

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480043364.2

[43] 公开日 2007年10月3日

[11] 公开号 CN 101048341A

[22] 申请日 2004.7.9

[21] 申请号 200480043364.2

[30] 优先权

[32] 2004.6.18 [33] US [31] 10/872,202

[86] 国际申请 PCT/US2004/021838 2004.7.9

[87] 国际公布 WO2006/009554 英 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.18

[71] 申请人 生物实验室公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 约翰·加里斯

[74] 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限责任
公司

代理人 王允方 刘国伟

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称

次氯酸钙组合物

[57] 摘要

本发明涉及次氯酸钙的稳定组合物，其含有具有足够高的焓和提供水释放以充分中止反应并降低大火可能性的能力的所选水合无机盐。

1. 一种组合物，其包含水合次氯酸钙与至少两种水合无机盐的混合物，所述水合无机盐具有至少 150 卡/克的焓 (ΔH) 且具有如熔点所界定的 19°C 至 200°C 的相变温度，由此所述混合物在吸热反应中提供水释放以充分中止危险反应并降低大火可能性，同时提供与含有单一水合无机盐的掺合物相比增加的氯稳定性。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物，所述水合次氯酸钙含有至少 55% 的有效氯。
3. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中所述水合次氯酸钙含有至少 65% 的有效氯。
4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述水合次氯酸钙含有 5% 至 22% 的水。
5. 根据权利要求 3 所述的组合物，其中所述水合次氯酸钙含有至少 5% 至 22% 的水。
6. 根据权利要求 5 所述的组合物，其中所述水合次氯酸钙含有约 5.5% 至 10% 的水。
7. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述水合次氯酸钙是以 40 重量% 至 90 重量% 的量存在。
8. 根据权利要求 7 所述的组合物，其中所述水合次氯酸钙的浓度是约 50 重量% 至 85 重量%。
9. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中所述水合次氯酸钙的浓度是约 60 重量% 至 80 重量%。
10. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述水合无机盐具有如熔点所界定的 19°C 至 200°C 的相变温度。
11. 根据权利要求 10 所述的组合物，其中所述水合无机盐具有如熔点所测量的介于约 45°C 与 90°C 之间的相变温度。
12. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述水合无机盐为氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硒化物、氢氧化物、氧化物、磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐、碳酸盐、硝酸盐或硫酸盐的无机水合盐。
13. 根据权利要求 12 所述的组合物，其中所述水合无机盐为选自由下列各物组成的群组的水合成员：氯化铝、氯化镁、硒化锂、碳酸钠、氯化锂、磷酸氢钠、偏硅酸钠、氢氧化锶、磷酸三钠、氟化钾、硫酸镁、氯化钙、硫酸钠、硫酸铝、四硼酸钠、硫酸镁、溴化镁、硫酸铝铷、氢氧化钡、硫酸铝钾、硝酸镁、磷酸氢钠、硫酸镍、硫酸锌、硫酸铍、硝酸锂、氯化锶、硝酸锌、焦磷酸钠、溴化钙、硫酸铜、硝酸铜、硝酸铝、四硼酸钠、氟化银、碘化钙、溴化锂、碘化锂、溴化锶、硝酸钙、碘化锶、溴化钠和硝酸锶。

14. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述水合无机盐为纯的水合无机盐或水合复盐或其他复杂水合盐。
15. 一种大火可能性降低的组合物,其包含水合次氯酸钙和至少两个选自由下列各物组成的群组的成员:硫酸镁七水合物、硫酸铝钾十二水合物、磷酸三钠十二水合物、三聚磷酸钠六水合物和四硼酸钠十水合物。
16. 根据权利要求15所述的组合物,其包含至少40重量%的水合次氯酸钙和以下各物中的至少两种:0.1至19重量%的硫酸镁七水合物、0.1至19重量%的磷酸铝钾十二水合物、0.1至19重量%的磷酸三钠十二水合物、0.1至10重量%的三聚磷酸钠六水合物和0.1至19重量%的四硼酸钠十水合物。
17. 根据权利要求15所述的组合物,其包含70%的水合次氯酸钙、14.3%的硫酸镁七水合物、9%的硫酸铝钾十二水合物、4.7%的磷酸三钠十二水合物和2%的三聚磷酸钠六水合物。
18. 根据权利要求15所述的组合物,其中所述次氯酸钙含有5%至22%的水。
19. 根据权利要求15所述的组合物,其中所述水合次氯酸钙的浓度是40至90重量%。
20. 一种大火可能性降低的组合物,其包含水合次氯酸钙、三聚磷酸钠六水合物、硫酸镁七水合物、硫酸铝钾十二水合物和磷酸三钠十二水合物。
21. 一种有效氯稳定性增加的组合物,其包含水合次氯酸钙和至少两个选自由下列各物组成的群组的成员:硫酸镁七水合物、硫酸铝钾十二水合物、磷酸三钠十二水合物、三聚磷酸钠六水合物和四硼酸钠十水合物。
22. 根据权利要求21所述的组合物,其包含至少40重量%的水合次氯酸钙和以下各物中的至少两种:0.1至19重量%的硫酸镁七水合物、0.1至19重量%的磷酸铝钾十二水合物、0.1至19重量%的磷酸三钠十二水合物、0.1至10重量%的三聚磷酸钠六水合物和0.1至19重量%的四硼酸钠十水合物。
23. 根据权利要求21所述的组合物,其包含70%的水合次氯酸钙、14.3%的硫酸镁七水合物、9%的硫酸铝钾十二水合物、4.7%的磷酸三钠十二水合物和2%的三聚磷酸钠六水合物。
24. 根据权利要求21所述的组合物,其中所述次氯酸钙含有5%至22%的水。
25. 根据权利要求21所述的组合物,其中所述次氯酸钙的浓度是40至90重量%。
26. 一种有效氯稳定性增加的组合物,其包含水合次氯酸钙、三聚磷酸钠六水合物、硫酸镁七水合物、硫酸铝钾十二水合物和磷酸三钠十二水合物。
27. 一种赋予次氯酸钙降低大火趋势的添加剂,其包含至少两个选自由下列各物组成的

