

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



EST

Delegatura de Propiedad Industrial

OKA

Organizacion y Digitalizacion CSA Ltda

División de Nuevas Creciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

09 - 3502

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO

COMPOSICION ESTABILIZADA PARA

PRODUCER DIOXIDO DE CLORO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BASF CATALYSTS LLC

DOMICILIO

EDORHAM, PARK, NEW JERSEY, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-003502-00000-0000

Fecha: 2009-01-16 16:52:33 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 105

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21 ene 2009

SOLICITUD DE:

- 1

☒ Patente de Invención.
☒ Capítulo I.
- ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo II.

2
SOLICITANTE
(71)

Nombre: **BASF CATALYSTS LLC**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Delaware, Estados
Unidos de América.

Dirección: 100 Campus Drive,
Florham Park,
New Jersey 07932,
Estados Unidos de América

Domicilio: Florham Park,
New Jersey,
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

438.019 T.P 31.929

4
INVENTOR (ES)
(72)

1. John BYRNE
8 Fox Hill Road,
Edison,
New Jersey 08820,
Estados Unidos de América

2. Barry SPERONELLO
15 Carriage Trail,
Belle Mead,
New Jersey 08502,
Estados Unidos de América

5
PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2007/071648

Fecha: 20 de junio de 2007

Publicación Internacional No. WO 2007/149906 A3

Fecha: 27 de diciembre de 2007

6
Título (54)
COMPOSICIÓN ESTABILIZADA PARA PRODUCIR DIÓXIDO DE CLORO

7
Clasificación Internacional (51) C01B 011/002

8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>21 de junio de 2006</u>	<u>11/425,561</u>

9
Comprobante de pago No.: 09-3,061
09- 568
09-3,108
08-95,287

Fecha: 14 de enero de 2009
6 de enero de 2009
14 de enero de 2009
9 de diciembre de 2008

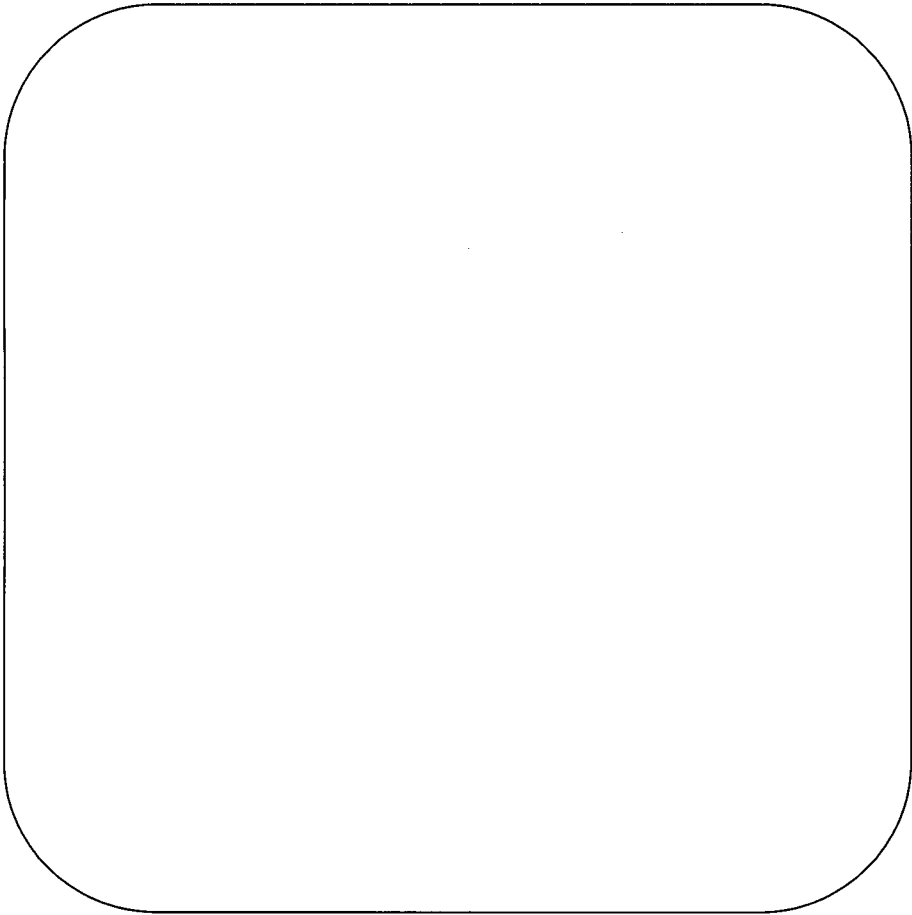
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago de la tasa por concepto de 15 reivindicaciones adicionales a la décimo quinta por \$375.000.oo.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

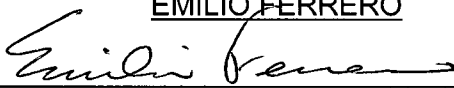
FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA: 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/149906 A3

Descripción:

Páginas 35 en el idioma original

Páginas 48 en español

Reivindicaciones: Número (s) 30

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
27 December 2007 (27.12.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/149906 A3

(51) International Patent Classification:
C01B 11/02 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2007/071648

(22) International Filing Date: 20 June 2007 (20.06.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/425,561 21 June 2006 (21.06.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): BASF CATALYSTS LLC [US/US]; 100 Campus Drive, Florham Park, NJ 07932 (US).

(72) Inventors: BYRNE, John; 8 Fox Hill Road, Edison, NJ 08820 (US). SPERONELLO, Barry; 15 Carriage Trail, Belle Mead, NJ 08502 (US).

(74) Agents: STEGMAN, Brian et al.; BASF Catalysts LLC, 100 Campus Drive, Florham Park, NJ 07932 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report:
20 March 2008

(54) Title: STABILIZED COMPOSITION FOR PRODUCING CHLORINE DIOXIDE

(57) Abstract: Disclosed is a stabilized chlorine dioxide generating composition containing an oxy-chlorine salt, an acid source, optionally a free halogen source, and an endothermic agent. The endothermic agent neutralizes heat evolved by exothermic reaction of the oxy-chlorine salt by the endothermic reaction of the endothermic agent. Since the endothermic reaction eliminates and/or mitigates propagation of the exothermic reaction of the oxy-chlorine salt from a localized area through the total mass of the material, the chlorine dioxide generating composition is thereby stabilized during making, storing, or shipping the composition.

WO 2007/149906 A3

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
27 December 2007 (27.12.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/149906 A2

(51) International Patent Classification: Not classified

(21) International Application Number:
PCT/US2007/071648

(22) International Filing Date: 20 June 2007 (20.06.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/425,561 21 June 2006 (21.06.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): BASF
CATALYSTS LLC [US/US]; 100 Campus Drive, Florham
Park, NJ 07932 (US).

(72) Inventors: BYRNE, John; 8 Fox Hill Road, Edison, NJ
08820 (US). SPERONELLO, Barry; 15 Carriage Trail,
Belle Mead, NJ 08502 (US).

(74) Agents: STEGMAN, Brian et al.; BASF Catalysts LLC,
100 Campus Drive, Florham Park, NJ 07932 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: STABILIZED COMPOSITION FOR PRODUCING CHLORINE DIOXIDE

(57) Abstract: Disclosed is a stabilized chlorine dioxide generating composition containing an oxy-chlorine salt, an acid source, optionally a free halogen source, and an endothermic agent. The endothermic agent neutralizes heat evolved by exothermic reaction of the oxy-chlorine salt by the endothermic reaction of the endothermic agent. Since the endothermic reaction eliminates and/or mitigates propagation of the exothermic reaction of the oxy-chlorine salt from a localized area through the total mass of the material, the chlorine dioxide generating composition is thereby stabilized during making, storing, or shipping the composition.

WO 2007/149906 A2

TECHNICAL FIELD

The subject invention generally relates to a stabilized chlorine dioxide
5 generating composition and method for producing chlorine dioxide.

BACKGROUND

Chlorine dioxide is known to be a disinfectant as well as a strong
oxidizing agent. The bactericidal, algaecidal, fungicidal, bleaching and
10 deodorizing properties of chlorine dioxide also are well known.

Chlorine dioxide in low concentrations such as up to 1,000 ppm is
generally useful for the treatment of odors and microbes. Chlorine dioxide is
commonly used as a disinfectant or fumigant in a number of applications and
environments. Chlorine dioxide may function without the formation of
15 undesirable side products such as chloramines or chlorinated organic
compounds that can be produced when elemental chlorine is utilized. Thus,
chlorine dioxide is particularly useful, for example, for the control of microbes
and/or organic deodorants on and around food products during and after the
packaging process. In addition, chlorine dioxide gas is considered to be safe
20 for human contact at the low concentrations that are effective for deodorization
and for most antimicrobial applications.

However, the chlorine dioxide gas can be toxic to humans at
concentrations greater than 5 ppm, and it can be explosive at partial pressures
of above 0.1 atmosphere. Therefore, chlorine dioxide gas is generally not
25 manufactured and shipped under pressure like other industrial gases, and
on-site manufacturing methods require not only expensive equipment, but also
high levels of operator skill to avoid generating dangerously high
concentrations.

30

SUMMARY

The following presents a simplified summary in order to provide a basic
understanding of some aspects of the invention. This summary is not an

extensive overview of the invention. It is intended to neither identify key or critical elements of the invention nor delineate the scope of the invention.

Rather, the sole purpose of this summary is to present some concepts of the invention in a simplified form as a prelude to the more detailed description that is presented hereinafter.

The subject invention relates to a stabilized composition and system that rapidly produce chlorine dioxide when contacted with water. The chlorine dioxide generating composition and system contain an oxy-chlorine salt, an acid source, an optional free halogen source, and an endothermic agent. The subject invention also relates to a method for generating chlorine dioxide. The subject invention employs an endothermic agent to neutralize heat evolved by one or more exothermic reactions which may occur with such compositions by the endothermic reaction of the endothermic agent. Since the endothermic reaction eliminates and/or mitigates propagation of exothermic reaction(s) within such compositions, the chlorine dioxide generating composition is stabilized during making, storing, or shipping the composition prior to use.

To the accomplishment of the foregoing and related ends, the invention comprises the features hereinafter fully described and particularly pointed out in the claims. The following description and the annexed drawings set forth in detail certain illustrative aspects and implementations of the invention. These are indicative, however, of but a few of the various ways in which the principles of the invention may be employed. Other objects, advantages and novel features of the invention will become apparent from the following detailed description of the invention when considered in conjunction with the drawings.

25

DETAILED DESCRIPTION

Oxy-chlorine salts can be used to generate chlorine dioxide.

Oxy-chlorine salts such as sodium chlorite can undergo exothermic thermal decomposition when they are heated above their decomposition temperature.

They can also participate in exothermic reaction with other materials, such as carbonaceous or other oxidizable materials, if they are heated above the reaction initiation temperature. These are collectively referred to an exothermic

reaction, and the initiation temperature of the exothermic reaction is the exothermic reaction temperature.

When even a small area of such material is heated above its exothermic reaction temperature, it can begin to react exothermically in the heated area.

- 5 As a result of heat released by the exothermic reaction in the local, heated area, the exothermic reaction can quickly propagate throughout the total mass of the material.

- For example, when a composition containing oxy-chlorine salt is being formed into tablet form, exothermic reaction may occasionally occur. During
10 tablet production, a tablet may undergo exothermic reaction due to a local area of high temperature caused, for example, by frictional heating of the tablet side surface as the tablet is ejected from a compression die. The exothermic reaction can then propagate through powder on the surface of the tablet press where it can consume other tablets and possibly even tablet powder in the feed
15 hopper to the tablet press. The undesirable result is loss of tablets and tablet precursor powder, and possibly damage to the tablet press and feed hopper by heat released from the exothermic reaction.

- The subject invention employs an endothermic agent associated with an oxy-chlorine salt to neutralize heat evolved by exothermic reaction by the
20 endothermic reaction of the endothermic agent. Since the endothermic reaction eliminates and/or mitigates propagation of the exothermic reaction of the oxy-chlorine salt from a localized area through the total mass of the material, the chlorine dioxide generating composition of the subject invention is thereby stabilized during making, storing, or shipping the composition.

- 25 The chlorine dioxide generating composition contains an oxy-chlorine salt, an acid source, an optional free halogen source, and an endothermic agent. The chlorine dioxide generating composition is such that when it contacts water, chlorine dioxide and optional free halogen are generated, thereby producing a solution containing chlorine dioxide and optional free
30 halogen.

