio ativo com um sal inorgânico inerte solúvel em água nestas referências técnicas anteriores foi de reduzir o contato de hipoclorito de cálcio com um material e assim reduzir
25 sua reatividade e inflamabilidade. As partículas com um revestimento de um sal inorgânico com a camada externa tendo um grau aumentado de resistência à ignição por cigarros acesos ou a reação causada quando contatada com materiais orgânicos. Entretanto, em princípio, os testes
30 de ignição são muito diferentes do teste de classificação de oxidante acima e o sistema de classificação de NFPA que calcula o aumento na taxa de combustão de materiais combustíveis após a ignição já ter sido iniciada. O anterior é um teste de prevenção de ignição do material
35 quando contata com um fósforo aceso, enquanto que o teste de classificação de oxidante das Nações Unidas é para determinar o potencial para aumentar a taxa de combustão

ou a intensidade de combustão da celulose combustível quando os dois são totalmente misturados numa razão específica, em massa, com o produto para celulose. Uma vez que pouco ou nenhum combustível está presente nos testes de combustão, o procedimento não testa as propriedades oxidantes ou a capacidade de aumentar a taxa de combustão de materiais combustíveis. Muitas substâncias passarão nos testes de ignição, mas ainda serão classificadas como oxidantes de Classe 5.1.

Um dos exemplos descrito na patente U.S. nº 4.201.756 foi que hipoclorito de cálcio encapsulado com cerca de 21% de cloreto de sódio por peso total da composição impediu a ignição do material quando contatado com um fósforo aceso, mas ele falhou em sofrer decomposição auto-sustentada. Por outro lado, a mistura de hipoclorito de cálcio e cloreto de sódio para a mesma composição ponderal acelera realmente a combustão, como indicado na patente U.S. nº 6.638.446.

Portanto, é difícil predizer se qualquer uma das composições na técnica anterior pode ser classificada como um oxidante não de Classe 5.1 ou como oxidantes de Classe 1 ou Classe 2 da NFPA. Na verdade, um hipoclorito de cálcio granular de Classe 2 da NFPA ou de Classe 2 da NFPA, não de classe 5.1 revestido não é visto nem no mercado nem na literatura.

Portanto, há uma necessidade crescente na técnica de produzir um produto de hipoclorito de cálcio tendo cloro disponível elevado que não seja classificado como um oxidante de Classe 5.1 ou oxidante de Classe 3 de NFPA e que tenha propriedades de segurança melhoradas (isto é, produção de fogo diminuída). Portanto, esta invenção, provendo uma solução para aquela necessidade, é para descrever especificamente composições de hipoclorito de cálcio revestidas com cloro disponível elevado que não seja um oxidante de Classe 5.1 ou oxidante de Classe 3 de NFPA, que mostre excelente estabilidade de armazenamento, e tenha vantagens adicionais para tratamentos de água.

Estas composições de hipoclorito de cálcio revestidas não são consideradas como cargas perigosas para transporte e armazenamento, e assim proverão maior segurança pública.

Além disso, a composição de hipoclorito de cálcio revestida da presente invenção pode prover uma composição, que não seja um oxidante de Classe 5.1 ou oxidante de Classe 3 de NFPA, mas com cloro disponível mais elevado, reatividade menor e vantagens multifuncionais que sua misturas correspondentes para tratamentos de água e aplicações em limpeza.

Sumário da invenção

Num aspecto, a presente invenção refere-se a uma composição para tratamento de água compreendendo: hipoclorito de cálcio revestido com um revestimento compreendendo um sal hidratado ou anidro; sendo que a composição contém de cerca de 20% em peso a cerca de 80% em peso de cloro disponível baseado no peso total da composição, e sendo que a composição contém de cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso de água de hidratação baseado no peso total da composição, e sendo que o revestimento compreende de cerca de 1% em peso a cerca de 80% em peso do peso total da composição, e sendo que a composição é classificada como um não oxidante de Classe 5.1 ou oxidante de Classe 1 ou de Classe 2 de NFPA.

Noutro aspecto, a presente invenção refere-se a uma composição para tratamento de água, compreendendo: (a) uma camada-núcleo interna compreendendo hipoclorito de cálcio; (b) uma ou mais camadas intermediárias posicionadas sobre a camada-núcleo interna, a camada intermediária compreendendo um ou mais sais inorgânicos hidratados ou anidros, sais orgânicos hidratados ou anidros, sais poliméricos hidratados ou anidros, hidróxidos de metais alcalinos, hidróxidos de metais alcalino-terrosos, e combinações dos mesmos, a camada intermediária compreendendo de cerca de 1% em peso a cerca de 80% em peso do peso total da composição; e (c) uma ou mais camadas externas posicionadas em cima das

camadas intermediárias, as camadas externas compreendendo pelo menos um sal hidratado ou anidro, a camada externa compreendendo de cerca de 1% em peso a cerca de 35% em peso do peso total da composição sendo que a composição contém de cerca de 20% em peso a cerca de 80% em peso de cloro disponível baseado no peso total da composição; sendo que a composição contém de cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso de água de hidratação baseado no peso total da composição; e sendo que a dita composição é classificada como um oxidante não de classe 5.1 ou como um oxidante de Classe 1 de NFPA ou de Classe 2 de NFPA. Estes e outros aspectos da invenção tornar-se-ão evidentes após a leitura da seguinte descrição detalhada da invenção.

15 Breve descrição dos desenhos

A invenção tornar-se-á melhor compreendida se considerada juntamente os desenhos seguintes nos quais: a Figura 1 é um desenho esquemático de hipoclorito de cálcio revestido de multicamadas incorporado pela presente invenção; a Figura 2 é uma análise de mapa elementar de Amostra 3 da presente invenção; a Figura 3 é uma imagem de Amostra 16 revestida da presente invenção; e a Figura 4 é uma análise de mapa elementar de Amostra 16 revestida da presente invenção.

25 Descrição detalhada da invenção

Esta invenção provê uma composição de hipoclorito de cálcio granular revestida melhorada de baixa reatividade no manuseio, armazenamento e transporte e para tratamento de microorganismos em piscina, balneários, água, e outras aplicações em águas recreativas e industriais. A composição de hipoclorito de cálcio revestido da invenção é revestido com quantidades suficientes de um ou mais sais hidratados para prover um não oxidante de Classe 5.1 estável. Os sais inorgânicos hidratados preferidos são sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de haleto, sulfato, fosfato, silicato, borato que seja relativamente estável por pelo menos um dia a cerca de 45°C contra sua

desidratação. Os sais poliméricos e orgânicos preferidos são aqueles sais de metais alcalinos de ácido polimérico ou orgânico, e que seus hidratos sejam relativamente estáveis.

- 5 Um aspecto desta invenção é uma composição de hipoclorito de cálcio revestido de multicamadas compreendendo um núcleo de hipoclorito de cálcio granular revestido com um ou mais sais hidratados. Esta composição revestida de multicamadas compreende: (1) uma camada-núcleo interna
10 contendo hipoclorito de cálcio hidratado ou anidro, ou uma mistura dos mesmos; (2) uma ou mais camadas externas contendo um ou mais sais hidratados ou uma mistura dos mesmos; e (3) uma ou mais camadas intermediárias contendo ou um hidróxido de metal alcalino ou um hidróxido de
15 metal alcalino-terroso, um sal inorgânico, um sal orgânico ou um sal polimérico, e incluindo as formas anidras e hidratadas de tais sais, ou uma mistura dos mesmos. Estes revestimentos salinos impedem a interação química de hipoclorito de cálcio com os materiais de
20 revestimento de sal hidratado na camada externa e impedindo assim a degradação do hipoclorito de cálcio. Outro aspecto desta invenção produzir uma composição de não oxidante de Classe 5.1 revestida com muito cloro disponível, excelente estabilidade de armazenamento e
25 aplicações multifuncionais para água e outros tratamentos. Não se considera a composição de hipoclorito de cálcio revestida como carga perigosa para transporte e armazenamento, e proverá uma segurança pública maior. Um aspecto adicional da invenção é produzir uma
30 composição de hipoclorito de cálcio revestida na qual qualquer uma ou das camadas externas ou das camadas internas da composição de multicamadas ou a composição revestida de uma só camada contenha um clarificador, inibidor de crosta, dispersante, amolecedor de água,
35 inibidor de corrosão, algicida, fungicida ou aglomerante para atingir as propriedades desejadas de homogeneidade, liberação controlada e efeitos multifuncionais em água e

outras áreas de tratamento.