- 群组的成员：硫酸镁七水合物、三聚磷酸钠六水合物、硫酸铝钾十二水合物、磷酸三钠十二水合物和四硼酸钠十水合物。
28. 根据权利要求 27 所述的添加剂，其进一步包含至少一种阻垢剂、净水剂、抗结块剂、湿润剂、粘合剂、膨胀剂、脱模剂、侵蚀剂、表面活性剂、助流剂和染料。
29. 一种降低次氯酸钙配方经历大火的趋势的方法，其包含向所述次氯酸钙中加入至少两种选自由下列各物组成的群组的水合无机盐：氯化铝、氯化镁、硒化锂、碳酸钠、氯化锂、磷酸氢钠、偏硅酸钠、氢氧化锶、磷酸三钠、氟化钾、硫酸镁、氯化钙、硫酸钠、硫酸铝、四硼酸钠、硫酸镁、溴化镁、硫酸铝铷、氢氧化钡、硫酸铝钾、硝酸镁、磷酸氢钠、硫酸镍、硫酸锌、硫酸铍、硝酸锂、氯化锶、硝酸锌、焦磷酸钠、溴化钙、硫酸铜、硝酸铜、硝酸铝、四硼酸钠、氟化银、碘化钙、溴化锂、碘化锂、溴化锶、硝酸钙、碘化锶、溴化钠和硝酸锶。
30. 根据权利要求 29 所述的降低次氯酸钙配方经历大火的趋势的方法，其包含向所述次氯酸钙中加入至少两个选自由下列各物组成的群组的成员：硫酸镁七水合物、硫酸铝钾十二水合物、磷酸三钠十二水合物、三聚磷酸钠六水合物和四硼酸钠十水合物。
31. 根据权利要求 30 所述的方法，其中将至少两个成员加入所述次氯酸钙中以提供包含 70% 水合次氯酸钙、14.3% 硫酸镁七水合物、9% 硫酸铝钾十二水合物、4.7% 磷酸三钠十二水合物和 2% 三聚磷酸钠六水合物的混合物。

次氯酸钙组合物

技术领域

本发明一般涉及次氯酸钙的稳定组合物，且更特定而言涉及具有改良稳定性的组合物。另一方面，本发明涉及稳定次氯酸钙的方法。

背景技术

对次氯酸钙 (cal hypo) 已经关注了近 100 年。最初，生产含有约 35% 有效氯的未精炼次氯酸钙，其被称作“漂白粉”。在 20 世纪 30 年代，制造商在次氯酸钙的精炼上取得成功，生产出含有 80% 或更高有效氯的无水次氯酸钙。在数起火灾之后，研究显示具有 70% 有效氯的次氯酸钙不如 80% 有效氯那样活泼，因此制造商将无水次氯酸钙限定在 70% 有效氯。

在 20 世纪 60 年代晚期及 20 世纪 70 年代早期所发生的多起船上火灾中，涉及含有 70% 有效氯的无水次氯酸钙且其造成主要的财产破坏和生命损失。由于这些事件，次氯酸钙的制造商生产反应性较低的水合形式的次氯酸钙。参看美国专利第 3,544,267、3,895,099 和 4,053,429 号。他们还取得与无水次氯酸钙混合以形成水合次氯酸钙的水合盐的专利。参看美国专利第 3,793,216 号。

如 *Chemical Economics Handbook, Hypochlorite Bleaches* (2003) SRI International 中所示，可使用含有至少 65% 有效氯和约 5.5 至 16% 水的水合次氯酸钙。含有 5.5 至 10% 水分的水合次氯酸钙变为市面上最常见的形式且被联合国命名为 UN 2880。即使具有 10% 水分，二水合物次氯酸钙仍未达到完全水饱和，完全饱和将为约 17% 水。市售次氯酸钙的水含量低于饱和，这是因为更高的水含量将对次氯酸钙的稳定性具有负面影响。由于存在水分含量、温度和湿度，次氯酸钙中的有效氯的稳定性损失在所属领域中众所周知，参看美国专利第 3,544,267, 4,355,014 和 4,965,016 号以及 Bibby 和 Milestone, *J. Chem. Tech. Biotechnol* (34A), 第 423-430 页 (1984)。

除 Clancey, *Journal of Hazardous Materials*, (1) 第 83-94 页, (1975/76) 所提出的船上材料的存储改变外，水合次氯酸钙的商业化也使得次氯酸钙在海运上更加安全。此看来由 Mandell, *Fire Technology* (7), 第 157-161 页 (1971) 的著作证实，所述著作根据差示扫描量热法 (DSC) 显示水合次氯酸钙在 40°C 下吸热。此吸热现象在无水材料中并不

存在，人们认为其会提供热沉（heatsink）以中止放热，使得不会发生传播。所述研究还使用并入点燃的火柴、点着的香烟或一滴甘油以作为次氯酸钙的点火源的测试。

Cardillo, *Rev. Combust.*, (48) 第 300-305 页（1994）的研究总结出，加入水分会降低次氯酸钙的放热分解发生的温度。他们还总结出在分解过程中所产生的热将会增加。Gray 和 Halliburton, *Fire Safety Journal* (35), 第 223-239 页（2000）基于 20 世纪 90 年代末所发生的海上火灾研究了水合次氯酸钙。他们总结出水合次氯酸钙对于大量材料所具有的临界周围温度低于先前所想。两个研究都证实水合次氯酸钙并不如先前所报导的那样对放热分解稳定。联合国危险品运输（UN Transport of Dangerous Goods, TDG）小组委员会使用对各种所制造的次氯酸钙所进行的自加速分解测试（SADT）证实这一情况。参看 UN/SCETDG/21/INF.8 (2002)。

虽然长期以来一直在改良有效氯并降低次氯酸钙的反应性，但是也同样地研究使用次氯酸钙的另一困难，即形成钙垢。因为次氯酸钙最早用作液体漂白化合物，所以诸如碳酸钙的污垢已经成为问题。已经加入阻垢剂（诸如焦磷酸钠、三聚磷酸钠、聚丙烯酸钠、膦酸丁烷三羧酸和 PESA 和/或聚马来酸的碱金属盐）以改良次氯酸钙溶液的透明度或防止钙敏感性肥皂和清洁剂分解或减少馈入次氯酸钙的设备中的成垢。Mullins 的美国专利第 5,112,521 号和 Faust 的美国专利第 3,669,894 号也证实所属领域技术人员所了解的一切；难以发现可与次氯酸钙混合的添加剂，这是因为那些添加剂可影响次氯酸钙的稳定性，从而尤其在高温下造成有效氯损失。