The oxy-chlorine salts provide chlorine dioxide when the chlorine dioxide generating composition contacts water. An oxy-chlorine salt can be defined as



one or more solid materials containing either a chlorite anion (ClO_2^-), a chlorate anion (ClO_3^-), or a combination of chlorite and chlorate anions. In particular, the term oxy-chlorine salt can refer to one or more metal salts containing either or both chlorite or chlorate anions. Included in the term oxy-chlorine salt can be the individual salts, combined salts, and mixtures containing any combination of two or more individual and/or combined salts. In one embodiment, the oxy-chlorine salts are water soluble.

Examples of metal chlorites include alkali metal chlorites such as lithium chlorite, sodium chlorite and potassium chlorite; and alkaline earth metal chlorites such as calcium chlorite and magnesium chlorite. In one embodiment, the metal chlorite is sodium chlorite, dry technical grade sodium chlorite containing about 80% by weight of sodium chlorite and 20 % by weight of other salts.

Examples of metal chlorates include alkali metal chlorates such as sodium chlorate and potassium chlorate; and alkaline earth metal chlorates such as magnesium chlorate.

The chlorine dioxide generating composition contains a suitable amount of oxy-chlorine salt to generate chlorine dioxide. In one embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 1 wt. % or more and about 80 wt. % or less of at least one oxy-chlorine salt. In another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 3 wt. % or more and about 70 wt. % or less of at least one oxy-chlorine salt. In yet another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 5 wt. % or more and about 60 wt. % or less of at least one oxy-chlorine salt.

The chlorine dioxide generating composition contains one or two or more acid sources. In one embodiment, the acid source is a dry solid acid source. Examples of such dry solid acid sources include inorganic acid salts, such as sodium hydrogen sulfate and potassium hydrogen sulfate; salts containing anions of strong acids and cations of weak bases, such as aluminum chloride, aluminum nitrate, cerium nitrate, and iron sulfate; solid acids that can liberate protons into solution when contacted with water, for example a mixture of the acid ion exchanged form of molecular sieve ETS-10

(see U.S. Pat. No. 4,853,202) and sodium chloride; organic acids, such as citric acid and tartaric acid; and mixtures thereof. In one embodiment, the solid acid source is a solid inorganic acid source, for example, sodium hydrogen sulfate.

The chlorine dioxide generating composition contains a suitable amount of acid source to generate a suitable acidic environment to generate chlorine dioxide. In one embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 1 wt. % or more and about 80 wt. % or less of at least one acid source. In another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 3 wt. % or more and about 70 wt. % or less of at least one acid source. In yet another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 5 wt. % or more and about 60 wt. % or less of at least one acid source.

In one embodiment, the chlorine dioxide generating composition does not contain the optional free halogen source. In another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains the optional free halogen source, for example, to facilitate generating chlorine dioxide. When the chlorine dioxide generating composition contains the optional free halogen source, the concentration of the free halogen in the resultant solution is:

(a) about less than the concentration of chlorine dioxide in the solution on a weight basis, and the ratio of the concentration of chlorine dioxide to the sum of the concentrations of chlorine dioxide and chlorite anion in the solution is about 0.25:1 by weight or more; or

(b) about equal to or greater than the concentration of chlorine dioxide in the solution on a weight basis, and the ratio of the concentration of chlorine dioxide to the sum of the concentrations of chlorine dioxide and chlorite anion in the solution is about 0.50:1 by weight or more.

The optional free halogen source provides free halogen when the chlorine dioxide generating composition contacts water. Free halogen sources can be materials which generate chlorine, bromine, or other halogen in the +1 valence state. Examples of the free halogen source may include dichloroisocyanuric acid and salts thereof such as sodium dichloroisocyanurate and/or the dihydrate thereof (alternatively referred to as the sodium salt of

dichloroisocyanuric acid and/or the dihydrate thereof and hereinafter collectively referred to as "NaDCCA"), trichlorocyanuric acid, salts of hypochlorous acid such as sodium, potassium and calcium hypochlorite, bromochlorodimethylhydantoin, dibromodimethylhydantoin and the like.

- 5 The chlorine dioxide generating composition may contain a suitable amount of free halogen source to generate free halogen. In one embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 0 wt. % or more and about 80 wt. % or less of at least one free halogen source. In another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 1 wt. 10 % or more and about 70 wt. % or less of at least one free halogen source. In yet another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 5 wt. % or more and about 60 wt. % or less of at least one free halogen source.

- The endothermic agents can participate in an endothermic 15 transformation, thereby absorbing heat evolved by the exothermic reaction of the oxy-chlorine salt. Upon receiving heat, the endothermic agents may participate in at least one of (a) melting, (b) vaporization, (c) decomposition, (d) crystalline phase change, (e) particle breakdown, and (f) dissolution. These transformations are collectively referred to as an endothermic transformation. 20 The endothermic agents can participate in one or more endothermic transformations as they are heated.

- The endothermic agents may contain one or more solid materials, liquid materials, or a combination of solid and liquid materials. Liquid endothermic agents may be absorbed in the pore structure of the solid constituents of the 25 chlorine dioxide generating composition.

- The endothermic transformation absorbs heat evolved by the exothermic reaction of the oxy-chlorine salt (i.e., heat absorbing transformation). In one embodiment, the endothermic agents can undergo melting as an endothermic transformation. In another embodiment, the 30 endothermic agents can undergo an endothermic decomposition; often accompanied by vaporization of at least a portion (e.g., water of hydration) of the endothermic agents.

Materials which participate in the endothermic transformation can readily be identified using common analytical techniques such as differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal analysis (DTA). DSC or DTA can show a temperature of a maximum endothermic peak (i.e.,
5 endothermic peak temperature) and/or an amount of endotherm of sample materials by providing heat profile of the sample during heating the sample. The endothermic agent may participate in the endothermic transformation at specific temperatures (i.e., endothermic transformation temperatures).

The endothermic transformation temperature of the endothermic agent
10 may be at about the peak temperature which would be reached during an exothermic reaction of the oxy-chlorine salt in the absence of the endothermic transformation or lower. The endothermic transformation temperature may be at about the maximum storage and/or use temperature of the chlorine dioxide generating composition or higher. In one embodiment, the endothermic
15 transformation temperature is about 30 degrees Celsius or more and 650 degrees Celsius or less. In another embodiment, the endothermic transformation temperature is about 50 degrees Celsius or more and 600 degrees Celsius or less. In yet another embodiment, the endothermic transformation temperature is about 70 degrees Celsius or more and 450
20 degrees Celsius or less.

For example, in one embodiment, the endothermic agent has an endothermic peak at a temperature of about 30 degrees Celsius or more and 650 degrees Celsius or less. In another embodiment, the endothermic agent has an endothermic peak at a temperature of about 50 degrees Celsius or
25 more and 600 degrees Celsius or less. In yet another embodiment, the endothermic agent has an endothermic peak at a temperature of about 70 degrees Celsius or more and 450 degrees Celsius or less.

The endothermic agent has a sufficient amount of endotherm to eliminate and/or mitigate the progression of exothermic reaction of the
30 oxy-chlorine salt. Endothermic agent having relatively smaller endothermic transformation (such as those exhibited by compounds which only undergo melting transformation) may be used in greater amounts in the chlorine dioxide

generating composition (e.g., 5 % by weight or more). Endothermic agent having relatively larger endothermic transformation (such as those exhibited by hydrated materials) may be used in smaller amounts in the chlorine dioxide generating composition (e.g., as little as 0.1 % by weight).

- 5 In one embodiment, the endothermic agent has, in a differential scanning calorimetric analysis using a Netzsch Jupiter model 449C thermal analyzer using a Type E thermocouple holder, an endotherm of about -0.1 micro V/mg or more and -100 micro V/mg or less. In another embodiment, the endothermic agent has, in a differential scanning calorimetric analysis, an
- 10 endotherm of about -1 micro V/mg or more and -80 micro V/mg or less. In yet another embodiment, the endothermic agent has, in a differential scanning calorimetric analysis, an endotherm of about -5 micro V/mg or more and -70 micro V/mg or less.

- The endothermic agent may also exhibit one or more exothermic
- 15 transformations. In the event that the endothermic agent exhibits exothermic transformation, the magnitude of its endothermic transformation (in terms of heat release) should be larger than the size of its exothermic transformation.

- Examples of solid endothermic agents which undergo endothermic melting transformation may include anhydrous alkali metal phosphates such as
- 20 sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4), trisodium phosphate (Na_3PO_4), and potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4); anhydrous ammonium phosphates such as ammonium dihydrogen phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$); and anhydrous borate salts such as sodium borate. The size of the endothermic transformations are generally smaller for agents which experience primarily
- 25 melting transformation. Consequently, agents which exhibit primarily melting transformation can be used in amounts of 5 wt. % or more of the overall composition.

- Examples of solid endothermic agents which undergo endothermic vaporization transformation and/or endothermic decomposition transformation
- 30 may include hydrated phosphate salts such as sodium dihydrogen phosphate dihydrate ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), potassium dihydrogen phosphate dihydrate ($\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), and calcium phosphate monohydrate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);



hydrated chloride salts such as magnesium chloride hexahydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and calcium chloride dihydrate ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); and hydrated sulfate salts such as calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and magnesium sulfate heptahydrate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). The size of the endothermic transformations are generally larger for agents which experience primarily vaporization or chemical breakdown transformation. Consequently, agents which exhibit vaporization or chemical breakdown transformation may be used in amounts of as little as 0.1 wt. % of the overall composition.

Examples of liquid endothermic agents may include low molecular weight silicone oils, oxidation resistant fluorocarbon oils and any liquids which vaporize or otherwise participate in endothermic transformation but do not cause excessive premature release of chlorine dioxide or otherwise result in incompatibility with the composition.

The chlorine dioxide generating composition contains an effective amount of the endothermic agent to eliminate and/or mitigate the propagation of the exothermic reaction of the oxy-chlorine salt. The amount of the endothermic agent generally depends upon many factors, for example, the particular combination of ingredients in the chlorine dioxide generating composition, the magnitude of the exothermic reaction, the desired degree of suppression of the exothermic reaction, the temperatures to which the chlorine dioxide generating composition is exposed during making, storing, or shipping the composition, and the like. Endothermic agent having relatively smaller endothermic transformation may be used in greater amounts in the composition (e.g., 5 % by weight or more). Endothermic agent having relatively larger endothermic transformation may be used in smaller amounts (e.g., as little as 0.1 % by weight).

In one embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 0.1 wt. % or more and about 90 wt. % or less of the endothermic agent. In another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 1 wt. % or more and about 80 wt. % or less of the endothermic agent. In yet another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 5 wt. % or more and about 70 wt. % or less of the endothermic

agent. In yet another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 10 wt. % or more and about 50 wt. % or less of the endothermic agent. In still yet another embodiment the chlorine dioxide generating composition contains about 25 wt. % or more and about 75% wt. % or less of the endothermic agent.

When the chlorine dioxide generating composition is contacted with even a small amount of free water, for example, vapor water (i.e., moisture), the chlorine dioxide generating composition may react and start generating chlorine dioxide. That is, the chlorine dioxide generating composition may be moisture sensitive. If the chlorine dioxide generating composition releases too much chlorine dioxide prior to use, the chlorine dioxide generating composition is useless subsequently. Thus, the ingredients of the chlorine dioxide generating composition may not provide undesirable water in the chlorine dioxide generating composition at temperatures experienced prior to use of the composition.

The chlorine dioxide generating composition contains substantially no free water or relatively low concentration of free water so that the chlorine dioxide generating composition does not substantially provide water to generate an excessive amount of chlorine oxide in the chlorine dioxide generating composition at storage temperatures during making, storing, or shipping the composition prior to use. Free water is non-hydrated water that is not bound with the ingredients. Free water may contain absorbed water and adsorbed water. In one embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 1 wt. % of free water or less. In another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 0.7 wt. % of free water or less. In yet another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 0.5 wt. % of free water or less.

One or more ingredients of the chlorine dioxide generating composition may be dried by substantially any suitable means prior to mixing so that the chlorine dioxide generating composition contains, for example, about 1 wt. % of free water or less at storage temperatures. Examples of drying means include desiccation, freeze drying, heat drying, vacuum drying, solvent extraction

drying, critical point drying, and the like. In one embodiment, one or more ingredients of the chlorine dioxide generating composition are dried by contact with a dry gas such as air.