A composição de hipoclorito de cálcio revestida de multicamadas preferida pode empregar sais hidratados ou anidros específicos para atingir um conteúdo de água de hidratação total e cloro disponível para reduzir sua reatividade e taxa de combustão em relação a um material ativo tais como glicol, celulose, óleo, fluido de freio e materiais poliméricos.

As composições de hipoclorito de cálcio revestidas desta invenção contêm preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 80% de cloro disponível e de cerca de 1 a cerca de 80% de materiais de revestimento, e de cerca de 1 a cerca de 50% de água de hidratação, por peso total da composição revestida.

Além disso, a composição de hipoclorito de cálcio revestida da presente invenção pode prover uma composição homogênea que não seja um oxidante de Classe 5.1, mas tenha cloro disponível mais elevado, e vantagens multifuncionais que duas misturas correspondentes para tratamento de água e outras aplicações.

Define-se o termo "sal hidratado" tal como usado no presente relatório e reivindicações como qualquer sal inorgânico hidratado, sal orgânico hidratado, sal polimérico hidratado e base inorgânica hidratada, ou uma mistura dos mesmos. O termo "hidratado" tal como usado neste contexto significa incluir quaisquer sais ou bases que contenham uma ou mais moléculas de água de hidratação, incluindo misturas de águas de hidratação.

O termo "hidratado" quando usado juntamente com hipoclorito de cálcio no presente relatório e reivindicações refere-se a hipoclorito de cálcio que tem um conteúdo de água de pelo menos 5% em peso do hipoclorito de cálcio. Preferivelmente, estas composições são hipoclorito de cálcio "hidratado" comercial (5,5% a 16% de água), CAS número 7778-54-3.

O termo "anidro" quando usado no presente relatório e reivindicações juntamente com sais significa qualquer

sal inorgânico não hidratado, sal orgânico não hidratado, sal polimérico não hidratado e base inorgânica não hidratada, ou uma mistura dos mesmos. O mesmo termo quando usado juntamente com hipoclorito de cálcio, refere-se a hipoclorito de cálcio tendo um conteúdo de água menor que 5% em peso do hipoclorito de cálcio.

De acordo com a presente invenção, as partículas de hipoclorito de cálcio revestidas com sais hidratados ou anidros como a camada externa, terão um grau aumentado de resistência à ignição por cigarros acesos, reduzirão a taxa de combustão causada por hipoclorito de cálcio, e minimizarão a reação causada quando contatadas com materiais orgânicos.

Ainda de acordo com a presente invenção, provêm-se composições de hipoclorito de cálcio granular revestidas tanto de uma só camada como de multicamadas que podem ser classificadas como não oxidantes de Classe 5.1, sendo que o termo "composição de oxidante não de Classe 5.1" quando usado no presente relatório e reivindicações refere-se a quaisquer composições revestidas de grânulos de hipoclorito de cálcio com um sal inorgânico anidro ou hidratado, sal orgânico, sal polimérico, uma base ou seus hidratos, e uma mistura dos mesmos, que não se classifica como um oxidante de Classe 5.1 das Nações Unidas de acordo com os procedimentos-padrão de teste com efeito agora. Alternativamente, as composições da presente invenção podem ser classificadas quer como oxidante de Classe 1 de NFPA ou como oxidante de Classe 2 de NFPA.

Além disso, o teste atual de classificação de oxidante das Nações Unidas também pode ser executado para determinar o potencial de um produto de hipoclorito de cálcio para aumentar a taxa de combustão ou a intensidade de combustão da celulose combustível quando se misturam totalmente os dois tanto na razão de 1:1 como na razão de 4:1, em massa, com o produto de celulose. Além disso, os testes de combustão também podem ser executados com o produto em contato com materiais combustíveis, tais como

balde ou sacos que podem ser usados como embalagens, para determinar o potencial de um produto de hipoclorito de cálcio para aumentar a taxa de combustão de materiais combustíveis.

5 Comumente reconhece-se que quanto maior o conteúdo de umidade de composição de hipoclorito de cálcio, menos estável é o hipoclorito de cálcio. Portanto, conteúdo de umidade de hidratação balanceado e apropriado de um material de revestimento deve ser considerado para prover
10 composição de hipoclorito de cálcio revestida relativamente estável com muito cloro disponível.

Os materiais de revestimento na presente invenção incluem sais inorgânicos anidros e hidratados "solúveis em água" e "inertes", sais orgânicos, sais poliméricos, e
15 "ingredientes ativos" opcionais, sendo que o termo "inerte" quando definido como pequena reatividade química ao hipoclorito de cálcio que causa forte degradação e reatividade maior, e o termo "hidrato" refere-se preferivelmente a qualquer sal hidratado que contém em
20 torno de 20% de conteúdo de água de hidratação. O termo "solúvel em água" é usado quando a solubilidade de um sal em água é de cerca de 5 a cerca de 100%. O termo "ingredientes ativos" refere-se às substâncias químicas conhecidas para tratamento de água que sejam compatíveis
25 com hipoclorito de cálcio. Além disso, o termo "hidratos" na presente invenção inclui uma mistura de hidratos de sais inorgânicos, sais orgânicos, sais poliméricos, e hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e uma mistura dos mesmos.

30 As composições desta invenção envolvem preferivelmente grânulos revestidos de hipoclorito de cálcio contendo um ou mais revestimentos de um sal hidratado ou anidro. Os grânulos de hipoclorito de cálcio na camada-núcleo interna da presente invenção, têm, tipicamente, de cerca
35 de 54 a cerca de 80% de cloro disponível e de cerca de 0% a cerca de 12% de conteúdo de umidade com tamanhos de partículas variando de cerca de 50 microns a cerca de

4000 microns em diâmetro. Os grânulos típicos de hipoclorito de cálcio na camada-núcleo interna contêm hipoclorito de cálcio hidratado, anidro ou uma mistura dos mesmos.

- 5 A composição de hipoclorito de cálcio revestida singular da presente invenção compreende uma camada de revestimento singular que contém um ou mais sais hidratados ou formas anidras dos sais, bem como quaisquer ingredientes opcionais aqui listados.
- 10 Exemplos típicos na presente invenção incluem sais que são conhecidos por formarem muita água de hidratação com mais que 20% de conteúdo de água de hidratação tais como sulfatos de sódio, metaborato de lítio, carbonato de sódio, ortofosfato de sódio, mono-hidrogeno ortofosfato
- 15 de sódio, fosfato de sódio, pirofosfato de sódio, tetraborato de sódio, silicato de sódio, sulfato de alumínio, metassilicato de sódio, sulfato de sódio e alumínio, sulfato de magnésio, sulfato de potássio e alumínio, sulfato de zinco, sulfato de cobre, e citrato
- 20 de sódio e sal de sódio de poli(ácido acrílico/ácido maleico). Estes sais formam muitíssimo provavelmente um sal hidratado com elevado conteúdo de água hidratada (águas de hidratação) quando sua solução aquosa é aspergida e, condições de revestimento.
- 25 De acordo com uma incorporação preferida da presente invenção, o material de revestimento pode conter, opcionalmente, um ingrediente aditivo adicional para piscina, balneário e tratamento de água, tais como clarificadores de água, inibidores de crosta,
- 30 amolecedores de água, inibidores de corrosão, algicidas, fungicidas, aglutinadores, ou uma mistura dos mesmos. Tais ingredientes, assim como outros, são bem conhecidos daqueles treinados na técnica. Particularmente, o ingrediente ativo adicional na presente invenção inclui
- 35 componentes de ingrediente ativo tendo propriedades funcionais conhecidas tais como sulfato de cobre, sulfato de zinco, sulfato de alumínio, citrato de sódio, borato

de sódio, tripolifosfato de sódio (STPP), hexametafosfato de sódio (SHMP), 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoína (DCDMH), 1,3-dibromo-5,5-dimetil-hidantoína (DBDMH), 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil-hidantoína (BCDMH), 1,3-dicloro-5-etil-5-metil-hidantoína (DBEMH), 1-bromo-3-cloro-5-metil-5-etil-hidantoína (BCEMH), tricloro-, dicloro- e monocloro-triazina, dicloreto dicloro-s-triazinatriona de sódio, sua forma hidratada, e mistura dos mesmos. As quantidades destes ingredientes ativos
5 adicionais variam preferivelmente de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso baseado no peso total da composição revestida.
10