使用诸如以下物质的喷雾粒状低熔点水合无机盐，研究者已经加入降低粉尘化并增加对由点着的香烟、火柴或一滴甘油引起的点火的抗性的材料：硫酸镁水合物、四硼酸钠水合物、硫酸铝水合物和磷酸钠水合物；参看美国专利第 4,146,676 号。此外，类似氯化钠的碱金属盐和类似氢氧化钙的碱性物质的涂层也可用于将组合物缓冲至高于 pH 9。'676 和 Pickens 的 WO 99/61376 都赞成存在酸性物质会引起存储稳定性下降。

其他研究者已经向次氯酸钙中加入材料以提供其他功能。对于水处理而言，Loehr 的美国专利第 4,747,978 号加入 0.1 至约 3% 水溶性铝盐以增加水透明度。Pickens 加入水合铝盐，只要其经等量的水合硼酸盐中和即可。Girvan 的美国专利第 5,676,844 号加入水合硼酸盐或硼酸以改良次氯酸钙的性质。Robson 在美国专利第 3,560,396 号中使用次氯酸钙的喷雾干燥硝酸钠制剂以降低反应性。

仅有两种含有次氯酸钙的混合配方的本发明组合物对有效氯的损失显示增加的稳定性。Jaszka 的美国专利第 3,036,013 号加入将与次氯酸钙反应以在各颗粒表面形成不可溶钙盐的可溶性盐的溶液。这种涂层将增加在湿度和水分存在下粒子的稳定性。所述

涂层还将减缓组合物的溶解速率。合适的盐包括硅酸钠、硼酸钠、碳酸钠、磷酸三钠、磷酸二钠和氟化钾。*Murakami* 的美国专利第 4,355,014 号中的组合物使用至少 5% 的氢氧化钙以增加含有至少 4% 且至多 22% 水分的组合物的稳定性。在两种情况下, 方法和/或所加入的材料都导致次氯酸钙溶解速率的降低。当在水处理应用或其他需要快速剂量的游离有效氯的应用中加入无水颗粒掺合物形式的材料时, 这并不是想要的效果。

回应于 20 世纪 90 年代所发生的海上火灾和零售店火灾, 次氯酸钙制造商和销售商继续研究如何使次氯酸钙更安全。基于 US 3,793,216 的结果, *Girvan* 在 US 5,676,844 中提出反应性更低的组合物以及所述组合物的溶藻及杀真菌益处。

美国专利第 6,638,446 号使用 UN DOT 氧化剂测试以对其材料进行分类, 所述材料含有硫酸镁七水合物作为非氧化剂。这也是 *Pickens* 在 WO 99/61376 中所主张的。归因于基于相对湿度、纤维素源和点火丝组成及直径的可变性, 用于对作为氧化剂的材料进行分类的这一测试已经在详细研究下进行; 参看 *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* (14), 第 431-434 页, (2001) 和 *Journal of Safety and Environment* (2), 第 32-35 页, (2002)。因为纤维素具有吸湿性, 所以结合水可干扰这一测试的结果。'446 专利的教导不同于其他使用点着的香烟、点燃的火柴或一滴甘油的先前测试, 这是因为这些测试都由于缺乏燃料而要求不高。更好的测试为比 UN/DOT 氧化剂测试更严格且更具再现性的测试。

通过在反应以及反应自身中的延时和对样品造成的破坏量, 记录在美国专利第 3,793,216 号中使用一滴甘油所显示的组合物反应性。甘油以及制动液尤其可与次氯酸钙反应。在化学上已经详述与制动液的反应, 参看 *Journal of Forensic Sciences* (36), 第 902-907 页, (1991)。这个放热化学反应最初具有延迟期直到火球喷出, 火球持续数秒且消耗所有的制动液和大部分或所有的次氯酸钙, 其取决于所用材料的数量。次氯酸钙的“新鲜度”也是反应中的因素。

由于香烟、火花或由有机化合物引起的一滴污染所造成的分解, 所以用于将无水次氯酸钙改变成水合次氯酸钙的基本准则是使得产品更加安全。向无水次氯酸钙中加入水会改变包括 UN 2880 的唯一危险品化学命名的材料的特征, 然而, 水合次氯酸钙仍然是消费者可购买到的高度反应性材料。未料想到的消费者并不能敏锐地了解所述材料所引起的潜在危险。因此, 需要制造含有提供给消费者可安全运输、存储和使用的产品的配方的次氯酸钙。因此, 需要改良次氯酸钙配方的安全性以提供稳定、安全、快速溶解和功能性的掺合物以用于水处理及其他应用。

发明内容

需要可对水处理及其他应用快速提供游离有效氯的稳定、更安全、快速溶解和多功能的次氯酸钙配方。本发明提供用于这些需求的溶液。

附图说明

通过参考附图将进一步理解本发明，其中：

图 1 为 3 个重复的次氯酸钙与制动液的反应随时间的温度图。

图 2 为相比次氯酸钙掺合物与制动液的反应，次氯酸钙与制动液的反应（对照）随时间的温度图。

图 3 为相比次氯酸钙与碳酸氢钠的掺合物和制动液，次氯酸钙和制动液随时间的温度图。

具体实施方式

出于提供对本发明原理的进一步理解的目的，现在将参考本发明的优选实施例。特定语言将用于描述相同物质；然而，应了解并不打算由此限制本发明的范畴。

许多水合盐及其他化学物可在加热时产生吸热反应，参看 WO 99/11455。对于水合盐而言，吸热反应通常是作为相变（意即固体变成液体）的一部分发生，因此在释放水时发生吸热。各种化合物在不同温度下发生相变。出于简化目的，熔点在本文中用作相变点。指定盐的相变点可低于周围温度（意即磷酸二钾六水合物）或高于水的沸点（意即氯化镁六水合物）。参看 *Thermochemica Acta* (67), 第 167-179 页 (1983)。当发生这种吸热反应时，其对于指定应用的适当水释放而言是必需的。