- Endothermic agents can contain a suitable amount of water of hydration
- 5 for endothermic transformations such as endothermic vaporization, endothermic decomposition, and the like. In one embodiment, the endothermic agents contain a substantial amount of water of hydration so that the chlorine dioxide generating composition contains about 0.1 wt. % of water of hydration or more and about 10 wt. % of water of hydration or less. In another
- 10 embodiment, the endothermic agents contain a substantial amount of water of hydration so that the chlorine dioxide generating composition contains about 0.5 wt. % of water of hydration or more and about 8 wt. % of water of hydration or less. In yet another embodiment, the endothermic agents contain a substantial amount of water of hydration so that the chlorine dioxide generating
- 15 composition contains about 1 wt. % of water of hydration or more and about 7 wt. % of water of hydration or less.

- The endothermic agent may be dried to remove extra free water, if desired, under suitable conditions before the endothermic agent is combined with the oxy-chlorine salt. The drying conditions generally depend upon, for
- 20 example, the water content of the endothermic agent, how easy excess water is removed or released from the endothermic agent, and/or how easy the resultant chlorine dioxide generating composition reacts to generate chlorine dioxide by contact with water. The endothermic agent may be dried at a suitable temperature for a suitable time to facilitate removing any extra water in
- 25 the endothermic agent. In one embodiment, the endothermic agent is dried at a temperature of about 50 degrees Celsius or more and about 650 degrees Celsius or less and for about 10 minutes or more and about 2 days or less. In another embodiment, the endothermic agent is dried at a temperature of about 70 degrees Celsius or more and about 600 degrees Celsius or less and for
- 30 about 30 minutes or more and about 1 day or less. In yet another embodiment, the endothermic agent is dried at a temperature of about 90 degrees Celsius or more and about 350 degrees Celsius or less and for about 1 hour or more and

about 15 hours or less.

It is to be appreciated that the chlorine dioxide generating composition may be in any suitable form. The chlorine dioxide generating composition may be in form of fiber, powder, flake, particle, granule, pellet, and/or tablet. The chlorine dioxide generating composition may be compressed to provide a solid form. In one embodiment, the chlorine dioxide generating composition may be compressed to provide a porous solid form.

Substantially any suitable shape of the solid form may be employed. Examples of shapes of the compressed composition include cylindrical, spherical, oval, disc, plugs, cubes, rectangles, and conical of any size consistent with, for example, a particular application of the chlorine dioxide generating composition. The porous solid form can contain a mixture of granular particulate ingredients of the chlorine dioxide generating composition wherein the size of the granular particles is substantially smaller than the size of the solid form.

The solid form of the chlorine dioxide generating composition may be formed by substantially any suitable method, such as tableting, briquetting, extrusion, sintering, granulating, and the like. In one embodiment, the solid form of the chlorine dioxide generating composition is formed by compression, also known as tableting.

When the chlorine dioxide generating composition is in tablet form, a very high conversion rate of chlorite anion and/or chlorate anion to chlorine dioxide may be obtained upon contact with water. Especially when the chlorine dioxide generating composition is in tablet form having pore structures, a very high conversion rate of the chlorite anion and/or chlorate anion to chlorine dioxide may be obtained upon contact with water. Thus, when the equivalent weights of tablet ingredients in powdered form are added to a given volume of water as the corresponding tablet, a much larger amount of chlorine dioxide is produced by the tablet compared to the powder. Reasonable variations in stirring rate and/or water temperature may have little to no effect on this result.

Although not wishing to be bound by theoretical considerations, it is believed that the very high conversion rate of chlorite anion and/or chlorate

anion to chlorine dioxide resulting from the use of the tablets occurs because the tablets can either contain or develop a pore structure. Such pore structure facilitates the penetration of water therein, thereby dissolving ingredients into solution within the pores and producing advantageous conditions for the

5 conversion of chlorite anion and/or chlorate anion to chlorine dioxide within the pores. When water contacts the tablet, the water may penetrate into the pore structure of the tablet and dissolve soluble ingredients from the tablet and thereby form a substantially saturated acidic solution of chlorite anion and/or chlorate anion within the pores. Consequently, the conversion rate of chlorite

10 anion and/or chlorate anion to chlorine dioxide is high.

The conversion rate of chlorite anion and/or chlorate anion to chlorine dioxide under acidic conditions generally is of a very high order in both the concentration of chlorite anion and/or chlorate anion, and acidity. Increasing those concentrations within the pores dramatically increases the rate of

15 chlorine dioxide formation. Nevertheless, despite the high rate of chlorine dioxide formation, a pore network may remain intact for a sufficient period of time to allow the conversion reaction to proceed to the desired degree. Once the ingredients (i.e., an oxy-chlorine salt, an acid source, and/or an optional free halogen source) dissolve into solution, the further conversion of chlorite

20 anion and/or chlorate anion to chlorine dioxide generally is very small.

The pore size and pore volume ranges required to facilitate the desired degree of conversion of chlorite anion and/or chlorate anion to chlorine dioxide generally depend upon many factors, for example, the particular combination of ingredients in the solid chlorine dioxide generating composition, the size of

25 the solid chlorine dioxide generating composition, the form and/or shape of the solid chlorine dioxide generating composition, the temperature of the water, other chemicals dissolved in the water, the desired degree of conversion of chlorite anion and/or chlorate anion to chlorine dioxide, and the like. Accordingly, the solid chlorine dioxide generating composition can have

30 suitable pore size and pore volume ranges to achieve a desired result depending upon these factors.

It is to be appreciated that substantially any suitable methods or tools

can be employed to obtain the suitable pore size and pore volume of the solid chlorine dioxide generating composition. For example, the pore size and pore volume may be varied by varying the particle size of the ingredient powders used to prepare a solid chlorine dioxide generating composition such as a tablet, by varying the compaction force used to form the solid chlorine dioxide generating composition, or by varying both the particle size and the compaction force. Larger particles of powder generally produce larger pores and more pores in the solid chlorine dioxide generating composition. Increasing compaction force generally reduces both the size and volume of the pores in the solid chlorine dioxide generating composition.

The chlorine dioxide generating composition may produce a highly converted solution of chlorine dioxide. The chlorine dioxide generating composition in tablet form and particularly in porous tablet form can produce a highly converted solution of chlorine dioxide. In one embodiment, the conversion ratio of chlorite anion and/or chlorate anion to chlorine dioxide is about 0.25 or more. In another embodiment, the conversion ratio is about 0.5 or more. In yet another embodiment, the conversion ratio is about 0.6 or more. In still yet another embodiment, the conversion ratio is about 0.7 or more. The term "conversion ratio," when utilized herein, means the calculated weight ratio of the free chlorine dioxide concentration in the resultant solution to the sum of free chlorine dioxide plus chlorite ion and chlorate ion concentrations in the resultant solution.

The chlorine dioxide generating composition may rapidly produce a chlorine dioxide solution. The chlorine dioxide generating composition in tablet form and particularly in porous tablet form can rapidly produce a chlorine dioxide solution. In one embodiment, the chlorine dioxide generating composition produces a chlorine dioxide solution in about 8 hours or less. In another embodiment, the chlorine dioxide generating composition produces a chlorine dioxide solution in about 2 hours or less. In yet another embodiment, the chlorine dioxide generating composition produces a chlorine dioxide solution in about 1 hour or less.

The chlorine dioxide generating composition can produce the chlorine

dioxide solution in a safe and controlled manner. The chlorine dioxide generating composition can produce the chlorine dioxide solution in an economical manner by using tap water. In one embodiment, the concentration of chlorine dioxide in the resultant solution is about 0.1 ppm or more and about 1,000 ppm or less. In another embodiment, the concentration of chlorine dioxide in the resultant solution is about 0.2 ppm or more and about 500 ppm or less. In yet another embodiment, the concentration of chlorine dioxide in the resultant solution is about 0.5 ppm or more and about 200 ppm or less.

In one embodiment, the resultant chlorine dioxide solution has a generally neutral pH. In another embodiment, the pH of the resultant chlorine dioxide solution is about a pH normally required to form substantial concentrations of free chlorine dioxide in solution (i.e., pH of about 2) or higher and about a pH at which chlorine dioxide may start to degrade in solution (i.e., pH of about 12) or lower. In yet another embodiment, the pH of the resultant chlorine dioxide solution is about 4 or higher and about 9 or lower, for example, to minimize the potential corrosion of materials with which the solution comes into contact. In still yet another embodiment, the pH of the resultant chlorine dioxide solution is about 5 or higher and about 9 or lower. In another embodiment, the pH of the resultant chlorine dioxide solution is about 7. In certain cases, it may be advantageous to produce chlorine dioxide in a solution that is already at either a higher or a lower pH than the pH of about 7.

The chlorine dioxide generating composition may be used to deliver chlorine dioxide into such solutions without materially changing the pH of the solution when the chlorine dioxide concentration is at typical use levels. For example, if the chlorine dioxide generating composition is used to produce chlorine dioxide in a typical laundry detergent solution, it may be advantageous for the detergent solution to be at alkaline pH (i.e., pH of higher than about 9) where the detergent functions well. When the chlorine dioxide generating compositions are used for the laundry detergent solution, the pH of the resultant detergent/chlorine dioxide solution may be about 9 or higher to retain detergent characteristics and about 12 or lower since chlorine dioxide may start to degrade at a pH higher than about 12.

In one embodiment, the resultant chlorine dioxide solution does not contain substantially any free chlorine or other free halogen. In another embodiment, the concentration of free chlorine or other free halogen in the resultant chlorine dioxide solution is about greater than the concentration of chlorine dioxide on a weight basis. In another embodiment, the concentration of free chlorine or other free halogen in the resultant chlorine dioxide solution is about the concentration of chlorine dioxide in the solution on a weight basis or less. In yet another embodiment, the concentration of free chlorine or other free halogen in the resultant chlorine dioxide solution is about 50 % of the concentration of chlorine dioxide in the solution on a weight basis or less. In still yet another embodiment, the concentration of free chlorine or other free halogen in the resultant chlorine dioxide solution is about 25 % of the concentration of chlorine dioxide in the solution on a weight basis or less. In another embodiment, the concentration of free chlorine or other free halogen in the resultant chlorine dioxide solution is about 10 % of the concentration of chlorine dioxide in the solution on a weight basis or less.

In one embodiment, the free halogen concentration of the resultant chlorine dioxide solution is relatively low since the free halogen can lead to corrosion of materials in which the solution comes into contact, and free halogen may react with organic materials to produce potentially toxic halogenated hydrocarbons. Because of the ability of the chlorine dioxide generating compositions to produce highly converted solutions of chlorine dioxide, it is possible to use sufficiently low amounts of a free halogen source in the tablet formulation to accelerate the chlorine dioxide formation reaction without contributing excessive amounts of free halogen to the resultant chlorine dioxide solution. In this embodiment the chlorine dioxide generating composition may contain no free halogen source.

In another embodiment, the resultant chlorine dioxide solution contains a relatively high concentration of chlorine or other free halogen. In such situations, the chlorine dioxide generating compositions can be employed to produce very highly converted aqueous solutions of chlorine dioxide where the ratio of the concentration of chlorine dioxide in solution to the sum of the

concentrations of chlorine dioxide, and chlorite anion and/or chlorate anion is about 0.5 on a weight basis or higher. In those cases, the concentration of chlorine or free halogen in solution is equal to or even greater than the concentration of chlorine dioxide in solution on a weight basis.

- 5 All forms of the chlorine dioxide generating compositions and especially the tablet form of chlorine dioxide generating compositions may, if desired, contain an optional compound, that may be useful, for example, to assist in solid chlorine dioxide generating composition forming processes (e.g., tableting process), to improve the physical or aesthetic characteristics of the resultant
- 10 solid chlorine dioxide generating compositions such as tablets, to assist volatilization of solid chlorine dioxide generating composition, and to improve a yield of chlorine dioxide obtained. Examples of such compounds include fillers such as attapulgite clay and sodium chloride; tableting and tablet die lubricants; stabilizers; dyes; anti-caking agents; desiccating filling agents such as calcium
- 15 chloride and magnesium chloride; pore forming agents such as a swelling inorganic clay, e.g., Laponite clay available from Southern Clay Products, Inc.; framework formers that can react with one or more other ingredients in the formulation to produce a low solubility porous framework structure in which the chlorine dioxide generation reactions may proceed; and effervescing agents
- 20 such as sodium bicarbonate.

- The solid form of the chlorine dioxide generating composition may be substantially soluble, slowly soluble, or not fully soluble in water. In one embodiment, the substantially soluble solid form of chlorine dioxide generating composition contains substantially soluble ingredients. For example, the
- 25 substantially soluble solid form of chlorine dioxide generating composition contains substantially soluble powdered sodium chlorite, a substantially soluble powdered acid source such as sodium hydrogen sulfate, an optional substantially soluble free halogen source, and a substantially soluble endothermic agent. The mixture of these compounds may be compressed in a
- 30 tablet die at a force sufficient to produce a substantially intact tablet, typically about 1,000 lb/in² or more and about 10,000 lb/in² or less. The resultant tablets are stable during storage as long as they are initially sufficiently dry and

subsequently protected from exposure to water (either liquid or vapor). The tablets rapidly produce a highly converted solution containing chlorine dioxide when immersed in water.