O conteúdo total do material de revestimento na composição de hipoclorito de cálcio revestida preferida
15 na presente invenção é de cerca de 1 a cerca de 80% em peso, e o cloro disponível total do hipoclorito de cálcio granular é de cerca de 20 a cerca de 80% baseado no peso total da composição de hipoclorito de cálcio revestida. O conteúdo de umidade total do hipoclorito de cálcio
20 granular revestido é de cerca de 1% a cerca de 50% baseado no peso total da composição de hipoclorito de cálcio revestida. O conteúdo preferido de água de hidratação no material de revestimento é maior que 15%, preferivelmente, maior que 20% do peso total de materiais
25 de revestimento.

A composição de hipoclorito de cálcio revestida de multicamadas na presente invenção pode compreender pelo menos três camadas como mostrado na Figura 1: (1) uma camada-núcleo interna contendo grânulos de hipoclorito de cálcio hidratado ou anidro; (2) uma camada intermediária
30 contendo um sal inorgânico anidro, sal orgânico, sal polimérico, ou uma base de metal alcalino ou alcalino-terroso, ou seus hidratos estáveis, ou uma mistura dos mesmos, como uma camada protetora contra interação
35 interfacial de hipoclorito de cálcio e dos materiais de revestimento nas camadas externas; (3) uma camada externa contendo um sal inorgânico hidratado e hidrato anidro

solúvel em água, sal orgânico ou sal polimérico, substâncias químicas ativas para tratamento de água, ou uma mistura dos mesmos.

O material de revestimento nas camadas externas da presente invenção contém pelo menos um sal hidratado ou anidro descrito acima para os materiais de revestimento no hipoclorito de cálcio revestido singular. O hidrato de sal preferido é um hidrato com elevada porcentagem de água de hidratação quando ele é dissolvido em água, e depois secado nas condições de revestimento.

Mais preferivelmente, de acordo com a presente invenção, o sal hidratado preferido na camada externa é um que tenha baixa condutividade térmica, e gere os mais elevados conteúdos de água de hidratação por peso de material de revestimento após revestimento, e desidrate toda ou a maior parte da água de hidratação abaixo de 200°C. Estes sais muito provavelmente produzirão um hipoclorito de cálcio não de Classe 5.1 revestido de multicamadas com o máximo possível de cloro disponível.

Muitos sais inorgânicos e seus hidratos são conhecidos e obteníveis, e são selecionados para confeccionar solução de revestimento para revestir hipoclorito de cálcio granular na presente invenção. Exemplos típicos na presente invenção incluem sais que são conhecidos por formar muita água de hidratação e descritos como materiais de revestimento para o hipoclorito de cálcio revestido de camada única.

Pode ser usada qualquer combinação de sais anidros ou hidratados para preparar uma solução aquosa para a camada externa. Pode-se também preparar um sal hidratado no sítio a partir do óxido correspondente com o ácido correspondente como a solução de revestimento. Por exemplo, uma solução aquosa de sulfato de magnésio a 20% pode ser preparada a partir de óxido de magnésio e ácido sulfúrico na razão aproximada de 1:1 na quantidade apropriada de água em temperatura ambiente.

A concentração de um sac na solução de revestimento pode

variar dependendo de sua solubilidade e viscosidade para o processo de revestimento e do conteúdo nos materiais de revestimento e preferivelmente se aplica uma concentração elevada para mais considerações de custo. As escolhas de
5 saís particulares são bem conhecidas daqueles treinados na técnica.

Na incorporação muitíssimo preferida desta invenção, os saís inorgânicos e seus hidratos usados para gerar solução aquosa para revestimento de camadas externas
10 incluem sulfato de magnésio, fosfato de sódio, pirofosfato de sódio, sulfato de cobre, um hidrato destes saís, ou uma mistura dos mesmos. Uma solução aquosa de tal sal ou de seu hidrato produz o hidrato sólido ou uma mistura dos hidratos para revestimento dependendo das
15 condições de revestimento.

Por exemplo, quando se prepara uma solução a partir de sulfato de magnésio, formas hidratadas de sulfato de magnésio, tal como sulfato de magnésio heptaidratado, ou de óxido de magnésio e ácido sulfúrico, hidratos de
20 sulfato de magnésio com número de moléculas de água de hidratação de 3 a 7 em diferentes condições de revestimento. A composição de hipoclorito de cálcio granular revestida com sulfato de magnésio tetraidratado com um número médio de moléculas de água de hidratação de
25 3-4 provê melhor estabilidade de armazenamento que suas formas hidratadas superiores.

As camadas externas da composição de hipoclorito de cálcio revestida de acordo com a presente invenção também incluem saís poliméricos ou sal orgânico de metal
30 alcalino ou alcalino-terroso hidratado. Exemplos de saís orgânicos e poliméricos incluem um sal de sódio de ácido cítrico, ácido benzóico, ácido oxálico, poli(ácido acrílico), poli(ácido maleico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico) poli(ácido epóxi succínico), e seus
35 hidratos estáveis. O sal polimérico geralmente é uma parte dos materiais de revestimento com um sal inorgânico anidro e/ou hidratado. O conteúdo do sal polimérico é de

cerca de 0,5 a cerca de 15% por peso de todos os materiais de revestimento.

5 Numa incorporação preferida da presente invenção, o conteúdo total do material de revestimento nas camadas externas é de cerca de 1 a cerca de 35% por peso total da composição de hipoclorito de cálcio revestida. Na presente invenção o conteúdo total da umidade dos materiais de revestimento nas camadas externas é maior que 15%, preferivelmente, maior que 20% em peso de
10 materiais de revestimento.

Na presente invenção, as camadas externas do hipoclorito de cálcio revestido podem incluir um ingrediente ativo tal como um clarificador, um inibidor de crosta, dispersante, amolecedor de água, inibidor de corrosão,
15 algicida, fungicida, floculante, aglomerante ou misturas dos mesmos. Os exemplos preferidos são aqueles ingredientes ativos descritos como um ingrediente ativo no hipoclorito de cálcio granular revestido singular. Preferivelmente, as quantidades destes ingredientes
20 ativos adicionais variam de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso baseado no peso total da composição revestida.

Na presente invenção, a composição de camada intermediária contém um sal inorgânico anidro e/ou hidratado, sal orgânico e sal polimérico ou um hidróxido
25 de metal alcalino ou alcalino-terroso, ou uma mistura dos mesmos. O hidróxido de metal alcalino ou alcalino-terroso, e sal anidro, e seu hidrato na camada intermediária descrita na presente invenção são usados como uma camada protetora de interação superfície-
30 superfície de hipoclorito de cálcio, e os hidratos e outros ingredientes nas camadas externas contra perda de cloro durante armazenamento e transporte.