所吸收的热能的量对于各种水合化合物而言有所不同。类似水的重量百分比或结合水的绝对数目的属性并不是可吸收多少热能的良好尺度。焓 (ΔH) 是测量所吸收的热能的最好手段，然而，大多数测量是使用材料摩尔数进行的。从配方角度来看，重量是测量材料的更常用手段，因此，应基于重量优化使用。对于这两种化学性质而言，使用各种参考文献得到表 1: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 第 80 版 (1999), D. R. Lide; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 第 52 版 (1971), R. Weast; *The Merck Index*, 第 13 版 (2001), M. J. O'Neil 等人; 和 *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (1952), F. D. Rossini 等人。表 1 为广泛列表，但并不是详尽列表。虽然这里引用纯水合无机盐和复盐，但是本发明也涵盖其他更复杂的水合盐。

表 1

盐	熔点 ℃	结合水	ΔH_f 千卡/摩尔	分子量	ΔH 卡/克	水百分比
氯化铝	100	6	-641.1	241.4	530.6	44.8
氯化镁	117	6	-597.4	203.3	478.2	53.2
硒化锂	n/a	9	-729.0	255.0	461.6	63.6
碳酸钠	33-35	10	-975.6	286.1	444.9	63.0
氯化锂	n/a	3	-313.5	96.4	439.9	56.1
磷酸氢钠	37	12	-1266.4	358.1	433.9	60.4
偏硅酸钠	40-48	9	-1002.0	284.2	418.0	57.1
氢氧化锶	100	8	-801.2	265.8	412.0	54.2
磷酸三钠	~75	12	-1309.0	380.1	408.8	56.9
氟化钾	19.3	4	-418.0	130.1	402.2	55.4
硫酸镁	150	7	-808.7	246.5	400.0	51.2
氯化钙	30	6	-623.2	219.0	394.3	49.4
硫酸钠	32.4	10	-1033.5	322.2	386.7	55.9
硫酸铝	86	18	-2118.5	666.4	385.8	48.7
四硼酸钠	~75	10	-1497.2	381.4	371.0	47.3
硫酸镁	70-80	6	-736.6	228.5	369.0	47.3
溴化镁	165	6	-575.4	292.2	359.0	37.0
硫酸铝铷	99	12	-1448.0	520.8	356.0	41.5
氢氧化钡	78	8	-799.5	315.5	351.5	45.7
硫酸铝钾	80 - 92.5	12	-1447.7	474.4	347.6	45.6
硝酸镁	89	6	-624.4	256.4	346.5	42.2
磷酸氢钠	48.1	7	-913.3	268.1	340.6	47.1
硫酸镍	31.5	7	-712.9	280.9	339.3	44.9
硫酸锌	100	7	-735.1	287.5	336.0	43.9
硫酸铍	~100	4	-576.3	177.1	333.6	40.7
硝酸锂	29.9	3	-328.6	123.0	324.6	44.0
氯化锶	~60	6	-627.1	266.6	308.7	40.6
硝酸锌	36.4	6	-550.9	297.5	299.2	36.3
焦磷酸钠	76.3	10	-1468.2	446.1	290.1	40.4
溴化钙	38	6	-597.2	308.0	289.3	35.1
硫酸铜	110	5	-544.5	249.7	286.2	36.1
硝酸铜	24.4	6	-504.3	295.6	284.5	36.6
硝酸铝	73	9	-897.3	375.1	275.9	43.2
四硼酸钠	120	5	-1143.5	291.3	263.7	30.9
氟化银	n/a	4	-331.5	198.9	260.5	36.2
碘化钙	n/a	8	-700.7	437.9	252.4	32.9
溴化锂	44	2	-229.9	122.3	250.4	29.5
碘化锂	73	3	-285.0	187.9	249.2	28.8
溴化锶	88	6	-604.4	355.5	243.3	30.4
硝酸钙	~40	4	-509.4	236.2	229.4	30.5
碘化锶	90	6	-571.2	449.5	197.8	24.1
溴化钠	36	2	-227.3	138.9	184.4	25.9
硝酸锶	100	4	-514.5	283.7	176.4	25.4

n/a – 无资料

对于应用于次氯酸钙而言，自盐水合物释放水是很重要的。如果水释放太过容易，那么水可能易于转移至次氯酸钙中，从而降低氯稳定性。如果水不能足够迅速地释放，那么次氯酸钙的分解可能在大火中压倒系统。本发明提供至少两种水合盐与次氯酸钙的掺合物，其提供水释放以充分中止反应并降低大火可能性，同时与目前可得到的掺合物相比提供增加的氯稳定性。在本文中也揭露含有其他吸热化合物和次氯酸钙的本发明掺合物。此外，本发明的掺合物通过并入用于本发明组合物的各种应用的其他水处理功能而对使用者提供附加益处。

如先前所示，水合次氯酸钙为本发明中所用的优选消毒剂。在优选实施例中，水合次氯酸钙含有至少 55% 的有效氯且更优选为至少 65% 的有效氯。水合次氯酸钙理想地含有 5% 至 22% 的水，且更优选地，水合次氯酸钙含有约 5.5% 至 10% 的水。

本发明的水合次氯酸钙组合物的浓度介于约 40 重量% 与 90 重量% 之间。本发明的组合物优选含有介于约 50% 与 85% 之间的水合次氯酸钙。本发明的组合物最好含有约 60% 至 80% 的水合次氯酸钙。

在本发明的优选实施例中，水合盐具有如熔点所界定的介于 19°C 与 200°C 之间且更优选介于 45°C 与 90°C 之间的相变温度。纯水合盐、水合复盐或复杂水合盐为氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硒化物、氢氧化物、氧化物、磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐、碳酸盐、硝酸盐和/或硫酸盐的无机水合盐。