The slowly soluble solid form of the chlorine dioxide generating composition or not fully soluble solid form of the chlorine dioxide generating composition may have slowly soluble or low soluble porous framework structure in which the chlorine dioxide generation reactions may proceed to substantial completion prior to dissolution of the porous framework. Generally the slowly soluble solid form of the chlorine dioxide generating composition and not fully soluble solid form of the chlorine dioxide generating composition convert a greater proportion of their chlorite anion and/or chlorate anion precursors to chlorine dioxide compared to the fully soluble tablets described above. It is believed that this high yield conversion occurs because the slowly soluble or low solubility porous framework provides a suitable environment for the chlorine dioxide generation reactions to proceed until substantial exhaustion of the reactants.

The slowly soluble solid form of chlorine dioxide generating composition and not fully soluble solid form of chlorine dioxide generating composition may contain, for example, powdered sodium chlorite, powdered sodium hydrogen sulfate as an acid source, an optional NaDCCA, an endothermic agent, and a desiccating filling agent such as anhydrous calcium chloride and anhydrous magnesium chloride. The slowly soluble solid form of chlorine dioxide generating composition and not fully soluble solid form of chlorine dioxide generating composition may contain a dry powdered clay such as Laponite clay to even further improve the yield and rate of production of the chlorine dioxide. The mixture of these compounds may be compressed in a tablet die at a force sufficient to produce a substantially intact tablet, typically about 1,000 lb/in² or more and about 10,000 lb/in² or less. The resultant tablets are stable during storage as long as initially sufficiently dry and subsequently they are protected from exposure to water (either liquid or vapor). They rapidly produce a highly converted solution of free chlorine dioxide when immersed in water.

The slowly soluble or low soluble porous framework of the solid form

chlorine dioxide generating composition may contain a framework former. The framework former does not substantially provide water to the chlorine dioxide generating composition prior to use. For example, the framework former may be an absolute or anhydrous compound. Examples of the framework former
5 may include a low solubility compound such as anhydrous calcium sulfate, calcium phosphate, aluminum phosphate, magnesium phosphate, ferric sulfate, ferric phosphate and zinc phosphate; a low soluble amorphous material such as silica-alumina gel, silica-magnesia gel, silica-zirconia gel, and silica gel; a clay such as Laponite clay; and the like.

10 The slowly soluble or low soluble porous framework can remain substantially undissolved in the resultant chlorine dioxide solution during the period of chlorine dioxide generation. In one embodiment, the porous framework remains wholly intact during the reaction time to generate chlorine dioxide. In another embodiment, the porous framework does not remain wholly
15 intact during the reaction time to form chlorine dioxide. In yet another embodiment, the solid form chlorine dioxide generating composition (e.g., tablet) disintegrates into substantially insoluble (or slowly soluble) granules that release chlorine dioxide into solution. The granules may contain the pore structure since the size of the granules is still large relative to the size of the pores, so the necessary concentrated reaction conditions exist within the pore
20 space within the granules despite the breakdown of the tablet into granules.

The chlorine dioxide generating composition may contain a sufficient amount of framework former to facilitate generation of the chlorine dioxide solution. In one embodiment, the chlorine dioxide generating composition
25 contains about 5 wt. % of framework former or more and about 90 wt. % of framework former or less. In another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 7 wt. % of framework former or more and about 80 wt. % of framework former or less. In yet another embodiment, the chlorine dioxide generating composition contains about 10 wt. % of
30 framework former or more and about 70 wt. % of framework former or less.

The chlorine dioxide generating composition may be formed in a solid form such as a tablet in the following manner. The individual chemical

components of the tablet formulation may be dried, if desired, prior to use. The desired amount of each component is weighed into a container such as a plastic vial. In the following examples, formulations are given on a weight percent basis. The vial containing all the components of the tablet formulation is shaken to mix the components thoroughly. The chlorine dioxide generating compositions in the vial are emptied into an appropriately sized die (e.g., about 13-mm diameter for about 1 g tablet). The plunger is placed in the die and the chlorine dioxide generating composition is pressed into a tablet using a hydraulic laboratory press at a force of about 2000 lb. The resulting tablet is removed from the die and placed in a closed plastic vial until use.

Tablet performance is measured in the following manner. A tablet is placed in a volumetric flask or container filled with a known amount of tap water. Chlorine dioxide evolution starts immediately or soon as evidenced by the appearance of a yellow color. The tablet is allowed to react until completion. Completion of the reaction depends, in part, on the tablet type and size. Typically the reaction time is 2 hours or less if a 1 g tablet is partially insoluble, and 0.5 hours if a 1 g tablet is completely soluble. When reaction is complete, the flask/container is shaken or stirred in order to mix the contents. Then the contents are analyzed. Typically, chlorine dioxide is measured by uv-vis spectrometry, using a Hach model DR2010 spectrophotometer and Hach method 75 available from Hach Company.

Chlorine dioxide, chlorite, chlorate, and chlorine are also measured by titration of chlorine dioxide solution using procedures equivalent to those found in the text, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition (1995) pages 4-57 and 4-58. This text is published jointly by the American Public Health Association, the American Water Works Association and the Water Environment Federation. The publication office is American Public Health Association, Washington, D.C. 20005.

Total oxidants (i.e., chloride dioxide and chlorine) are also measured by titration at pH 7 using either manual titration and a starch indicator or a Brinkmann Autotitration System, 716 DMS Titrino® available from Brinkmann Instruments, Inc. equipped with a massive platinum electrode. The method is

an iodimetric titration at pH 7 (i.e., based on the oxidation of iodide to iodine) and its subsequent reaction with the titrant, sodium thiosulfate. The typical procedure of the iodimetric titration is as follows. One hundred milliliters of chlorine dioxide solution and a stirring bar are placed in a beaker and 2 g of potassium iodide (Reagent Crystals) and 10 ml of a 1N solution of sulfuric acid (Mallinckrodt) are added with stirring. The resulting solution is titrated with 0.1 N thiosulfate solution (Aldrich Chemical Co.). The endpoint is determined either automatically by the Brinkmann Titrino software or visually using a starch endpoint indicator color change from blue to clear. This endpoint is used to calculate the concentration of total oxidants in the sample. The pH of the original chlorine dioxide solution is measured using a pH electrode either on the solution "as is" and/or diluted with sufficient water to give approximately a 10 ppm concentration of chlorine dioxide.

The following examples illustrate the subject invention. Unless otherwise indicated in the following examples and elsewhere in the specification and claims, all parts and percentages are by weight, all temperatures are in degrees Celsius, and pressure is at or near atmospheric pressure.

In the following examples, technical grade sodium chlorite is used. Typically the actual sodium chlorite content of the technical grade sodium chlorite is approximately 80 % and the remainder is approximately sodium chloride (8.5 %), sodium carbonate (6.1 %) and sodium sulfate (4.5 %). A wt. yield of chlorine dioxide is calculated based on the tablet weight, i.e., wt. % yield = $100 \times (\text{wt. ClO}_2 / \text{wt. tablet})$.

25

Example 1

Example 1 shows determination of endothermic peak temperatures of endothermic agents. Each of the following powders are tested for endothermic and exothermic reactions as a function of temperature using simultaneous TGA (thermo-gravimetric analysis) and DSC: calcium chloride dihydrate, magnesium sulfate heptahydrate, magnesium chloride hexahydrate, calcium dihydrogen phosphate monohydrate, ammonium dihydrogen phosphate,

30

sodium dihydrogen phosphate, and potassium dihydrogen phosphate.

Samples weighing about 20 mg are heated at a rate of 10 degrees Celsius/min from room temperature to 400 degrees Celsius in dry flowing air. The testing instrument is Netzsch Jupiter model 449C thermal analyzer operating in DSC
5 mode using a Type E thermocouple holder available from Netzsch Instruments, Inc.

Calcium chloride dihydrate shows a smaller endothermic peak of about -15 micro V/mg at about 140 degrees Celsius and a larger endothermic peak of -45 micro V/mg at about 170 degrees Celsius. Calcium dihydrogen
10 phosphate monohydrate shows two larger and one smaller endothermic peaks of about -18 micro V/mg at about 180 degrees Celsius, about -17 micro V/mg at about 260 degrees Celsius, and about -5 micro V/mg at about 195 degrees Celsius, respectively. Ammonium dihydrogen phosphate shows a single endothermic peak of about -5 micro V/mg between about 180 and 215 degrees
15 Celsius, and a single larger exothermic peak between about 250 and 300 degrees Celsius. Sodium dihydrogen phosphate shows a single very small endothermic peak (estimated at about -1 micro V/mg) beginning at about 180 degrees Celsius. Potassium dihydrogen phosphate shows a single, but ragged, endothermic peak of about -3.5 micro V/mg beginning at about 190
20 degrees Celsius and ending at about 240 degrees Celsius. Magnesium sulfate heptahydrate shows a single large endothermic peak of about -50 micro V/mg and 2 smaller endothermic peaks of about -5 micro V/mg over the temperature range of about 120 to 275 degrees Celsius. Magnesium chloride hexahydrate shows a broad overlapping series of endothermic peaks of about -10 to about
25 -25 micro V/mg between about 120 and 300 degrees Celsius.

Example 2

Example 2 shows that compositions containing properly dried calcium chloride dihydrate have a satisfactorily low rate of premature release of chlorine
30 dioxide. The compositions contain sodium chlorite, sodium hydrogen sulfate as an acid source, NaDCCA, anhydrous calcium chloride as a framework former, and calcium chloride dihydrate as both an endothermic agent and a

framework former. Calcium chloride dihydrate has a small endothermic peak at about 140 degrees Celsius and a larger endothermic peak at about 170 degrees Celsius, as shown in Example 1. Thus, calcium chloride dihydrate that is dried at a temperature below 140 degrees Celsius will retain its waters of hydration while removing absorbed and adsorbed water. Specifically, drying at a temperature between about 75 degrees Celsius and about 105 degrees Celsius provides good conditions for both sufficient drying and retention of enough water of hydration to absorb the heat evolved by the exothermic reactions of oxy-chlorine salts.

One hundred (100) lbs of calcium chloride dihydrate (AIC, Framingham MA, USP grade 0.10-0.15 mm APS) is loaded into a fluid bed dryer and is fluidized with dry air at a linear velocity of 35 ft/min. The calcium chloride dihydrate is heated to 90 degrees Celsius using manual control. The calcium chloride dihydrate is above 75 degrees Celsius for about 45 minutes prior to reaching 90 degrees Celsius. Samples of about 500 grams of dried calcium chloride dihydrate are collected in glass jars after the following times at 90 degrees Celsius: 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, and 120 min. Each sample dried at 90 degrees Celsius is referred to as CCD-15, CCD-30, CCD-60, CCD-90, and CCD-120, respectively.

A portion of each sample is formulated into a composition shown in Table 1 using both fine grade (more reactive) and coarse grade (less reactive) NaDCCA.

Table 1

Composition	1-F Control	1-F CCD-15	1-F CCD-30	1-F CCD-60	1-F CCD-90	1-F CCD-120
NaClO ₂	25%	25%	25%	25%	25%	25%
NaHSO ₄	31%	31%	31%	31%	31%	31%
NaDCCA (Fine)	8%	8%	8%	8%	8%	8%
NaDCCA (Coarse)						
CaCl ₂	36%	18%	18%	18%	18%	18%
CCD-15		18%				
CCD-30			18%			
CCD-60				18%		
CCD-90					18%	
CCD-120						18%

30

Table 1 (continued)

Composition	1-C Control	1-C CCD-15	1-C CCD-30	1-C CCD-60	1-C CCD-90	1-C CCD-120
NaClO ₂	25%	25%	25%	25%	25%	25%
NaHSO ₄	31%	31%	31%	31%	31%	31%
NaDCCA (Fine)						
NaDCCA (Coarse)	8%	8%	8%	8%	8%	8%
CaCl ₂	36%	18%	18%	18%	18%	18%
CCD-15		18%				
CCD-30			18%			
CCD-60				18%		
CCD-90					18%	
CCD-120						18%

Some of the above samples are tested for premature release of chlorine dioxide. Thirty grams of the powder composition from each formulation are placed into a 16 oz wide mouth amber glass jar and capped with a lid containing quick connect tubing fittings. The compositions are allowed to remain in the sealed jars overnight (about 16 hrs) and then the chlorine dioxide plus chlorine gas concentration in the headspace of each jar is measured using a Drager tube (type Chlorine 0.2/a). Table 2 shows a concentration of chlorine dioxide plus chlorine in the headspace of the jar (premature release of chlorine dioxide) of the samples.