De acordo com a presente invenção, a camada intermediária contém, tipicamente, cloretos, sulfatos, fosfatos,
35 silicatos ou boratos de metais alcalinos menos hidratados e/ou anidros, e um hidróxido de metal alcalino ou alcalino-terroso. O sal e base preferidos são cloreto de

sódio, sulfato de sódio, borato de sódio, silicato de sódio, hidróxido de lítio e hidróxido de cálcio. Os componentes da camada intermediária também podem ser ingredientes ativos.

5 O hipoclorito de cálcio se decompõe rapidamente na presença de um ácido, e é mais estável acima de pH 9. Portanto, na camada intermediária prefere-se manter as composições em faixas de pH ácido. O uso de hidróxido metálico na camada intermediária é para estabilizar o
10 hipoclorito de cálcio contra sua decomposição mantendo o pH básico do hipoclorito de cálcio revestido, e para absorver o cloro gerado durante o armazenamento. O hidróxido metálico preferido é o hidróxido de cálcio.

Na camada intermediária, o conteúdo dos materiais de
15 revestimento é de cerca de 1 a cerca de 80%, preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 75% baseado no peso total da composição de hipoclorito de cálcio revestida. O cloro disponível total do hipoclorito de cálcio revestido de multicamadas é de cerca de 20 a cerca
20 de 80%, e o conteúdo de umidade total é de cerca de 1 a cerca de 50% por peso total de hipoclorito de cálcio revestido. A espessura das partículas de hipoclorito de cálcio revestido de multicamadas e de camada única é controlada por tamanho de partícula de hipoclorito de
25 cálcio e pela quantidade de materiais de revestimento usados para revestimentos. De acordo com a presente invenção, a espessura de revestimento está, tipicamente, entre 10-200 μm .

De acordo com a presente invenção, usam-se técnicas de
30 SEM e mapa elementar para caracterizar forma, uniformidade de camada de revestimento, usa-se EDS para determinar a espessura de revestimento, e usa-se XRD para determinar a forma de hidrato de hipoclorito de cálcio e sal.

35 A quantidade de umidade no hipoclorito de cálcio revestido pode ser determinada por qualquer método analítico padrão para medir água em hipoclorito de cálcio

e composições de hipoclorito de cálcio revestidas. O método preferido é a análise termogravimétrica (TGA). A forma hidratada do material de revestimento também foi revelada baseada no peso de umidade acrescentada ao material de revestimento sobre o peso do material de revestimento empregado.

O cloro disponível para o hipoclorito de cálcio revestido é determinado por um método analítico padrão usado para ensaio de um hipoclorito de cálcio típico salvo se o método sofrer interferência de um material de revestimento.

Na presente invenção, a composição de hipoclorito de cálcio granula revestida compreende de cerca de 1 a cerca de 50%, preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 30%, da umidade hidratada e de cerca de 20 a cerca de 80%, preferivelmente de cerca de 30% a cerca de 60% de cloro disponível por peso dos grânulos de hipoclorito de cálcio revestidos. Os tamanhos de partícula de grânulos revestidos estão numa faixa de cerca de 40 a cerca de 5.000 μm , preferivelmente de cerca de 200 a cerca de 5.000 μm em diâmetro.

Baseado na presente invenção, o hipoclorito de cálcio granular revestido provê muitas vantagens sobre a mistura correspondente. Por exemplo, quando o hipoclorito de cálcio granular contendo 68% de cloro disponível com o tamanho de partícula de cerca de 200 a cerca de 2000 microns é aplicado para revestimento com hidratos de sulfato de magnésio, a composição de hipoclorito de cálcio revestida resultante contém cerca de 56% de cloro disponível, cerca de 18% de sulfato de magnésio hidratado, e menos que 14% de umidade hidratada por peso dos grânulos totais de hipoclorito de cálcio revestido. Entretanto, quando se usa hipoclorito de cálcio para misturar com sulfato de magnésio heptaidratado, a mistura de hipoclorito de cálcio contém apenas cerca de 47% de cloro disponível, cerca de 30% de sulfato de magnésio heptaidratado, e cerca de até 20,4% de umidade hidratada

pó peso total da mistura.

De modo muitíssimo importante, a composição de hipoclorito de cálcio especificamente revestida na presente invenção não apenas contém cloro disponível mais
5 elevado, mas também provê excelente estabilidade em temperaturas elevadas que sua mistura correspondente.

Por exemplo, a composição de hipoclorito de cálcio granular revestida contendo cerca de 54% de cloro disponível, cerca de 21% de sulfato de magnésio hidratado
10 onde a maior parte dos hidratos são de sulfato de magnésio heptaidratado, e cerca de 10% de umidade hidratada por peso total da composição é classificada como um oxidante não de classe 5.1 com excelente estabilidade de forno por 10, 20 e 30 dias a 45°C.
15 Entretanto, o cloro disponível máximo da mistura de hipoclorito de cálcio com sulfato de magnésio heptaidratado é de apenas cerca de 47,8% de cloro disponível, e a estabilidade de forno da mistura a 45°C não foi boa como a da composição revestida.

20 Além disso, a composição de hipoclorito de cálcio granular revestida contendo cerca de 47% de cloro disponível, cerca de 29% de sulfato de magnésio tetraidratado, e cerca de 10% de umidade hidratada com hipoclorito de cálcio anidro na camada-núcleo interna de
25 hipoclorito de cálcio contendo 68% de cloro disponível mostram a excelente estabilidade com pequena perda de cloro disponível por 30 dias a 45 a 50°C.

Semelhantemente, observou-se a excelente estabilidade com pequena perda de cloro disponível por 30 dias a 45 a 50°C
30 para a composição de hipoclorito de cálcio granular revestida sendo que a amostra consistiu de cerca de 56% de cloro disponível, cerca de 28% de sulfato de magnésio tetraidratado, e cerca de 10% de umidade hidratada com hipoclorito de cálcio anidro na camada-núcleo interna de
35 hipoclorito de cálcio com 78% de cloro disponível. O hipoclorito de cálcio granular revestido é muito mais estável que o não revestido e suas misturas com sulfato

de magnésio heptaidratado.

Adicionalmente, o hipoclorito de cálcio granular revestido na presente invenção provê outra vantagem sobre a mistura correspondente. Por exemplo, quando o
5 hipoclorito de cálcio granular contendo 68% de cloro disponível com o tamanho de partícula de cerca de 200 a cerca de 2000 microns é revestido com hidratos de sulfato de magnésio, a composição de hipoclorito de cálcio revestida resultante com cerca de 52% de cloro
10 disponível, cerca de 9,5% de umidade hidratada por peso dos grânulos totais de hipoclorito de cálcio revestido é classificado como oxidante tanto não de classe 5.1 como não de NFPA-1.

Na presente invenção, produz-se, tipicamente, a
15 composição de hipoclorito de cálcio revestida por uma máquina de revestir de leito fluido por aspersão tais como Mini-Glatt e GPCG-1 de Glatt Air Technologies, Inc., e ACT 100N e ACT 300N de Applied Chemical Technology, Inc. As variáveis e condições de revestimento são
20 especificamente controladas para ter umidade mínima na superfície das partículas de hipoclorito de cálcio, e gerar misturas apropriadas com sais hidratados. Executa-se um revestimento de multicamadas por alimentação sequencial de materiais de revestimento considerados em
25 condições apropriadas de revestimento. O revestimento pode ser executado usando um processo contínuo ou por bateladas. Adicionalmente, de acordo com a presente invenção, usa-se uma alimentação contínua de solução aquosa de revestimento tal como cloro disponível, forma
30 hidratada, tipo e condutividade térmica de materiais de revestimento, estabilidade dos hidratos contra sua desidratação, conteúdo total de umidade hidratada, camadas de revestimento consecutivas, são importantes para reduzir sua reatividade e taxa de combustão em
35 relação a um material ativo tais como glicol, celulose, fluido de freio, fluido e materiais poliméricos, e melhorar sua estabilidade de armazenamento e desempenho

para água e outros tratamentos.