优选的水合无机盐呈现至少 150、更优选为至少 250 卡/克的焓（以卡/克计）。

满足这些焓和熔点标准的无机盐水合物为以下各盐的水合物：氯化铝、氯化镁、硒化锂、碳酸钠、氯化锂、磷酸氢钠、偏硅酸钠、氢氧化锶、磷酸三钠、氟化钾、硫酸镁、氯化钙、硫酸钠、硫酸铝、四硼酸钠、硫酸镁、溴化镁、硫酸铝铷、氢氧化钡、硫酸铝钾、硝酸镁、磷酸氢钠、硫酸镍、硫酸锌、硫酸铍、硝酸锂、氯化锶、硝酸锌、焦磷酸钠、溴化钙、硫酸铜、硝酸铜、硝酸铝、四硼酸钠、氟化银、碘化钙、溴化锂、碘化锂、溴化锶、硝酸钙、碘化锶、溴化钠和硝酸锶。代表性水合物显示于上表 1 中。

本发明的优选组合物包括具有降低的大火可能性的组合物，其包含水合次氯酸钙和至少两个选自由下列各物组成的群组的成员：硫酸镁七水合物、硫酸铝钾十二水合物、磷酸三钠十二水合物、三聚磷酸钠六水合物和四硼酸钠十水合物。

更特定而言，本发明的优选组合物为具有降低的大火可能性的组合物，其包含水合次氯酸钙、三聚磷酸钠六水合物、硫酸镁七水合物、硫酸铝钾十二水合物和磷酸三钠十

二水合物。

更特定而言，本发明的更优选组合物为包含约 40 至约 90% 水合次氯酸钙、0.1 至 19% 硫酸镁七水合物、0.1 至 19% 硫酸铝钾十二水合物、0.1 至 19% 磷酸三钠十二水合物和 0.1 至 10% 三聚磷酸钠六水合物的组合物。

根据本发明的另一方面，提供用于赋予次氯酸钙与三聚磷酸钠六水合物的掺合物降低的大火趋势的添加剂组合物，其包含至少一个选自由下列各物组成的群组的成员：硫酸镁七水合物、硫酸铝钾十二水合物、磷酸三钠十二水合物和四硼酸钠十水合物。

在本发明的另一方面，提供一种方法，其中向次氯酸钙中加入包含 40 至约 90% 水合次氯酸钙、0.1 至 19% 硫酸镁七水合物、0.1 至 19% 硫酸铝钾十二水合物、0.1 至 19% 磷酸三钠十二水合物、0.1 至 10% 三聚磷酸钠六水合物和 0.1 至 10% 四硼酸钠十水合物和 0.1 至 10% 四硼酸钠十水合物的掺合物。

本发明的消毒组合物优选为直径大于 150 微米的具有任何尺寸或形状 of 的固体颗粒状产品。粒状次氯酸钙消毒组合物优于粉末次氯酸钙消毒组合物，这是因为粉末所固有的吸入危险（呼吸式粉末为直径小于约 10 微米的粒子或粒子聚集体）。本发明的粒状消毒组合物是由任何已知的静态或进行中混合或掺合技术（诸如 V 型掺合器、带式掺合器、螺杆进料器等等）制备而来。或者，可使用干式粒度增大法（优选为共压制或粒化法）将本发明混合物从粉末掺合物压制成颗粒。

诸如阻垢剂、净水剂、抗结块剂、湿润剂、粘合剂、膨胀剂、脱模剂、阻蚀剂、表面活性剂、助流剂或染料的其他组份也可并入本发明的组合物中。这些组份的选择是在所属领域技术人员的能力范围内。

本发明的组合物优选用于处理类似游泳池、温泉、热浴盆、抽水马桶、反射池、工业水系统、喷泉等的再循环水系统。本发明将通过经由适当的应用方法使有效量的本发明的消毒组合物与水系统接触来消毒、澄清并降低水系统中的藻类出现。应用方法可为手动或自动方法。

现在将参考特定实例。应了解提供实例是为了更全面地描述优选实施例，且并不打算由此限制本发明的范畴。

实例 1

图 1 显示单一批次的次氯酸钙与制动液反应的可预测性。如先前所述，次氯酸钙在聚乙二醇醚的自由基解聚合反应中与 Dot 3 制动液（Prestone）剧烈反应。对于指定批次的次氯酸钙可预测 50 克次氯酸钙与 10 毫升（ml）制动液的反应。基于次氯酸钙批次的属性（诸如时期、水分含量和粒度），不同批次的次氯酸钙的反应可有所变化。

在图 1 中所进行的温度测量是用具有数据采集软件 (Fisher Scientific) 的 IR 温度计进行的。温度计的最高温度为 300 摄氏度 (°C)。如果曲线在 300°C 下平坦, 那么在此期间将超过这一最高温度。

图 2 显示各种水合化合物与次氯酸钙掺合的混合物的反应。掺合物含有 15 克水合材料和 35 克次氯酸钙。将其与含有 50 克次氯酸钙的对照物进行比较。焓 (ΔH) 和熔点 (mp) 为各化合物改变反应曲线的属性。各化合物与次氯酸钙的潜在相互作用也可能引起反应曲线以及产品稳定性的改变。

图 2 明确显示, 如硫酸钠十水合物 (mp 32.4°C) 和偏硅酸钠九水合物 (mp 40°C) 的降低的温度输出所示, 低熔点显然为减少反应的最重要因素。同样明显的是, 焓也很关键, 这是因为与硫酸钠十水合物的反应大体上减少 ($\Delta H = 386.7$ 卡/克), 然而, 与偏硅酸钠九水合物 ($\Delta H = 418.0$ 卡/克) 的反应提供反应的几乎完全中止。

实例 2

降低次氯酸钙的反应性仅为本发明的一方面。少数添加剂甚至可与次氯酸钙相容。本文中的本发明混合物甚至在经受对次氯酸钙中所存在的有效氯具有降解作用的条件后仍可稳定提供高有效氯含量。本发明的其他方面也将为人们所了解。

如先前所述, 次氯酸钙随时间降解。存在热和水分会加速所述降解。本发明混合物是在周围湿度条件下于 40 摄氏度下存储于对流烘箱中。这些条件将表示所述材料的潜在货仓和运输条件。表 2 显示本发明配方的增加的氯稳定性。