31

Table 2

Formulation	Prerelease
1-C Control	2.5 ppm
1-F Control	3.33 ppm
1-C CCD-15	2.5 ppm
1-C CCD-30	2.5 ppm
1-C CCD-60	3.75 ppm
1-C CCD-90	2.5 ppm
1-C CCD-120	2.5 ppm

5 All of the compositions tested release chlorine dioxide pre-maturely at a rate that yields a reading of less than 5 ppm in this test. A reading of 5 ppm or less represents satisfactorily low premature release of chlorine dioxide.

Example 3

10 Example 3 shows thermal stability of compositions containing sodium chlorite, sodium hydrogen sulfate as an acid source, NaDCCA, anhydrous calcium chloride as a framework former, and calcium chloride dihydrate as both an endothermic agent and a framework former. The thermal stability of the powder composition of Example 2 is tested in the following manner. 15 grams of each powder composition are evenly spread in the bottom of a shallow, 2" diameter aluminum foil tray (about 1/8" deep). A 1/32" thermocouple is placed
15 into the powder at one edge of the tray and the powder is heated for 30 seconds using the direct flame of a propane torch at a location diametrically opposite the thermocouple. The time is measured between the start of heating and the point of maximum temperature at the thermocouple. The peak temperature is also recorded. Finally, the samples are reweighed after the test to determine the
20 extent of decomposition. If no peak is observed within 3 minutes into the test, the test is terminated. The results are shown in Table 3.

Table 3

Formulation	Peak Temp (degrees Celsius)	Time to Peak	Mass Unreacted Powder, gm
1-C Control	42	-	8.593
1-C Control	42	-	5.954
1-C Control	42	-	10.433
1-C CCD-15	38	-	10.923
1-C CCD-30	43	-	10.142
1-C CCD-60	44	-	10.911
1-C CCD-90	37	-	11.796
1-C CCD-120	35	-	12.656
1-F Control	318.6	0:56	Burned-out
1-F Control	343.6	0:45	Burned-out
1-F CCD-15	34	-	12.510
1-F CCD-15	36	-	12.511
1-F CCD-120	34	-	13.044
1-F CCD-120	32.4	-	12.521

5 All of the samples made using calcium chloride dihydrate as an endothermic agent prevent propagation of the decomposition reaction across the tray. All of the calcium chloride dihydrate containing samples have peak temperatures below 45 degrees Celsius and their tests are terminated without a temperature spike at 3 minutes. All of the calcium chloride dihydrate containing samples a have higher weight of unreacted powder than the controls.

Example 4

10 Example 4 shows that tablets made using compositions containing properly dried calcium chloride dihydrate have a satisfactorily low rate of premature release of chlorine dioxide. The compositions contain sodium chlorite, sodium hydrogen sulfate as an acid source, NaDCCA, anhydrous calcium chloride as a framework former, and calcium chloride dihydrate as both
15 an endothermic agent and a framework former. One percent (1%) by weight of dried Carbowax 8000® (Union Carbide) is added to the powder compositions of

Example 2 as a die lubricant and binder. 1 gram size tablets are pressed from the powders.

Thirty grams of tablets from each formulation are placed into a 16 oz wide mouth amber glass jar and capped with a lid containing quick connect tubing fittings. The tablets are allowed to remain in the sealed jars overnight (about 16 hrs) and then the chlorine dioxide gas concentration in the headspace of each jar is measured using a Drager tube (type Chlorine 0.2/a). Table 4 shows concentrations of chlorine dioxide plus chlorine in the headspace of the jar (premature release of chlorine dioxide) of the samples.

10

Table 4

Tablet Formulation	Prerelease
1-C Control	5 ppm
1-C CCD-15	7.5 ppm
1-C CCD-30	7.5 ppm
1-C CCD-60	7.5 ppm
1-C CCD-90	<7.5 ppm
1-C CCD-120	5 ppm

All of the tableted compositions containing calcium chloride dihydrate result in readings of less than about 7.5 ppm, and are not materially different from the control that contains only anhydrous ingredients.

15

Example 5

Example 5 shows a free oxidant yield of tablet form composition containing sodium chlorite, sodium hydrogen sulfate as an acid source, NaDCCA, anhydrous calcium chloride as a framework former, and calcium chloride dihydrate as both an endothermic agent and a framework former. A single tablet of each formulation of Example 4 is tested for free oxidant yield by reacting the tablet for 1 hour in 1 liter of tap water and determining the free oxidant concentration of the solution using pH 7 buffered KI/thiosulfate titration (free oxidant is chlorine dioxide plus small amounts of chlorine). The free

20

25

oxidant yield of each tablet is then calculated by dividing the mass of free oxidant in a solution by the mass of the tablet reacted in that solution (and multiplying by 100%). Table 5 shows the free oxidant concentrations and yields of the samples.

5

Table 5

Formulation	Tablet Mass (g)	Free Oxidant (ppm)	Wt. % Yield
1-C Control	0.95	122	12.9%
1-C CCD-15	0.86	95	11.1%
1-C CCD-30	1.45	132	9.1%
1-C CCD-60	1.32	142	10.8%
1-C CCD-90	0.72	77	10.6%
1-C CCD-120	0.81	88	10.9%

All of the tabletted compositions tested have free oxidant yields of more than about 9% and most have yields near 11% or above.

10

Example 6

Example 6 shows thermal stability of compositions containing sodium chlorite, sodium hydrogen sulfate as an acid source, coarse NaDCCA, anhydrous chloride salts as a framework former, and an endothermic agent.

15 Table 6 shows formulations of the compositions.

Table 6

Composition	2-S Control	2-S 1	2-G Control	2-G 1	2-G 3
NaClO ₂	26%	26%	25%	25%	25%
NaHSO ₄	26%	26%	31%	31%	31%
NaDCCA (Coarse)	7%	7%	8%	8%	8%
NaCl	20%				
MgCl ₂	21%	21%			

WO 2007/149906			PCT/US2007/071648		
CaCl ₂			36%	18%	18%
MgCl ₂ ·6H ₂ O		20%			
CaCl ₂ ·2H ₂ O				18%	
CaSO ₄ ·2H ₂ O					18%

- Technical grade (80%) sodium chlorite is dried at 90 degrees Celsius overnight. Powdered sodium hydrogen sulfate is dried overnight at 50 degrees Celsius and then for 2-6 hours at 85 degrees Celsius under flowing nitrogen.
- 5 Magnesium chloride powder is dried overnight at 160 degrees Celsius. Calcium chloride powder is dried overnight at 250 degrees Celsius. Sodium dichloro-isocyanurate dihydrate powder is dried overnight at about 100-125 degrees Celsius. Powders of the following types are dried overnight at 75 degrees Celsius: magnesium chloride hexahydrate, calcium chloride
- 10 dihydrate, and calcium sulfate dihydrate.
- Powder mixtures of Table 6 are prepared by weighing the respective compounds into glass jars under dry conditions, capping the jars, and then rolling to mix the contents.
- Decomposition rates of the powder compositions of Table 6 are tested
- 15 by evenly spreading 12 grams of the 2-S powders or 15 grams of the 2-G powders in the bottom of a shallow, 2" diameter aluminum foil tray (about 1/8" deep). Two thermocouples are placed into the powder at diametrically opposite edges of the tray. The powder is heated at the location of one of the thermocouples (thermocouple 1) using the direct flame of a butane torch for 2
- 20 minutes or until decomposition is complete (evidenced by a sharp rise in the temperature at the opposite thermocouple, thermocouple 2). The time is measured between the start of heating and the point of maximum temperature at thermocouple 2. The peak temperature is also recorded. If no peak is observed after 2 minutes of heating, the test is terminated. The results are
- 25 shown in Table 7.

Table 7

Formulation	Temperature at Thermocouple 1, degrees Celsius	Peak Temperature at Thermocouple 2, degrees Celsius	Time To Peak Temperature at Thermocouple 2, seconds
2-S Control	≥2000	310	80
2-S 1	≥2000	50	120*
2-G Control	≥2000	375	60
2-G 1	≥2000	65	120*
2-G 3	≥2000	55	120*

*Heating is terminated. Decomposition reaction did not propagate across tray.

The flame of the heat source is at or above 2,000 degrees Celsius, and the two control samples containing all anhydrous ingredients decomposed completely in 80 seconds or less. The temperature at the thermocouple opposite the heat source (thermocouple 2) exceeds 300 degrees Celsius for both control samples.

In contrast, none of the samples containing hydrated salts allows the decomposition reaction to propagate across the tray even after 2 minutes of heating. The peak temperature at thermocouple 2 does not exceed 65 degrees Celsius.

Example 7

Example 7 shows the thermal stability of compositions containing sodium chlorite, sodium hydrogen sulfate as an acid source, coarse NaDCCA, framework former(s), and endothermic agent(s). Table 8 shows formulations of the compositions.

Table 8

Composition	3-S Control	3-S P	3-S 1	3-S 3	3-S 4	3-S 5
NaClO ₂	26%	26%	26%	26%	26%	26%
NaHSO ₄	26%	26%	26%	26%	26%	26%
NaDCCA (Coarse)	7%	7%	7%	7%	7%	7%
NaCl	20%					
MgCl ₂	21%					
MgSO ₄		21%	10.5%	21%	21%	21%
NaH ₂ PO ₄		20%	20%	10%	10%	10%
MgSO ₄ ·7H ₂ O			10.5%			
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O				10%		
NH ₄ H ₂ PO ₄					10%	
KH ₂ PO ₄						10%

Technical grade (80%) sodium chlorite is dried at 90 degrees Celsius overnight. Powdered sodium hydrogen sulfate is dried overnight at 50 degrees Celsius and then for 2-6 hours at 85 degrees Celsius under flowing nitrogen. Magnesium chloride powder is dried overnight at 160 degrees Celsius. Magnesium sulfate powder is dried at 300 degrees Celsius. Sodium dihydrogen phosphate is dried for 3 hours at 180 degrees Celsius. Sodium dichloro-isocyanurate dihydrate powder in the form of a coarse granular powder is dried overnight at about 100-125 degrees Celsius.

Powder mixtures of Table 8 are prepared by weighing the respective materials into glass jars under dry conditions, capping the jars, and then rolling to mix the contents.

The decomposition rates of the powders of Table 8 are tested by evenly spreading about 15 grams of the powders in the bottom of a shallow, 2" diameter aluminum foil tray (about 1/8" deep). A thermocouple is placed into the powder at one edge of the tray. The powder is heated using the direct flame of a butane torch at a point diametrically opposite the thermocouple. An initial

series of the test is conducted by heating for 30 seconds, and a second series of the test is conducted by heating for 1 minute. Time to peak temperature is measured between the start of heating and the point of maximum temperature at the thermocouple. The peak temperature is also recorded. If no peak is
5 observed after 4 minutes, the test is terminated. The results are shown in Table 9.

Table 9

Composition	Heating Time, min:sec	Peak Temperature at Thermocouple, degrees Celsius	Time To Peak Temperature at Thermocouple, min:sec
3-S Control	:30	313	1:50
3-S Control	:30	315	1:56
3-S P	:30	33	-
3-S P	:30	39.9	-
3-S 1	:30	31	-
3-S 1	:30	34	-
3-S 3	:30	32	-
3-S 3	:30	32	-
3-S 4	:30	197	2:10
3-S 4	:30	216	2:08
3-S 5	:30	40	-
3-S 5	:30	32	-
3-S Control	1:00	272	1:54
3-S P	1:00	55	-
3-S 1	1:00	39	3:25
3-S 3	1:00	40	-
3-S 4	1:00	205	2:00
3-S 5	1:00	59	-

-: Decomposition reaction did not propagate
across tray.

All of the tests done using the control formulation quickly propagate the thermal decomposition reaction across the tray. In all of the controls, the
5 temperature at the thermocouple exceeded 270 degrees Celsius and reached its peak in less than 2 minutes.

In contrast, 3-S 4 propagates the decomposition reaction, but its peak temperature (about 200 degrees Celsius) is well below the control, and it took

about 5% longer time to reach the peak temperature.