As composições de hipoclorito de cálcio granular revestido da presente invenção estão prontas para embalagem, armazenamento, transporte para uso nos
5 tratamentos de água e similares. Especificamente, os grânulos revestidos são úteis como desinfetantes (por exemplo, em piscinas de natação e balneários), tratamentos de águas industriais, e similares, e são especialmente mais seguros para transporte e
10 armazenamento que o próprio hipoclorito de cálcio.

De acordo com a presente invenção, a composição de hipoclorito de cálcio revestida é misturada numa razão apropriada com outros aditivos incluindo hidratos de sal inorgânico, sal orgânico e sal polimérico e clarificador,
15 um inibidor de crosta, dispersante, floculantes, inibidor de corrosão, algicida, fungicida e outros aditivos de tratamento de água, balneário e piscina.

Finalmente, de acordo com a presente invenção qualquer formato e formas de hipoclorito de cálcio incluindo
20 comprimidos, pelotas, pastilhas, redondas, irregulares e em qualquer tamanho, podem ser revestidas com os materiais de revestimento acima descritos, e prover vantagens semelhantes sobre as misturas correspondentes.

De acordo com a presente invenção, a tecnologia de revestimento é apropriada para revestir outros ativos de
25 tratamento de água, piscina e balneário para baixa reatividade de melhor estabilidade em manuseio, armazenamento e transporte e para controlar microorganismos.

30 Os exemplos seguintes pretendem ilustrar adicionalmente, mas sem limitar de modo algum a abrangência da presente invenção. Todas as partes e porcentagem estão em peso e todas as temperaturas estão em grau Celsius salvo se estabelecido explicitamente de modo contrário.

35 Exemplos

Os exemplos seguintes mencionados na presente invenção descrevem e demonstram ainda as incorporações preferidas

dentro da abrangência da presente invenção. Os exemplos são dados unicamente com propósitos de ilustração, e não devem ser entendidos como limitações da presente invenção uma vez que muitas variações dos mesmos são possíveis dentro dos limites da abrangência.

Procedimentos gerais

As análises de umidade e cloro disponível foram executadas usando os métodos-padrão empregados para análise do hipoclorito de cálcio. O método do teste de chama para substâncias oxidantes descrito na Seção 34 do Protocolo das Nações Unidas foi usado para determinar as características dos vários produtos de hipoclorito de cálcio revestido descritos abaixo. O método de teste detalhado está descrito nas Recomendações das Nações Unidas sobre o Transporte de Cargas Perigosas; Manual de Testes e Critérios; Terceira Edição Revisada; Seção 34 "Procedimentos de Classificação, Métodos de Teste e Critérios Relativos às Substâncias Oxidantes de Classe 5.1".

Para classificação, oxidante não de classe 5.1 é uma substância que, tanto na razão de amostra para celulose de 4:1 como na razão de amostra para celulose de 1:1 (em massa) testada, não acende e queima, ou exibe tempos médios de combustão maiores que os de uma mistura de 3:7 (em massa) de bromato de potássio e celulose, onde o tempo de queima é considerado de quando a energia é mudada até quando a reação principal (por exemplo, chama, incandescência ou combustão incandescente) termina.

Usou-se um teste de queima de escala média de hipoclorito de cálcio granular embalado, sal embalado e embalagem vazia para medir e comparar a taxa de convecção de liberação de calor, fluxo de calor radiante, perda de massa do produto granular embalado, sal embalado e embalagem vazia quando expostos a um incêndio de propano de 46 kW. Usa-se o resultado para determinar a contribuição do oxidante granular na taxa de combustão de materiais de embalagem combustíveis típicas.

Nos exemplos seguintes, o hipoclorito de cálcio revestido é tipicamente produzido por uma máquina de revestir de leite fluido por aspersão tais como Mini-Glatt e GPCG-1 de Glatt Air Technologies, Inc., e ACT 100N e ACT 300N de Applied Chemical Technology, Inc., em temperatura de ar de entrada de 50-75°C e temperaturas de produto de 35-55°C. Executou-se um revestimento de multicamadas por alimentação seqüencial de materiais de revestimento nas mesmas ou em diferentes condições das temperaturas de entrada e de produto. A taxa de bombeamento de uma solução de revestimento foi especificamente controlada para atingir umedecimento e secagem de partícula apropriadas para minimizar perda de cloro disponível. Como é conhecido na técnica, embora estes exemplos tenham sido preparados usando um processo por batelada, outros processos, tais como processos contínuos, também podem ser empregados na produção destes materiais.

Exemplo 1: Composições de hipoclorito de cálcio revestido e Classificação.

A Tabela 1 mostra as composições de hipoclorito de cálcio revestido das amostras 1-10 incluindo tipo de hipoclorito de cálcio, cloro disponível e composição, material de revestimento e umidade, e classificação de Classe 5.1. A composição do hipoclorito de cálcio não revestido inicial continha cerca de 68% de cloro disponível, cerca de 6,6% de umidade com tamanho de partícula típica na faixa de 200-2000 µm em diâmetro. Na tabela 1, usaram-se para revestimento as Amostras de 1 a 9 incluem hipoclorito de cálcio: 68% de cloro disponível, tamanho de partícula: ~200-2000 µm com ~6,6% de umidade; a Amostra 10 inclui hipoclorito de cálcio: 78% de cloro disponível, tamanho de partícula: ~100-2000 µm com ~10,2% de umidade. As porcentagens de ingredientes referem-se a porcentagens em peso.

Tabela 1. Composição do hipoclorito de cálcio granular revestido e classificação

Amostra #	Composição de grânulos de hipoclorito de cálcio revestido				AvCl ** (%)	Umidade (%)	Não classe-5.1
	Camada-núcleo	1ª camada	2ª camada	3ª camada			
1	77,3% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,7% NaOH	22,0% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	52,2	17,1	Sim
2	83,4% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,7% NaOH	13,4% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2,5% poli (AM) $\text{Na} \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$	55,9	13,8	Sim
3	82,0% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,8% NaCl	16,2% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	55,0	14,0	Sim
4	81,5% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,6% $\text{Ca}(\text{O})_2$	16,9% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	51,3	15,0	Sim
5	80,7% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	19,3% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	54,7	10,9	Sim
6	74,3% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,5% NaCl	24,2% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	50,9	8,7	Sim
7	80,5% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	19,5% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	54,4	9,2	Sim
8	73,6% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	26,4% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	50,8	9,6	Sim
9	69% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	31% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	47,2	10,2	Sim
10	72% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	28% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	56,1	10,4	Sim

*Poli(AM)Na: sal de sódio de poli(ácido acrílico-co-ácido maleico); **AvCl: cloro disponível.

A análise XRD das amostras 5 a 8 indica que o hipoclorito de cálcio na camada-núcleo interna consiste de uma mistura de cerca de 70% de hipoclorito de cálcio anidro e de cerca de 30% de hipoclorito de cálcio hidratado onde o hipoclorito de cálcio não revestido contém pelo menos 70% da forma hidratada de hipoclorito de cálcio, e a camada-núcleo interna das amostras 9 e 10 contém quase toda hipoclorito de cálcio anidro. A análise XRD do sulfato de magnésio hidratado na camada externa mostrou que a maior parte é de sulfato de magnésio tetraidratado. A análise úmida da umidade das amostras revestidas 1 a 4 indica que os hidratos de sulfato de magnésio na composição contém uma média de água de hidratação de cerca de 6.

Os dados na Tabela 2 indicam que as amostras revestidas 6 a 8 mostram estabilidade de forno semelhante à do hipoclorito de cálcio não revestido a 45°C por 10, 20 e 30 dias, que se acredita simular 1, 2 e 3 anos de tempo de armazenamento em condições de armazenamento habituais. Surpreendentemente, as amostras revestidas 9 e 10 mostram a excelente estabilidade por 30 dias a 45°C. Observou-se pequena perda de cloro disponível.