各 200 克样品都含有 70% (47% 有效氯) 次氯酸钙、2% 三聚磷酸钠六水合物和剩余量的如下文所示的组成。配方组份为硫酸镁七水合物 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)、磷酸三钠十二水合物 ($TSP \cdot 12 H_2O$)、四硼酸钠十水合物 ($Borax \cdot 10 H_2O$) 和硫酸铝钾十二水合物 ($K-Alum \cdot 12H_2O$)。

表 2

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$TSP \cdot 12H_2O$	$Borax \cdot 10H_2O$	$K-Alum \cdot 12H_2O$	存储天数	存储温度 °C	材料稠度	有效氯百分比
28.0%	-	-	-	56	40	无水	28.3
-	28.0%	-	-	61	40	无水	28.3
-	-	28.0%	-	63	40	无水	22.3
-	-	-	28.0%	60	40	潮湿	30.7
7.0%	7.0%	7.0%	7.0%	62	40	无水	38.2
9.3%	9.3%	-	9.3%	61	40	无水	42.7
9.3%	18.7%	-	-	56	40	无水	35.5

-	9.3%	-	18.7%	55	40	无水	38.1
-	18.7%	-	9.3%	59	40	无水	33.7
9.3%	-	9.3%	9.3%	55	40	无水	32.5
3.5%	17.5%	3.5%	3.5%	61	40	无水	37.9
3.5%	3.5%	3.5%	17.5%	60	40	潮湿	37.4
3.5%	3.5%	17.5%	3.5%	54	40	无水	18.8

上述实验显示磷酸三钠十二水合物似乎对氯稳定性具有正面影响且四硼酸钠十水合物似乎在更高含量下对稳定性具有负面影响。大量的硫酸铝钾十二水合物对氯稳定性不具有负面影响，但使得样品潮湿，这不是商业产品所能接受的。

实例 3

基于实例 2 的结果，对材料稠度和产品流动性进行简化实验。从实验中去除四硼酸钠十水合物。200 克样品是由固定量的硫酸铝钾（标称浓度 9%）组成以对池水提供益处，同时最小化对产品流动性的影响。配方含有 2% 三聚磷酸钠六水合物和 70% 次氯酸钙。以不同的百分比调配硫酸镁七水合物和磷酸三钠十二水合物以组成最终 19% 的配方。使用含有单纯次氯酸钙的对照物作为比较流动性结果的基础。将样品在对流烘箱中于 50℃ 及周围湿度条件下存储 6 天。这一温度表示产品所能暴露的可能性短期运输及存储条件。结果显示于表 3 中。

表 3

MgSO ₄ 7H ₂ O	TSP 12H ₂ O	存储天数	存储温度 ℃	流动性等级	材料稠度	流动性描述
对照物		6	50	10	无水	自由流动颗粒
19.0%	-	6	50	9	轻微潮湿	轻微颗粒结块
-	19.0%	6	50	2	无水	无水结块颗粒
14.3%	4.7%	6	50	10	无水	自由流动颗粒
4.7%	14.3%	6	50	6	无水	在敲打容器后自由流动
9.5%	9.5%	6	50	6	无水	在敲打容器后自由流动

次氯酸钙对照材料为在暴露于测试条件后自由流动的粒状材料。在材料稠度和流动性上与次氯酸钙相等的唯一样品为含有 14.3% 硫酸镁七水合物和 4.7% 磷酸三钠十二水合物的样品。含有 19% 硫酸镁七水合物的样品轻微潮湿，伴随有颗粒彼此粘附并粘附至容器侧面。含有 19% 磷酸三钠十二水合物的样品是无水的且成块状，其中破碎颗粒块状物需要很大努力。含有分别为 4.7% 及 14.3% 和 9.5% 的各硫酸镁七水合物和磷酸三钠十

二水合物的样品在敲打样品容器后自由流动。

实例 4

称重不同配方的各种 800 克样品，掺合并包装于高密度聚乙烯（HDPE）商业包装中。测试商业包装中的这些较大规模混合物的稳定性、材料稠度和流动性以及 pH 值。这些混合物是从 70%（47%有效氯）水合次氯酸钙、2%三聚磷酸钠六水合物和剩余 28%的含有硫酸镁七水合物、磷酸三钠十二水合物和硫酸铝钾十二水合物的混合物开始。将这些样品在对流烘箱中于 40℃及周围湿度条件下存储超过 3 个月的时期。结果显示于表 4 中。

表 4

MgSO ₄ 7H ₂ O	TSP 12H ₂ O	K-Alum 12H ₂ O	存储天 数	存储温度 ℃	材料稠度	有效氯百分比	pH
28.0%	-	-	110	40	轻微潮湿	27.3	10.1
-	28.0%	-	110	40	轻微潮湿	19.2	11.1
-	-	28.0%	110	40	非常潮湿	27.5	8.1
14.0%	14.0%	-	110	40	无水	34.8	10.4
-	14.0%	14.0%	110	40	无水	36.1	9.1
14.0%	-	14.0%	-110	40	潮湿	20.0	8.3
9.3%	9.3%	9.3%	110	40	无水	34.5	9.0

实例 4 的结果最后显示磷酸三钠十二水合物对含有硫酸镁七水合物或硫酸铝钾或这两种材料的次氯酸钙配方的稳定性和材料稠度具有协同影响。这些稳定的配方也具有低达 9.0 的 pH 值。如所属领域技术人员先前所述，加入次氯酸钙中的酸性材料使得次氯酸钙不稳定。接近中性的 pH 值在许多水处理应用中为一优势，尤其是在游泳池和温泉中，这是因为氯功效和游泳者舒适感在 pH 7.5 是最佳的。

实例 5

虽然无机盐水合物释放水以中止次氯酸钙与制动液的反应，但是其他无机化合物也可对这一反应具有影响。硼酸在加热时分解并释放水，因此有效地减少放热反应。30%碳酸氢钠与 70%次氯酸钙的混合物在加热时分解以释放二氧化碳，因此减少放热反应。其说明于图 3 中。