3-S P, 3-S 1, 3-S 3, and 3-S 5 do not propagate the decomposition reaction with either 30 seconds or 1 minute of heating. The thermocouple readings all increase slightly over room temperature due to heating from the flame and thermal conduction through the aluminum tray, but the decomposition does not sustain a chain reaction away from the hot zone.

With respect to any figure or numerical range for a given characteristic, a figure or a parameter from one range may be combined with another figure or a parameter from a different range for the same characteristic to generate a numerical range.

While the invention has been explained in relation to certain embodiments, it is to be understood that various modifications thereof will become apparent to those skilled in the art upon reading the specification. Therefore, it is to be understood that the invention disclosed herein is intended to cover such modifications as fall within the scope of the appended claims.

CLAIMS

What is claimed is:

1. A chlorine dioxide generating composition comprising:
about 1 wt. % or more and about 80 wt. % or less of at least one oxy-chlorine salt,
about 1 wt. % or more and about 80 wt. % or less of at least one acid source,
optionally about 0 wt. % or more and about 80 wt. % or less of at least one free halogen source, and
about 0.1 wt. % or more and about 90 wt. % or less of at least one endothermic agent to mitigate exothermic reaction of the oxy-chlorine salt.
2. The composition of claim 1, wherein the oxy-chlorine salt comprises sodium chlorite.
3. The composition of claim 1, wherein the oxy-chlorine salt comprises sodium chlorate or a combination of sodium chlorate and sodium chlorate.
4. The composition of claim 1, wherein the optional free halogen source comprises a material selected from a group consisting of dichloroisocyanuric acid, a salt of dichloroisocyanuric acid, a hydrated salt of dichloroisocyanuric acid, trichlorocyanuric acid, a salt of hypochlorous acid, bromochlorodimethylhydantoin and dibromodimethylhydantoin.
5. The composition of claim 1, wherein the endothermic agent comprises one or more solid materials.
6. The composition of claim 1, wherein the endothermic agent comprises one or more liquids.

7. The composition of claim 1, wherein the endothermic agent comprises a combination of one or more solid materials and one or more liquids.
8. The composition of claim 5, wherein the endothermic agent comprises a hydrated solid material.
9. The composition of claim 8, wherein the endothermic agent comprises at least about 0.1% by weight of the composition.
10. The composition of claim 8, wherein the endothermic agent comprises a hydrated chloride salt.
11. The composition of claim 8, wherein the endothermic agent comprises a hydrated phosphate salt.
12. The composition of claim 5, wherein the endothermic agent comprises an anhydrous solid material.
13. The composition of claim 12, wherein the endothermic agent comprises an anhydrous phosphate salt.
14. The composition of claim 12, wherein the endothermic agent comprises at least about 5% by weight of the composition.
15. The composition of claim 6, wherein the endothermic agent comprises one or more of a silicone oil or a fluorocarbon oil.
16. The composition of claim 1, wherein the endothermic agent is capable of participating in at least one of melting, vaporization, decomposition, crystalline phase change, particle breakdown, and dissolution.
17. The composition of claim 1, wherein the endothermic agent is capable of

participating in endothermic transformation at about the peak temperature which is reached during an exothermic reaction of the oxy-chlorine salt in the absence of the endothermic agent or lower.

18. The composition of claim 1, wherein the endothermic agent participates in endothermic transformation at about 30 degrees Celsius or more and 650 degrees Celsius or less.

19. The composition of claim 1, wherein the endothermic agent has an endotherm of about -0.1 micro V/mg or more and -100 micro V/mg or less when tested using a Netzsch Jupiter 449c thermal analyzer operating in DSC mode using a Type E thermocouple holder and heated in dry air at a rate of 10 degrees Celsius/minute.

20. The composition of claim 1, wherein the endothermic agent comprises a material selected from a group consisting of sodium dihydrogen phosphate, trisodium phosphate, potassium dihydrogen phosphate, ammonium dihydrogen phosphate, sodium borate, sodium dihydrogen phosphate dihydrate, potassium dihydrogen phosphate dihydrate, calcium phosphate monohydrate, magnesium chloride hexahydrate, calcium chloride dihydrate, calcium sulfate dihydrate, and magnesium sulfate heptahydrate.

21. The composition of claim 1, further comprising a framework former.

22. The composition of claim 1, wherein the composition is in at least one of fiber, powder, flake, particle, granule, pellet, and tablet form.

23. The composition of claim 1, wherein the composition is in porous tablet form.

24. A method for stabilizing a composition for generating a solution comprising chlorine dioxide, comprising:

combining an oxy-chlorine salt, an acid source, optionally a free halogen source, and a suitable amount of an endothermic agent to mitigate heat induced exothermic reaction of the oxy-chlorine salt, wherein the composition generates the solution comprising chlorine dioxide when the composition contacts water.

25. The method of claim 24, wherein the endothermic agent is combined to provide a concentration of the endothermic agent in the composition at about 0.1 wt. % or more and about 90 wt. % or less.

26. The method of claim 24 further comprising drying at least one of the oxy-chlorine salt, the acid source, the endothermic agent, and optionally the free halogen source before combining.

27. The method of claim 24 further comprising absorbing heat evolved by exothermic reaction of the oxy-chlorine salt by the endothermic agent.

28. A system for generating chlorine dioxide, comprising:
a chlorine dioxide generating component comprising an oxy-chlorine salt and an acid source, the chlorine dioxide generating component generating a solution comprising chlorine dioxide when the chlorine dioxide generating component contacts water; and
a component for mitigating exothermic reaction of the oxy-chlorine salt comprising an endothermic agent.

29. The system of claim 28, wherein the component for mitigating exothermic reaction of the oxy-chlorine salt comprises about 0.1 wt. % or more and about 90 wt. % or less of the endothermic agent.

30. The system of claim 28, wherein the system is in porous tablet form.

COMPOSICIÓN ESTABILIZADA PARA PRODUCIR DIÓXIDO DE CLORO

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere en general a una composición estabilizada generadora de dióxido de cloro y el método para
5 producir dióxido de cloro.

ANTECEDENTES

El dióxido de cloro es conocido por ser un desinfectante así como también un fuerte agente oxidante. Son, también, bien conocidas las propiedades del dióxido de cloro como
10 bactericida, algicida, fungicida, blanqueador y desodorante.

El dióxido de cloro en concentraciones bajas hasta 1.000 ppm es útil generalmente para el tratamiento de olores y microbios. El dióxido de cloro es usado comúnmente como desinfectante o fumigante en una cantidad de aplicaciones y
15 ambientes. El dióxido de cloro puede funcionar sin formación de productos secundarios no deseables tales como cloraminas o compuestos orgánicos clorados que pueden producirse cuando se usa cloro elemental. De este modo, el dióxido de cloro es particularmente útil, por ejemplo, para el control de microbios
20 y/o desodorantes orgánicos en y alrededor de productos alimenticios durante y después del proceso de empaque. Además, el dióxido de cloro gaseoso se considera seguro para el contacto humano en las bajas concentraciones que son efectivas para desodorizar y para la mayoría de aplicaciones
25 antimicrobianas.

Sin embargo, el dióxido de cloro gaseoso puede ser tóxico para los humanos en concentraciones mayores a 5 ppm, y puede ser explosivo a presiones parciales por encima de 0.1 atmósferas. Por lo tanto, el dióxido de cloro gaseoso no es generalmente producido y enviado bajo presión como otros gases industriales, y los métodos de producción in situ requieren no solo equipos costosos, sino alto nivel de pericia de los operarios para evitar la generación de altas concentraciones de manera peligrosa.

RESUMEN

Lo siguiente presenta un resumen simplificado con el objeto de dar una comprensión básica de algunos aspectos de la invención. Este resumen no es una información general extensa del invento. No es para identificar ni la clave o los elementos críticos, ni delinear el ámbito de la invención. Al contrario, el único propósito de este resumen es presentar algunos aspectos del invento de una forma sencilla como prelude de una descripción más detallada que se presenta más adelante.

La presente invención se refiere a una composición estabilizada y al sistema que produce rápidamente el dióxido de cloro cuando entra en contacto con agua. La composición generadora de dióxido de cloro y el sistema contienen una sal de oxi-cloro, una fuente de ácido, una fuente de halógeno libre opcional, y un agente endotérmico. La presente invención también describe un método para generar dióxido de cloro. La presente invención emplea un agente endotérmico para

neutralizar el calor desarrollado por una o más reacciones exotérmicas que pueden ocurrir con tales composiciones por la reacción endotérmica del agente endotérmico. Como la reacción endotérmica elimina y/o mitiga la propagación de la(s) reacción(es) exotérmica(s) entre tales composiciones, la composición generadora de dióxido de cloro se estabiliza durante la elaboración, almacenaje, o embarque de la composición antes del uso.

Para alcanzar lo anterior y los fines descritos, la invención incluye las características descritas totalmente en la siguiente parte de este documento y particularmente señaladas en las reivindicaciones. La siguiente descripción y los dibujos anexos presentan en detalle ciertos aspectos ilustrativos e implementaciones de la invención. Estos son indicativos, sin embargo, de solo unas pocas de las varias formas en que los principios de la invención pueden ser empleados. Otros propósitos, ventajas y características nuevas de la invención se evidenciarán a partir de la siguiente descripción detallada de la invención cuando se considera en conjunto con los dibujos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Las sales de oxi-cloro pueden ser usadas para generar dióxido de cloro. Las sales de oxi-cloro tales como el clorito de sodio pueden sufrir descomposición térmica exotérmica cuando son calentadas por encima de su temperatura de descomposición. También pueden participar en reacciones exotérmicas con otros

materiales, tales como materiales carbonosos u otros oxidables, si son calentados por encima de las temperaturas de inicio de la reacción. En conjunto éstas están relacionadas con una reacción exotérmica y la temperatura de inicio de la reacción
5 exotérmica es la temperatura de la reacción exotérmica.

Cuando aún una pequeña área de tal material se calienta por encima de su temperatura de reacción exotérmica, éste puede comenzar a reaccionar exotérmicamente en el área calentada. Como resultado de la liberación de calor por la reacción
10 exotérmica, en el área calentada localmente, la reacción exotérmica puede propagarse rápidamente a través de la masa total del material.

Por ejemplo, cuando una composición que contiene sal de oxi-cloro está siendo moldeada en presentación de pastilla,
15 puede ocurrir ocasionalmente una reacción exotérmica. Durante la producción de pastillas, una pastilla puede sufrir reacción exotérmica debido a alta temperatura en un área local causada, por ejemplo, por calentamiento por fricción de la superficie lateral de la pastilla, cuando la pastilla es expulsada desde
20 la matriz de compresión. La reacción exotérmica puede luego propagarse a través del polvo en la superficie de la tableteadora donde ésta puede consumir otras pastillas y aún posiblemente polvo de pastilla en el receptáculo alimentador de la tableteadora. El resultado indeseable es pérdida de
25 pastillas y de polvo precursor de pastillas, y posibles daños a la tableteadora y al receptáculo alimentador, por liberación de calor a partir de la reacción exotérmica.

La presente invención emplea un agente endotérmico asociado con sal de oxi-cloro, para neutralizar el calor desarrollado por la reacción exotérmica mediante la reacción endotérmica del agente endotérmico. Como la reacción endotérmica elimina y/o mitiga la propagación de la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro, desde un área localizada a través del total de la masa del material, la composición generadora de dióxido de cloro de la presente invención es de ese modo estabilizada durante la elaboración, almacenaje o embarque de la composición.

La composición generadora de dióxido de cloro contiene una sal oxi-cloro, una fuente de ácido, una fuente opcional de halógeno libre, y un agente endotérmico. La composición generadora de dióxido de cloro es tal que cuando entra en contacto con agua, se generan dióxido de cloro y halógeno libre opcional, de ese modo se produce una solución que contiene dióxido de cloro y halógeno libre opcional.

La sal de oxi-cloro proporciona dióxido de cloro cuando la composición generadora de dióxido de cloro entra en contacto con agua. Una sal de oxi-cloro puede definirse como uno a más materiales sólidos que contienen ya sea el anión clorito (ClO_2^-), el anión de clorato (ClO_3^-), o una combinación de aniones clorito y clorato. En particular, el término sal de oxi-cloro puede referirse a una o más sales metálicas que contienen uno o ambos aniones clorito o clorato. Incluidas en el término sal de oxi-cloro pueden estar sales individuales, sales combinadas, y mezclas que contienen cualquier combinación

de dos o más sales individuales y/o combinadas. En una modalidad, las sales de oxi-cloro son solubles en agua.