Tabela 2. Estabilidade de forno de hipoclorito de cálcio revestido contra hipoclorito de cálcio não revestido a 45°C

Amostra	% de AvCl após 0 dia	% de perda de AvCl após 10 dias	Perda de AvCl após 20 dias	Perda de AvCl após 30 dias
Não revestida	69,2	2,9	8,7	15,9
5	54,5	4,4	16,3	26,4
6	50,9	3,5	7,0	12,7
7	54,4	4,6	8,6	16,7
8	50,8	-0,18	7,5	11,8
9	47,2	-1,3	-0,09	-1,54
10	56,1	-0,3	1,0	3,3

A Tabela 3 mostra a comparação do Exemplo 7 e a mistura correspondente incluindo tipo de hipoclorito de cálcio,

cloro disponível, composição, material de revestimento e umidade contra sua classificação de Classe 5.1. A composição do hipoclorito de cálcio não revestido inicial continha 69% de cloro disponível, cerca de 9,2% de umidade com um tamanho médio de partícula na faixa de 200-2000 μm em diâmetro.

Tabela 3. Composição do hipoclorito de cálcio granular revestido e classificação (hipoclorito de cálcio: ~78% de cloro disponível com tamanho de partícula de ~100 a 2000 μm nas amostras 11 e 8)

Amostra ID	Material de revestimento e seu conteúdo no produto revestido		AvCl (%)	Umidade (%)	Não Classe-5.1
	Hipoclorito de cálcio no núcleo	Camada externa			
7	80,5%	19,5% $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	54,4	9,2	Sim
mistura de hipoclorito de cálcio 80/20/ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			54,5	15,3	Não

Como mostrado na Tabela 3, a amostra misturada com sulfato de magnésio heptaidratado tendo o mesmo cloro disponível que a amostra revestida 7 um oxidante não de Classe 5.1.

A Tabela 4 mostra algumas vantagens da composição de hipoclorito de cálcio revestida contra as misturas correspondentes em relação a cloro disponível e classificação de Classe 5.1. Na Tabela 4, as amostras 2 e 11 contêm hipoclorito de cálcio com ~68% de cloro disponível e tamanho de partícula de ~200 a 2000 μm . As amostras 12 e 13 contêm ~78% de cloro disponível e tamanho de partícula de ~100 a 2000 μm .

Tabela 4. Comparação de mistura e oxidantes não de Classe 5.1 revestidos

Amos- tra#	Composição de hipoclorito de cálcio revestida			AvCl (%)	Umi- dade (%)	Não Classe- 5.1
	método	Ca(OCl) ₂ ·xH ₂ O	Material de revestimento			
11	Mistura	70%	30% MgSO ₄ ·7H ₂ O	47,6	19,6	Sim
2	Reves- timento	83%	0,7% NaOH + 14% MgSO ₄ ·xH ₂ O +2,5% poli(AM) Na·xH ₂ O	55,9	13,8	Sim
12	Mistura	70%	30% MgSO ₄ ·7H ₂ O	54,4	24,1	Sim
13	Reves- timento	75%	0,6% NaOH + 25% MgSO ₄ ·xH ₂ O	57,7	19,7	Sim

Os resultados na Tabela 4 demonstram que as amostras 2 e 4 não de Classe 5.1 revestidas provêm maior cloro disponível que as amostras 11 e 12 de Classe 5.1 misturadas correspondentes mesmo onde os conteúdos de umidade das amostras revestidas sejam muito menores que a da amostra misturada correspondente.

A Tabela 5 mostra as vantagens de tempo de combustão relativo de outras amostras revestidas com outros materiais de revestimento contra suas misturas correspondentes. Tempos de combustão mais longos foram observados nas composições de hipoclorito de cálcio revestido baseadas em cloro disponível semelhante e com os mesmos componentes usados como materiais de revestimento embora os conteúdos de umidade nas amostras revestidas tenham sido menores que nos de suas misturas. Na Tabela 5, cada amostra contém hipoclorito de cálcio: ~68% de cloro disponível e tamanho de partícula de ~200 a 2000 µm com ~6,8% de umidade.

Tabela 5. Comparação de mistura e composição de hipoclorito de cálcio revestido

Amostra#	Composição de grânulos de hipoclorito de cálcio revestido			AvCl (%)	Umidade (%)	Tempo e queima (s)
	Método	Ca(OCl) ₂ · H ₂ O	Material de revestimento			
14	Mistura	80%	20% MgSO ₄ · xH ₂ O	54,0	16,2	84
15	Revestimento		0.4% NaOH + 16% MgSO ₄ · xH ₂ O	56,1	13,0	100
16	Mistura	80%	20% Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	54,0	16,2	62
17	Revestimento	83%	17% Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	55,4	14,1	83
18	Revestimento	82%	3% Na ₃ PO ₄ · yH ₂ O + 6% MgSO ₄ · xH ₂ O + 9% CuSO ₄ · zH ₂ O	54,7	12,2	81
19	Revestimento	83%	15% Na ₃ PO ₄ · yH ₂ O + 2% poli(AM)Na · nH ₂ O*	55,7	13,7	90

*Poli(AM)Na: sal de sódio de poli(ácido acrílico-co-ácido maleico)

- 5 Por exemplo, a amostra 15, revestida com sulfato de magnésio hidratado, mostra tempo de queima 19% mais longo que o da amostra misturada 14 misturada com sulfato de magnésio heptaidratado sendo que a amostra revestida 15 ainda tem maior cloro disponível e menor umidade
- 10 hidratada.
- Semelhantemente, observou-se tempo de queima 34% mais longo da amostra revestida 17 contra a amostra 16 misturada com fosfato de sódio dodecaidratado.
- Além disso, observou-se um tempo de queima mais 30% mais
- 15 longo da amostra 18 de multicamadas revestida com fosfato de sódio, sulfato de magnésio e sulfato de cobre, e a amostra 19 com hidratos de fosfato de sódio e poli(AM)Na contra a amostra 16 misturada com fosfato de sódio dodecaidratado.
- 20 As análises de SEM, EDS e XRD, e as técnicas de mapa elementar são particularmente empregadas para caracterização de traços distintivos de amostras revestidas.

A Figura 2 mostra a análise de mapa elementar da amostra

revestida 3, e mostra que o revestimento uniforme de multicamadas das partícula com hipoclorito de cálcio na camada-núcleo interna, cloreto de sódio na camada intermediária e hidratos de sulfato de magnésio na camada
5 externa.

As análises de SEM e EDS também mostram o revestimento de multicamadas de amostra 18, mostrado nas Figuras 3 e 4. A Figura 4 mostra que a amostra 18 é revestida com hidratos de sulfato de magnésio na camada intermediária e com
10 hidratos de sulfato de cobre na camada externa. A imagem microscópica e a análise EDS do revestimento via seção transversal das partículas cortadas foram reveladoras tal como mostrado nas Figuras 3 e 4. O revestimento mostrado com um material de cor azul na Figura 3 é sulfato de
15 cobre hidratado, e tem uma espessura de 25 μm com partícula de diâmetro de cerca de 1 mm. A análise de mapa elementar mostra claramente duas camadas com hidratos de sulfato de magnésio na camada intermediária e hidratos de sulfato de cobre na camada externa. O revestimento de
20 sulfato de cobre hidratado foi mostrado ser bem uniforme e de espessura em torno de 15-20 μm , enquanto que o revestimento com sulfato de magnésio hidratado foi o revestimento mais variável e mais fino com espessura de cerca de 7-15 μm .