基于实例 1-4 的结果，可规定各种无机盐水合物的范围。稳定配方含有至多 30%的两种盐水合物中的每一种。盐水合物可选自由下列各物组成的群组：硫酸镁七水合物、硫酸铝钾十二水合物、磷酸三钠十二水合物、三聚磷酸钠六水合物和四硼酸钠十水合物。更优选地，组合物可含有 0.1 至 19%硫酸镁七水合物、0.1 至 19%硫酸铝钾十二水合物、

0.1 至 19%磷酸三钠十二水合物、0.1 至 10%三聚磷酸钠六水合物和 0.1 至 10%四硼酸钠十水合物。

上述内容的其他变化和修改将为所属领域技术人员所了解且并不打算由随附于本文的权利要求所涵盖。

3个重复的次氯酸钙+制动液反应

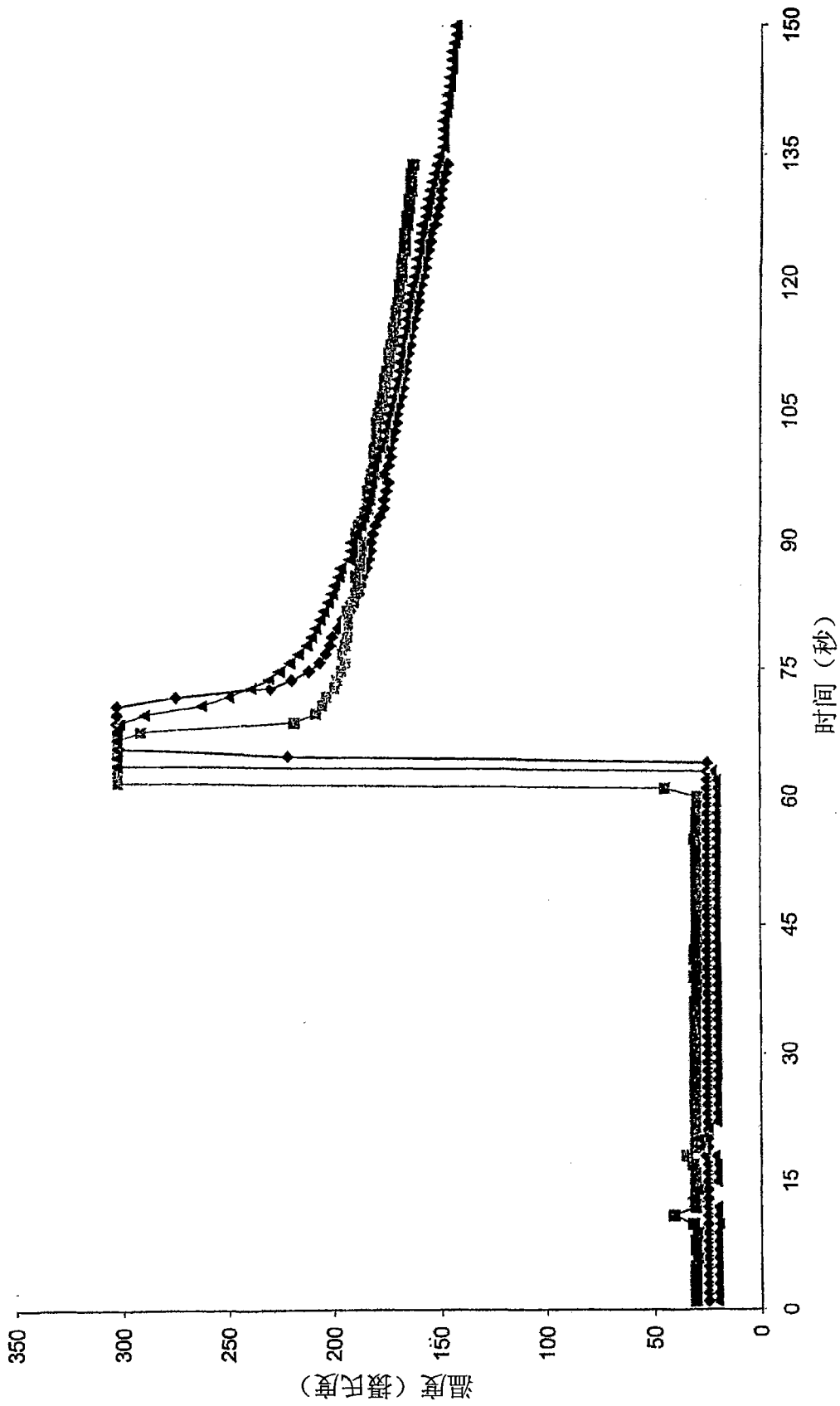


图1

与次氯酸钙掺合物+制动液之反应相比，
次氯酸钙+制动液之反应（对照）

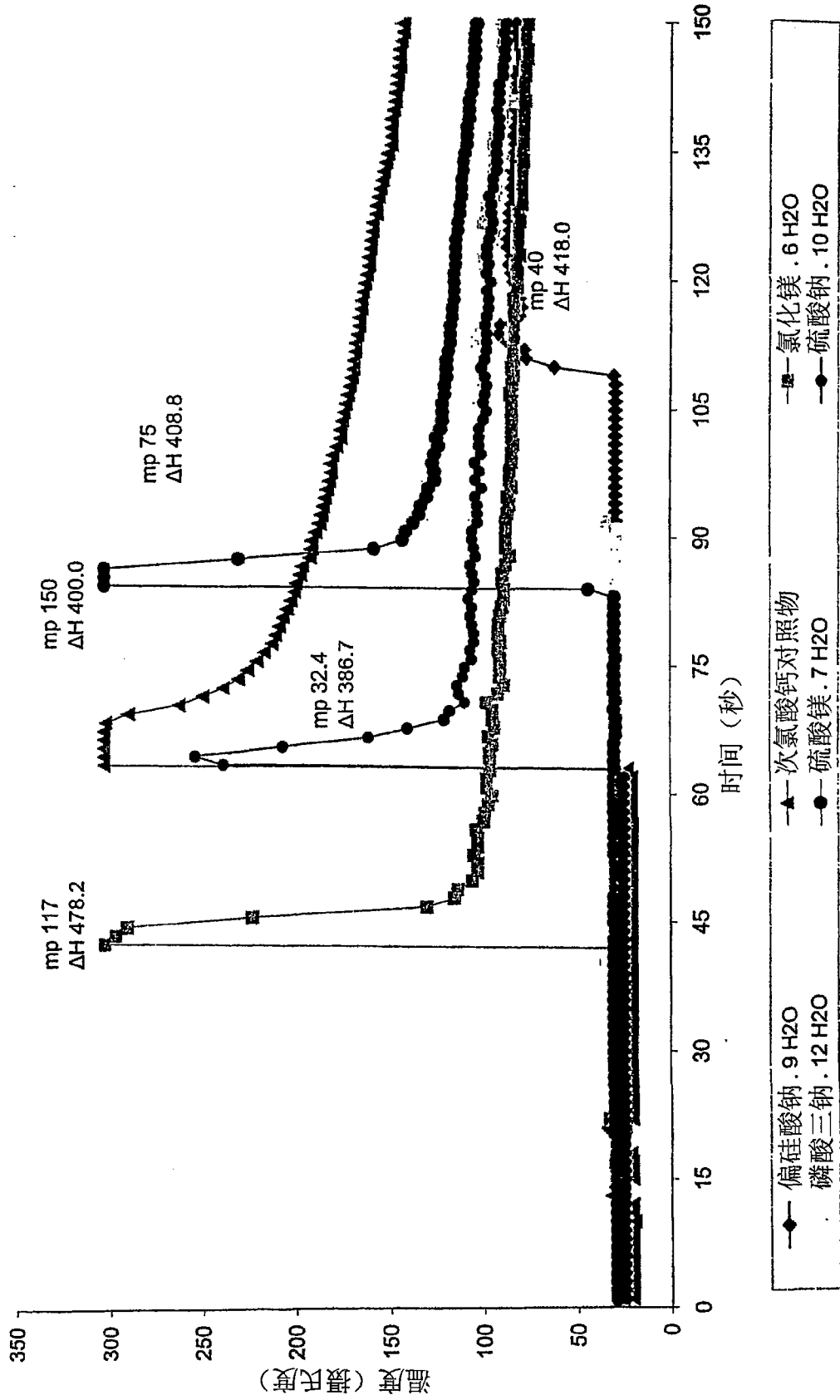


图2

与次氯酸钙和碳酸氢钠的掺合物+制动液相比，
次氯酸钙+制动液

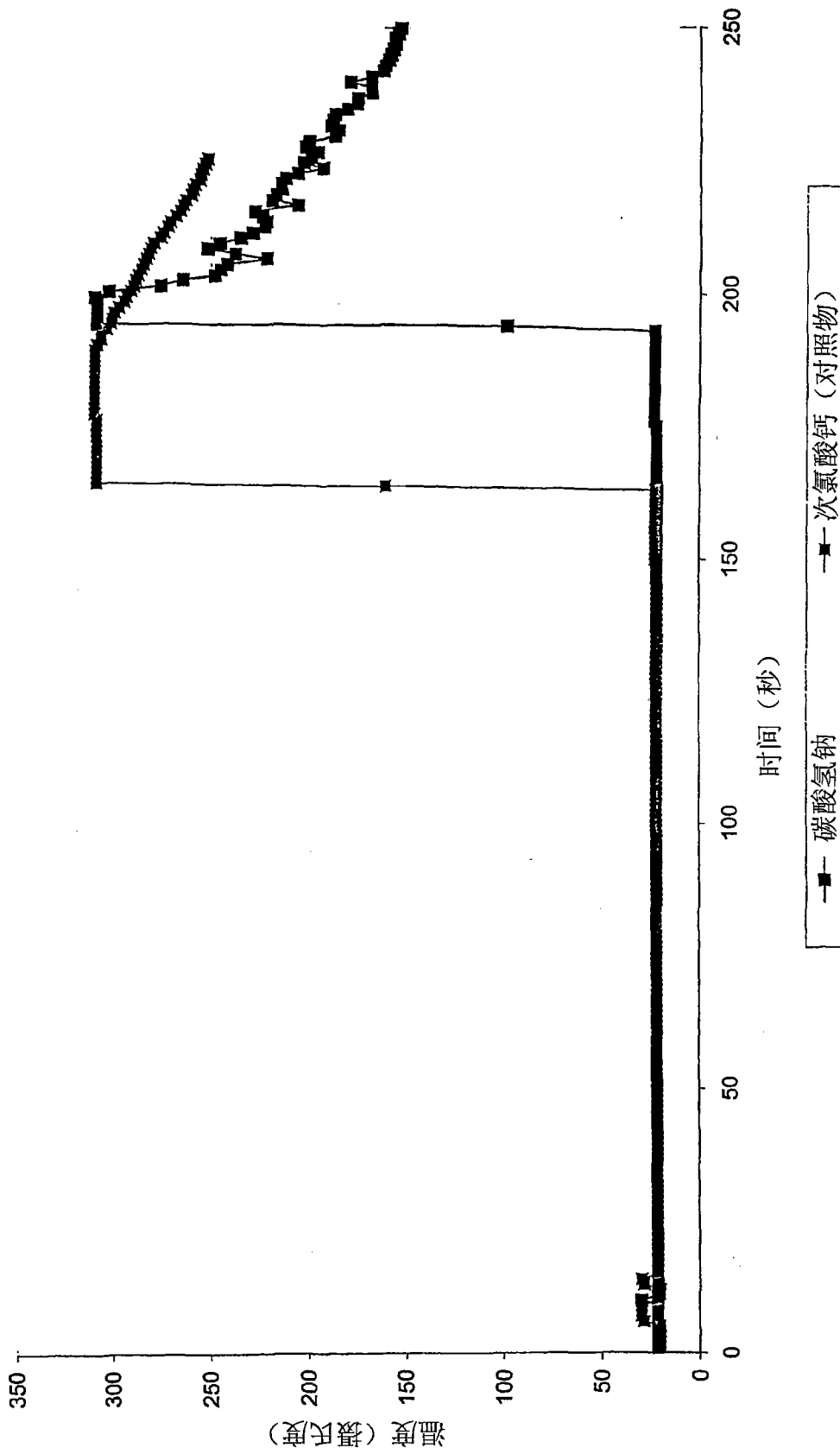


图3