Ejemplos de cloritos metálicos incluyen cloritos de metales alcalinos tales como clorito de litio, clorito de sodio y clorito de potasio; y cloritos de metales alcalinos térreos tales como clorito de calcio y clorito de magnesio. En una modalidad, el clorito metálico es clorito de sodio, clorito de sodio de grado técnico seco que contiene cerca del 80% en peso de clorito de sodio y 20% en peso de otras sales.

10 Ejemplos de cloratos metálicos incluyen cloratos de metales alcalinos tales como clorato de sodio y clorato de potasio; y cloratos de metales alcalinos térreos tales como clorato de magnesio.

La composición generadora de dióxido de cloro contiene una cantidad apropiada de sal de oxi-cloro para generar dióxido de cloro. En una modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 1% en peso o más y cerca de 80% en peso o menos de al menos una sal de oxi-cloro. En otra modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 3% en peso o más y cerca de 70% en peso o menos de al menos una sal de oxi-cloro. En otra modalidad más, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 5% en peso o más y cerca de 60% en peso o menos de al menos una sal de oxi-cloro.

25 La composición generadora de dióxido de cloro contiene una o más fuentes de ácido. En una modalidad, la fuente de ácido es una fuente de ácido sólida y seca. Ejemplos de tales

fuentes de ácido sólidas y secas incluyen sales de ácido inorgánico, tales como bisulfato de sodio y bisulfato de potasio; sales que contienen aniones de ácidos fuertes y cationes de bases débiles, tales como cloruro de aluminio, 5 nitrato de aluminio, nitrato de cerio, y sulfato de hierro; ácidos sólidos que pueden liberar protones entre la solución cuando entran en contacto con agua, por ejemplo una mezcla de la forma intercambiada del ión ácido del tamiz molecular ETS-10 (ver U.S. Pat. No.4,853,202) y cloruro de sodio; ácidos 10 orgánicos, tales como ácido cítrico y ácido tartárico; y mezclas de éstos. En una modalidad, la fuente sólida de ácido es una fuente sólida de ácido inorgánico, por ejemplo, bisulfato de sodio.

La composición generadora de dióxido de cloro contiene 15 una cantidad apropiada de fuente de ácido para generar un ambiente acidulado apropiado para generar dióxido de cloro. En una modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 1% en peso o más y cerca de 80% en peso o menos, de al menos una fuente de ácido. En otra modalidad, la 20 composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 3% en peso o más y cerca de 70% en peso o menos de al menos una fuente de ácido. En otra modalidad más, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 5% en peso o más y cerca de 60% en peso o menos de al menos una fuente de 25 ácido.

En una modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro no contiene la fuente de halógeno libre opcional. En otra

modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro contiene la fuente de halógeno libre opcional, por ejemplo, para facilitar la generación de dióxido de cloro. Cuando la composición generadora de dióxido de cloro contiene la fuente de halógeno libre opcional, la concentración del halógeno libre en la solución resultante es:

(a) algo menos que la concentración de dióxido de cloro en la solución con base al peso, y la relación de concentración de dióxido de cloro a la suma de las concentraciones de dióxido de cloro y el anión clorito en la solución es cerca de 0.25:1 en peso o más; o

(b) algo igual o mayor que la concentración de dióxido de cloro en la solución con base al peso, y la relación de concentración de dióxido de cloro a la suma de las concentraciones de dióxido de cloro y el anión clorito en la solución es cerca 0.50:1 en peso o más.

La fuente opcional de halógeno libre suministra el halógeno libre cuando la composición generadora de dióxido de cloro entra en contacto con agua. Las fuentes de halógeno libre pueden ser materiales que generan cloro, bromo, u otro halógeno en el estado de valencia +1. Ejemplos de fuentes de halógeno libre pueden incluir ácido dicloroisocianúrico y sales de éste, tales como dicloroisocianurato de sodio y/o el dihidrato de éste (alternativamente denominado como sal de sodio del ácido dicloroisocianúrico y/o el dihidrato de éste y a los cuales en adelante se hace referencia, colectivamente, como "NaDCCA"), ácido triclorocianúrico, sales de ácido hipocloroso

tales como hipoclorito de sodio, potasio y calcio, bromoclorodimetilhidantoina, dibromodimetilhidantoina y similares.

La composición generadora de dióxido de cloro puede
5 contener una cantidad apropiada de fuente de halógeno libre para generar halógeno libre. En una modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 0% en peso o más y cerca de 80% en peso o menos de al menos una fuente de halógeno libre. En otra modalidad, la composición generadora de
10 dióxido de cloro contiene cerca de 1% en peso o más y cerca de 70% en peso o menos de al menos una fuente de halógeno libre. En otra modalidad más, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 5% en peso o más y cerca de 60% en peso o menos de al menos una fuente de halógeno libre.

15 Los agentes endotérmicos pueden participar en una transformación endotérmica, de ese modo absorben el calor desarrollado por la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro. Con el calor recibido, los agentes endotérmicos pueden participar en al menos una entre (a) fusión, (b) vaporización,
20 (c) descomposición, (d) cambio de fase cristalina, (e) rompimiento de partículas, y (f) disolución. Estas transformaciones son colectivamente denominadas como una transformación endotérmica. Los agentes endotérmicos pueden participar en una o más transformaciones endotérmicas a medida
25 que se calientan.

Los agentes endotérmicos pueden contener uno o más materiales sólidos, materiales líquidos, o una combinación de

materiales líquidos y sólidos. Los agentes endotérmicos líquidos pueden ser absorbidos en la estructura porosa de los constituyentes sólidos de la composición generadora de dióxido de cloro.

5 La transformación endotérmica absorbe el calor desarrollado por la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro. (i.e., transformación absorbente de calor). En una modalidad, los agentes endotérmicos pueden sufrir fusión como una transformación endotérmica. En otra modalidad, los agentes
10 endotérmicos pueden sufrir una descomposición endotérmica; a menudo acompañado por vaporización de al menos una porción (i.e., agua de hidratación) de los agentes endotérmicos

Los materiales que participan en la transformación endotérmica pueden fácilmente ser identificados usando técnicas
15 analíticas comunes tales como calorimetría por barrido diferencial (DSC) y análisis térmico diferencial (DTA). DSC o DTA pueden mostrar la temperatura de un pico endotérmico máximo (i.e., temperatura de pico endotérmico) y/o una cantidad de endoterma de materiales de muestra al suministrar el
20 perfil de calor de la muestra durante su calentamiento. El agente endotérmico puede participar en la transformación endotérmica a temperaturas específicas (i.e., temperaturas de transformación endotérmica).

La temperatura de transformación endotérmica del agente
25 endotérmico puede estar cercana o ser menor que la temperatura pico que sería alcanzada durante la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro en ausencia de la transformación endotérmica.

La temperatura de transformación endotérmica puede estar cerca o ser mayor que la máxima temperatura de almacenaje y/o de la temperatura de uso de la composición generadora de dióxido de cloro. En una modalidad, la temperatura de transformación endotérmica está cerca de 30 grados Celsius o más y 650 grados Celsius o menos. En otra modalidad, la temperatura de transformación endotérmica está cerca de 50 grados Celsius o más y 600 grados Celsius o menos. En otra modalidad más, la temperatura de transformación endotérmica está cerca de 70 grados Celsius o más y 450 grados Celsius o menos.

Por ejemplo, en una modalidad, el agente endotérmico tiene un pico endotérmico a una temperatura cercana a 30 grados Celsius o más y 650 grados Celsius o menos. En otra modalidad, el agente endotérmico tiene un pico endotérmico a una temperatura cercana a 50 grados Celsius o más y 600 grados Celsius o menos. En otra modalidad más, el agente endotérmico tiene un pico endotérmico a una temperatura cercana a los 70 grados Celsius o más y 450 grados Celsius o menos.

El agente endotérmico tiene una cantidad suficiente de endoterma para eliminar y/o mitigar el avance de la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro. El agente endotérmico que tiene una transformación endotérmica relativamente más pequeña (tal como aquella exhibida por componentes que solamente sufren transformación por fusión) puede ser usado en cantidades mayores en la composición generadora de dióxido de cloro (i.e., 5% en peso o más). El agente endotérmico que tiene una transformación endotérmica relativamente más grande (tal como

aquella exhibida por materiales hidratados) puede ser usada en cantidades más pequeñas en la composición generadora de dióxido de cloro (i.e., tan poco como 0.1% en peso). En una modalidad, el agente endotérmico tiene, en un análisis calorimétrico por barrido diferencial usando un analizador térmico modelo Júpiter Netzsch 449C, que usa un soporte de termocupla tipo E, una endoterma de cerca de -0.1 micro V/mg o más y -100 micro V/mg o menos. En otra modalidad, el agente endotérmico tiene, en un análisis calorimétrico de barrido diferencial, una endoterma de cerca de -1 micro V/mg o más y -80 micro V/mg o menos. En otra modalidad más, el agente endotérmico tiene, en un análisis calorimétrico de barrido diferencial, una endoterma de cerca de -5 micro V/mg o más y -70 micro V/mg o menos.

El agente endotérmico puede también mostrar una o más transformaciones exotérmicas. En el evento en que el agente endotérmico muestre una transformación exotérmica, la magnitud de su transformación endotérmica (en términos de liberación de calor) debería ser mayor que la magnitud de su transformación exotérmica.

Ejemplos de agentes endotérmicos sólidos que experimentan la transformación endotérmica de fusión pueden incluir fosfatos anhidros de metal alcalino tales como fosfato monosódico (NaH_2PO_4), fosfato trisódico (Na_3PO_4), y fosfato monopotásico (KH_2PO_4); fosfatos de amonio anhidros tales como fosfato monoamónico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$); y sales de borato anhidras tales como borato de sodio. La magnitud de las transformaciones

endotérmicas es generalmente menor para agentes que experimentan principalmente transformación de fusión. En consecuencia, los agentes que muestran principalmente transformación de fusión pueden ser usados en cantidades de 5% en peso o más de la composición total.

Ejemplos de agentes endotérmicos sólidos que experimentan transformación por vaporización endotérmica y/o transformación por descomposición endotérmica, pueden incluir sales de fosfato hidratadas tales como fosfato monosódico dihidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fosfato monopotásico dihidratado ($\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y fosfato de calcio monohidratado ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); sales de cloro hidratadas tales como cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); y sales de sulfato hidratadas tales como sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). La magnitud de las transformaciones endotérmicas es generalmente más grande para agentes que experimentan principalmente vaporización o transformación por rompimiento químico. En consecuencia, los agentes que muestran vaporización o transformación por rompimiento químico pueden ser usados en cantidades tan pequeñas como 0.1% en peso de la composición total.

Ejemplos de agentes líquidos endotérmicos pueden incluir aceites de silicona con bajo peso molecular, aceites de fluorocarbono resistentes a oxidación y cualquier otro líquido que vaporice o participe de otra manera en transformación endotérmica pero que no cause liberación prematura excesiva de

dióxido de cloro o bien resulte en incompatibilidad con la composición.

La composición generadora de dióxido de cloro contiene una cantidad efectiva de agente endotérmico para eliminar y/o mitigar la propagación de la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro. La cantidad del agente endotérmico generalmente depende de muchos factores, por ejemplo, la particular combinación de ingredientes en la composición generadora de dióxido de cloro, la magnitud de la reacción exotérmica, el grado de supresión requerido de la reacción exotérmica, las temperaturas en las que la composición generadora de dióxido de cloro es expuesta durante su elaboración, almacenaje, o embarque de la composición, y similares. El agente endotérmico que tiene transformación endotérmica relativamente más pequeña puede ser usado en grandes cantidades en la composición (i.e., 5% en peso o más). El agente endotérmico que tiene transformación endotérmica relativamente más grande puede ser usado en cantidades más pequeñas (i.e., tan poco como 0.1% en peso).

En una modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 0.1% en peso o más y cerca de 90% en peso o menos del agente endotérmico. En otra modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 1% en peso o más y cerca de 80% en peso o menos del agente endotérmico. En otra modalidad más, la composición generadora de dióxido de cloro contiene 5% en peso o más y cerca de 70% en peso o menos del agente endotérmico. Otra modalidad más, la

composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 10% en peso o más y cerca de 50% en peso o menos del agente endotérmico. Y aún en otra modalidad la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 25% en peso o más y
5 cerca de 75% en peso o menos del agente endotérmico

Cuando la composición generadora de dióxido de cloro entra en contacto con una pequeña cantidad de agua libre, por ejemplo, vapor de agua, (i.e., humedad), la composición generadora de dióxido de cloro puede reaccionar y empezar a
10 generar dióxido de cloro. Esto es, la composición generadora de dióxido de cloro puede ser sensible a la humedad. Si la composición generadora de dióxido de cloro libera demasiado dióxido de cloro antes de usarse, la composición generadora de dióxido de cloro es subsecuentemente inútil. De este modo, los
15 ingredientes de la composición generadora de dióxido de cloro no pueden suministrar agua indeseada en la composición generadora de dióxido de cloro a las temperaturas experimentadas con anterioridad al uso de la composición.