Embora a presente invenção se refira principalmente para ter hipoclorito de cálcio anidro ou hidratado como materiais de núcleo e sais hidratados como o material de revestimento, a invenção pode abranger outras
25 incorporações onde os ingredientes ativos acima mencionados são parte do ou todo o material de núcleo. Preferivelmente, outros oxidantes desinfetantes tais como ácido tricloro-isocianúrico (TCCA), dicloro-isocianurato de sódio (SDCC), e cloro e bromo hidantoína assim como
30 misturas de oxidantes desinfetantes podem ser úteis como tal material de núcleo alternativo. Além disso, outros materiais de revestimento tais como organometálicos podem ser usados como materiais de revestimento alternativos em
35

vez dos materiais salinos acima citados. Além disso, a presente invenção também abrange o uso de outras técnicas de revestimento bem conhecidas tais como o uso de partículas núcleo-película para preparar as composições revestida. A composição de tais partículas núcleo-película pode variar de 10% de conteúdo médio de cloro (AvCl) até 80% de conteúdo médio de cloro.

Embora a invenção tenha sido descrita acima com referência a incorporações específicas da mesma, é óbvio que muitas trocas, modificações, e variações podem ser feitas sem sair do conceito inventivo aqui divulgado. Conseqüentemente, tenciona-se abranger todas tais trocas, modificações e variações que caiam dentro dos limites do espírito e abrangência ampla da reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de tratamento de água, caracterizada pelo fato de compreender: hipoclorito de cálcio revestido com um revestimento compreendendo pelo menos um sal anidro ou hidratado; sendo que a dita composição contém de cerca de 20% em peso a cerca de 80% em peso de cloro disponível baseado no peso total da dita composição, sendo que a dita composição contém de cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso de água de hidratação baseado no peso total da dita composição, e sendo que o dito revestimento compreende de cerca de 1% a cerca de 80% em peso do peso total da dita composição, e sendo que a dita composição é classificada como um oxidante não de Classe 5.1 ou como um oxidante de Classe 1 de NFPA ou de Classe 2 de NFPA.
2. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o dito hipoclorito de cálcio conter de cerca de 0% em peso a cerca de 12% em peso de água, baseado no peso total do dito hipoclorito de cálcio.
3. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o dito hipoclorito de cálcio ser uma partícula tendo um diâmetro variando de cerca de 40 a cerca de 5000 microns.
4. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o dito hipoclorito de cálcio ser uma partícula tendo um diâmetro variando de cerca de 200 a cerca de 5000 microns.
5. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o dito sal ser selecionado do grupo consistindo de sais inorgânicos anidros ou hidratados, sais orgânicos anidros ou hidratados, sais poliméricos anidros ou hidratados, e combinações dos mesmos.
6. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o dito sal hidratado ser selecionado do grupo consistindo de sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de haletos, sais de

metais alcalinos e alcalino-terrosos de sulfato, sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de fosfato, sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de silicato, sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de borato, 5 hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e combinações dos mesmos.

7. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o dito sal hidratado ser selecionado do grupo consistindo de 10 sulfatos de sódio, metaborato de lítio, carbonato de sódio, ortofosfato de sódio, mono-hidrogeno ortofosfato de sódio, fosfato de sódio, pirofosfato de sódio, tetraborato de sódio, silicato de sódio, sulfato de alumínio, metassilicato de sódio, sulfato de sódio e 15 alumínio, sulfato de magnésio, sulfato de potássio e alumínio, sulfato de zinco, sulfato de cobre, citrato de sódio, sal de sódio de poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), e combinações dos mesmos.

8. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o dito revestimento compreender ainda um ou mais ingredientes 20 adicionais selecionados do grupo consistindo de clarificadores de água, inibidores de crosta, amolecedores de água, inibidores de corrosão, algicidas, fungicidas, aglutinadores, e combinações dos mesmos, e os 25 ditos ingredientes adicionais estarem presentes numa quantidade variando de 0,1 a 5% em peso baseado no peso total da composição revestida.

9. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de os ditos 30 ingredientes adicionais serem selecionados do grupo consistindo de sulfato de cobre, sulfato de zinco, sulfato de alumínio, citrato de sódio, borato de sódio, tripolifosfato de sódio (STPP), hexametafosfato de sódio (SHMP), 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoína (DCDMH), 1,3- 35 dibromo-5,5-dimetil-hidantoína (DBDMH), 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil-hidantoína (BCDMH), 1,3-dicloro-5-etil-5-

metil-hidantoína (DBEMH), 1-bromo-3-cloro-5-metil-5-etil-hidantoína (BCEMH), tricloro-, dicloro- e monocloro-triazina, dicloreto dicloro-s-triazinatriona de sódio, sua forma hidratada, e combinações dos mesmos.

- 5 10. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de conter de cerca de 30% em peso a cerca de 60% em peso de cloro disponível, baseado no peso total da dita composição.
- 10 11. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de conter de cerca de 4% em peso a cerca de 30% em peso de água de hidratação, baseado no peso total da dita composição.
- 15 12. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser formada num comprimido ou pastilha.
13. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o dito sal ser sulfato de magnésio tetraidratado.
- 20 14. Composição de tratamento de água, caracterizada pelo fato de compreender: (a) uma camada-núcleo interna compreendendo hipoclorito de cálcio; (b) uma ou mais camadas intermediárias posicionadas sobre a camada-núcleo interna, as ditas camadas intermediárias compreendendo um ou mais sais inorgânicos hidratados ou anidros, sais orgânicos hidratados ou anidros, sais poliméricos hidratados ou anidros, hidróxidos de metais alcalinos, hidróxidos de metais alcalino-terrosos, e combinações dos mesmos, as ditas camadas intermediárias compreendendo de
- 25 cerca de 1% em peso a cerca de 80% em peso do peso total da composição; e (c) uma ou mais camadas externas posicionadas em cima das camadas intermediárias, as camadas externas compreendendo pelo menos um sal hidratado ou anidro, as camadas externas compreendendo de cerca de 1% em peso a cerca de 35% em peso do peso total
- 30 da dita composição; sendo que a dita composição contém de cerca de 20% em peso a cerca de 80% em peso de cloro disponível baseado no peso total da dita composição;
- 35

sendo que a composição contém de cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso de água de hidratação baseado no peso total da dita composição; e sendo que a dita composição é classificada como um oxidante não de classe 5.1 ou como um oxidante de Classe 1 de NFPA ou de Classe 2 de NFPA.

15. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de o dito hipoclorito de cálcio conter de cerca de 0% em peso a cerca de 12% em peso de água, baseado no peso total do dito hipoclorito de cálcio.

16. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de o dito hipoclorito de cálcio ser uma partícula tendo um diâmetro variando de cerca de 40 a cerca de 5000 microns.

17. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de o dito hipoclorito de cálcio ser uma partícula tendo um diâmetro variando de cerca de 200 a cerca de 5000 microns.

18. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de o dito sal ser selecionado do grupo consistindo de sais inorgânicos anidros ou hidratados, sais orgânicos anidros ou hidratados, sais poliméricos anidros ou hidratados, e combinações dos mesmos.

19. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de o dito sal hidratado ser selecionado do grupo consistindo de sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de haletos, sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de sulfato, sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de fosfato, sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de silicato, sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de borato, hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e combinações dos mesmos.

20. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de o dito sal

hidratado ser selecionado do grupo consistindo de sulfatos de sódio, metaborato de lítio, carbonato de sódio, ortofosfato de sódio, mono-hidrogeno ortofosfato de sódio, fosfato de sódio, pirofosfato de sódio, 5 tetraborato de sódio, silicato de sódio, sulfato de alumínio, metassilicato de sódio, sulfato de sódio e alumínio, sulfato de magnésio, sulfato de potássio e alumínio, sulfato de zinco, sulfato de cobre, citrato de sódio, sal de sódio de poli(ácido acrílico-co-ácido 10 maleico), e combinações dos mesmos.

21. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de a dita uma ou mais camadas externas compreenderem ainda um ou mais ingredientes adicionais selecionados do grupo consistindo 15 de clarificadores de água, inibidores de crosta, amolecedores de água, inibidores de corrosão, algicidas, fungicidas, aglutinadores, e combinações dos mesmos, e os ditos ingredientes adicionais estarem presentes numa quantidade variando de 0,1 a 5% em peso baseado no peso 20 total da composição revestida.

22. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de a dita camada externa compreender um ou mais ingredientes adicionais selecionados do grupo consistindo de sulfato 25 de cobre, sulfato de zinco, sulfato de alumínio, citrato de sódio, borato de sódio, tripolifosfato de sódio (STPP), hexametafosfato de sódio (SHMP), 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoína (DCDMH), 1,3-dibromo-5,5-dimetil-hidantoína (DBDMH), 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil- 30 hidantoína (BCDMH), 1,3-dicloro-5-etil-5-metil-hidantoína (DBEMH), 1-bromo-3-cloro-5-metil-5-etil-hidantoína (BCEMH), tricloro-, dicloro- e monocloro-triazina, dicloreto dicloro-s-triazinatriona de sódio, sua forma hidratada, e combinações dos mesmos, e sendo que os 35 ingredientes adicionais estão presentes numa quantidade variando de 0,01 a 5% em peso, baseado no peso total da composição revestida.

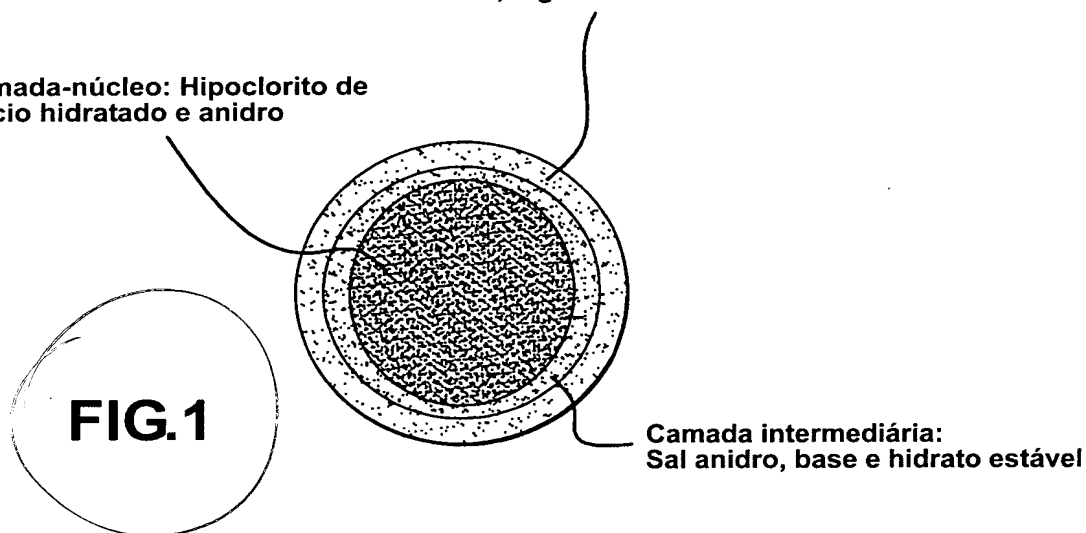
23. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de o dito sal inorgânico na dita camada intermediária compreender cloretos de metais alcalinos, sulfatos de metais alcalinos, fosfatos de metais alcalinos, silicatos de metais alcalinos, boratos de metais alcalinos, e combinações dos mesmos.
24. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de a camada intermediária ser um sal selecionado do grupo consistindo de cloreto de sódio, sulfato de sódio, borato de sódio, silicato de sódio, hidróxido de lítio, hidróxido de cálcio, e combinações dos mesmos.
25. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de conter de cerca de 30% em peso a cerca de 60% em peso de cloro disponível, baseado no peso total da dita composição.
26. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de conter de cerca de 4% em peso a cerca de 30% em peso de água de hidratação, baseado no peso total da dita composição.
27. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de ser formada num comprimido ou pastilha.
28. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de o dito sal ser sulfato de magnésio tetraidratado.
29. Composição de tratamento de água, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de a dita camada externa compreender um sal polimérico compreendendo de cerca de 0,5% a cerca de 15% em peso do peso total da dita composição.

1/2

Hipoclorito de cálcio revestido de multicamadas

Camadas externas: Hidrato, Hidrato estável de sal, Ingrediente ativo

Camada-núcleo: Hipoclorito de cálcio hidratado e anidro



Análise de mapa elementar de amostra 3 revestida

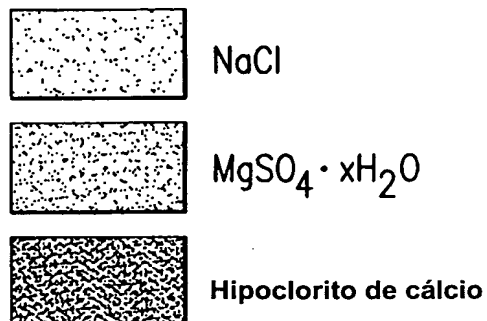
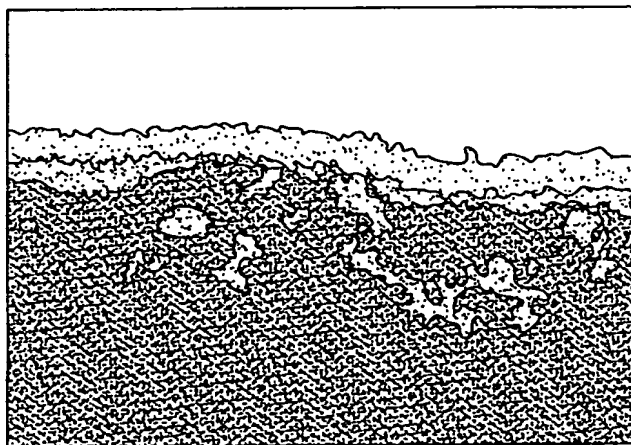


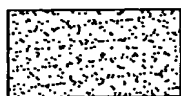
FIG.2

2/2

Imagem de amostra 16 revestida



Sulfato de cobre.zH₂O



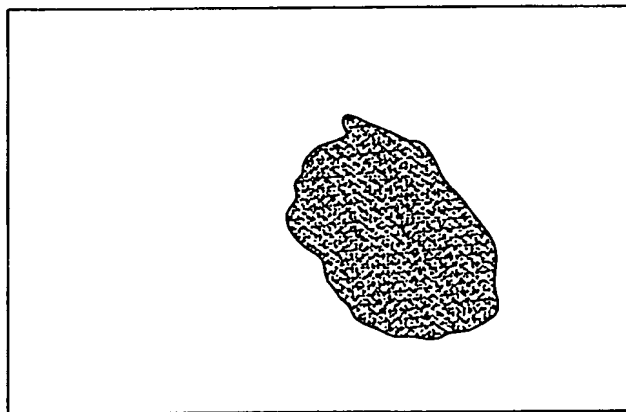
Sulfato de magnésio.xH₂O



Hipoclorito de cálcio

FIG.3

Análise de mapa elementar de amostra 16 revestida



Hipoclorito de cálcio

FIG.4

RESUMO"COMPOSIÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA"

A presente invenção refere-se a uma composição de tratamento de água compreendendo: hipoclorito de cálcio revestido com um revestimento compreendendo pelo menos um sal anidro ou hidratado. A presente invenção refere-se também a uma composição de tratamento de água, compreendendo: (a) uma camada-núcleo interna compreendendo hipoclorito de cálcio; (b) uma ou mais camadas intermediárias de sais selecionados posicionadas sobre a camada-núcleo interna, (c) uma ou mais camadas externas de sais selecionados posicionadas sobre as ditas camadas intermediárias.