La composición generadora de dióxido de cloro no contiene
20 sustancialmente agua libre o relativamente baja concentración de agua libre, así que la composición generadora de dióxido de cloro sustancialmente no suministra agua para generar una excesiva cantidad de óxido de cloro, en la composición generadora de dióxido de cloro, a las temperaturas de
25 almacenamiento durante la elaboración, almacenaje, o embarque de la composición previos al uso. El agua libre no es agua de hidratación, esto es, que no está ligada con los ingredientes.

60

El agua libre puede contener agua absorbida y agua adsorbida. En una modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 1% en peso de agua libre o menos. En otra modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 0.7% en peso de agua libre o menos. En otra modalidad más, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 0.5% en peso de agua libre o menos.

Uno o más ingredientes de la composición generadora de dióxido de cloro pueden ser secados por cualquier medio sustancialmente apropiado, con anterioridad a la mezcla, de modo que la composición generadora de dióxido de cloro contiene, por ejemplo, cerca de 1% en peso de agua libre o menos a temperaturas de almacenaje. Ejemplos de medios para secado incluye disecación, secado por congelamiento, secado por calentamiento, secado al vacío, secado por extracción con solventes, secado en punto crítico, y similares. En una modalidad, uno o más ingredientes de la composición generadora de dióxido de cloro son secados por contacto con un gas seco, tal como el aire.

Los agentes endotérmicos pueden contener una cantidad apropiada de agua de hidratación para transformaciones endotérmicas tales como vaporización endotérmica, descomposición endotérmica, y similares. En una modalidad, los agentes endotérmicos contienen una cantidad sustancial de agua de hidratación de manera que la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 0.1% en peso de agua de hidratación o más y cerca de 10% en peso de agua de hidratación

o menos. En otra modalidad, los agentes endotérmicos contienen una cantidad sustancial de agua de hidratación de manera que la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 0.5% en peso de agua de hidratación o más y cerca de 8% en peso de agua de hidratación o menos. En una modalidad más, los agentes endotérmicos contienen una cantidad sustancial de agua de hidratación de manera que la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 1% en peso de agua de hidratación o más y cerca de 7% en peso de agua de hidratación o menos

El agente endotérmico puede ser secado para remover agua libre extra, si se desea, bajo condiciones apropiadas, antes que el agente endotérmico se combine con la sal de oxi-cloro. Generalmente las condiciones de secado dependen de, por ejemplo, el contenido de agua del agente endotérmico, qué tan fácilmente el exceso de agua es removido o liberado desde el agente endotérmico, y/o qué tan fácilmente la composición generadora de dióxido de cloro resultante reacciona para generar dióxido de cloro por contacto con agua. El agente endotérmico puede ser secado a una temperatura apropiada durante un tiempo adecuado para facilitar la remoción de cualquier agua extra en el agente endotérmico. En una modalidad, el agente endotérmico es secado a una temperatura de cerca de 50 grados Celsius o más y cerca de 650 grados Celsius o menos y por cerca de 10 minutos o más y cerca de 2 días o menos. En otra modalidad, el agente endotérmico es secado a una temperatura de cerca de 70 grados Celsius o más y cerca de 600 grados Celsius o menos y por cerca de 30 minutos o más y cerca

de 1 día o menos. En otra modalidad más, el agente endotérmico es secado a una temperatura de cerca de 90 grados Celsius o más y cerca de 350 grados Celsius o menos y por cerca de 1 hora o más y cerca de 15 horas o menos.

5 Es de apreciar que la composición generadora de dióxido de cloro puede estar en cualquier forma apropiada. La composición generadora de dióxido de cloro puede estar en forma de fibra, polvo, hojuela, partícula, granulo, comprimido, y/o pastilla. La composición generadora de dióxido de cloro puede
10 ser comprimida para desarrollar forma sólida. En una modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro puede ser comprimida para obtener una presentación de sólido poroso.

Sustancialmente se puede emplear cualquier presentación apropiada de la forma sólida. Ejemplos de formas de la
15 composición comprimida incluyen cilíndricas, esféricas, ovaladas, discoidales, en tapón, cúbicas, rectangulares, y cónicas de cualquier tamaño consistente con, por ejemplo, una aplicación particular de la composición generadora de dióxido de cloro. La presentación de sólido poroso puede contener una
20 mezcla de ingredientes de particulados en gránulos de la composición generadora de dióxido de cloro en donde el tamaño de las partículas granulares es sustancialmente más pequeña que el tamaño de la presentación sólida.

La presentación sólida de la composición generadora de
25 dióxido de cloro puede ser moldeada por sustancialmente cualquier método apropiado, tal como tableteado, briqueteado, extrusión, sinterización, granulación, y similares. En una

modalidad, la presentación sólida de la composición generadora de dióxido de cloro es moldeada por compresión, también conocida como tableteado.

Cuando la composición generadora de dióxido de cloro está en presentación de pastilla, se puede obtener una muy alta tasa de conversión del anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro cuando haya contacto con agua. Especialmente cuando la composición generadora de dióxido de cloro es en presentación de pastilla, que tiene estructura porosa, se puede obtener una muy alta tasa de conversión del anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro cuando haya contacto con agua. De esta manera, cuando los pesos equivalentes de los ingredientes de la pastilla en presentación en polvo se adicionan a un volumen dado de agua, como el correspondiente a la pastilla, se produce una cantidad mucho mayor de dióxido de cloro por la pastilla comparada con el polvo. Variaciones razonables en la tasa de agitación y/o la temperatura del agua pueden tener poco o ningún efecto en este resultado.

Sin embargo no deseando ser ligados por consideraciones teóricas, se cree que una muy alta tasa de conversión de anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro resultante del uso de pastillas ocurre porque las pastillas pueden o contener o desarrollar una estructura porosa. Tal estructura porosa facilita la penetración de agua allí dentro, disolviendo así ingredientes en solución dentro de los poros y produciendo condiciones ventajosas para la conversión del anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro dentro de los poros.

Cuando el agua entra en contacto con la pastilla, el agua puede penetrar entre la estructura porosa de la pastilla y disolver ingredientes solubles de la pastilla y formar de ese modo una solución sustancialmente ácida saturada de anión clorito y/o anión clorato dentro de los poros. Consecuentemente, la tasa de conversión del anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro es alta.

La tasa de conversión del anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro bajo condiciones ácidas generalmente es de un orden muy alto, tanto en la concentración del anión clorito y/o anión clorato, como en la acidez. Al incrementar esas concentraciones entre los poros se aumenta dramáticamente la tasa de formación del dióxido de cloro. No obstante, a pesar de la alta tasa de formación del dióxido de cloro, una red porosa puede permanecer intacta por un período de tiempo suficiente que permite a la reacción de conversión continuar al grado requerido. Una vez los ingredientes (i.e., una sal oxígeno-cloro, una fuente de ácido, y/o una fuente de halógeno libre opcional) se disuelven entre la solución, la conversión posterior del anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro generalmente es muy pequeña.

Los rangos de tamaño y volumen del poro requeridos para facilitar el grado requerido de conversión del anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro, dependen generalmente de muchos factores, por ejemplo, la combinación particular de ingredientes en la composición generadora de dióxido de cloro sólido, el tamaño de la composición generadora de dióxido de

cloro sólido, la forma y/o tamaño de la composición generadora de dióxido de cloro sólido, la temperatura del agua, otros químicos disueltos en el agua, el grado requerido de conversión del anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro, y
5 similares.

Por consiguiente, la composición generadora de dióxido de cloro sólido puede tener rangos indicados de tamaño y volumen del poro para alcanzar el resultado requerido dependiendo de estos factores.

10 Es de apreciar que sustancialmente cualquier método o herramienta adecuados pueden ser empleados para obtener el volumen y el tamaño de poro apropiado para la composición generadora de dióxido de cloro sólido. Por ejemplo, el tamaño y el volumen del poro pueden ser modificados variando el tamaño
15 de la partícula de los ingredientes en polvo usados para preparar la composición sólida que genera el dióxido de cloro tal como una pastilla, variando la fuerza de compactación usada para formar la composición sólida que genera el dióxido de cloro, o variando tanto la magnitud de la partícula como la
20 fuerza de compactación. Partículas más grandes de polvo generalmente producen poros más grandes y más poros en la composición sólida que genera el dióxido de cloro. El incremento de la fuerza de compactación generalmente reduce tanto el tamaño como el volumen de los poros en la composición
25 sólida que genera el dióxido de cloro.

La composición generadora de dióxido de cloro puede producir una solución de dióxido de cloro altamente convertida.

La composición generadora de dióxido de cloro en presentación de pastilla y particularmente en presentación de pastilla porosa puede producir una solución de dióxido de cloro altamente convertida. En una modalidad, la relación de conversión del anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro es cerca de 0.25 o más. En otra modalidad, la relación de conversión es cerca de 0.5 o más. En otra modalidad más, la relación de conversión es cerca de 0.6 o más. En aún otra modalidad la relación de conversión es cerca de 0.7 o más. El término "relación de conversión", cuando es utilizado aquí, significa la relación de peso calculado de la concentración de dióxido de cloro libre en la solución resultante a la suma del dióxido de cloro libre más las concentraciones de ión clorito y el ión clorato en la solución resultante.

La composición generadora de dióxido de cloro puede producir rápidamente una solución de dióxido de cloro. La composición generadora de dióxido de cloro en presentación de pastilla y particularmente en presentación de pastilla porosa puede producir rápidamente una solución de dióxido de cloro. En una modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro produce una solución de dióxido de cloro en cerca de 8 horas o menos. En otra modalidad la composición generadora de dióxido de cloro produce una solución de dióxido de cloro en cerca de 2 horas o menos. En otra modalidad más, la composición generadora de dióxido de cloro produce una solución de dióxido de cloro en cerca de 1 hora o menos.

La composición generadora de dióxido de cloro puede producir la solución de dióxido de cloro de una manera controlada y segura. La composición generadora de dióxido de cloro puede producir la solución de dióxido de cloro de una manera económica usando
5 agua de grifo. En una modalidad, la concentración de dióxido de cloro en la solución resultante es cerca de 0.1 ppm o más y cerca de 1,000 ppm o menos. En otra modalidad, la concentración de dióxido de cloro en la solución resultante es cerca de 0.2 ppm o más y cerca de 500 ppm o menos. En otra modalidad más, la
10 concentración de dióxido de cloro en la solución resultante es cerca de 0.5 ppm o más y cerca de 200 ppm o menos.

En una modalidad, la solución de dióxido de cloro resultante tiene generalmente un pH neutro. En otra modalidad, el pH de la solución de dióxido de cloro resultante es cerca
15 del pH normalmente requerido para formar concentraciones substanciales de dióxido de cloro libre en solución (i.e., pH cercano a 2) o más alto y cerca de un pH en que el dióxido de cloro puede empezar a degradarse en solución (i.e., pH cercano a 12) o más bajo. En otra modalidad más el pH de la solución
20 de dióxido de cloro resultante es cerca de 4 o más alto y cerca de 9 o más bajo, por ejemplo, para minimizar la corrosión potencial de materiales con los cuales la solución entre en contacto. En aún otra modalidad, el pH de la solución de dióxido de cloro resultante es cerca de 5 o más alto y cerca de
25 9 o más bajo. En otra modalidad, el pH de la solución de dióxido de cloro resultante es cerca de 7. En ciertos casos, puede ser ventajoso producir dióxido de cloro en una solución

que ya está a un pH ya sea más alto o más bajo que el pH cercano a 7.

La composición generadora de dióxido de cloro puede ser usada para liberar dióxido de cloro en tales soluciones sin
5 cambiar materialmente el pH de la solución, cuando la concentración de dióxido de cloro está a niveles típicos de uso. Por ejemplo, si la composición generadora de dióxido de cloro es usada para producir dióxido de cloro en una solución detergente típica de lavandería, puede ser ventajoso para la
10 solución detergente que tenga pH alcalino, (i. e., pH mayor que 9) donde el detergente funcione bien. Cuando las composiciones generadoras de dióxido de cloro se usan para la solución detergente de lavandería, el pH de la solución de dióxido de cloro/detergente resultante puede estar cerca de 9 o más alto
15 para retener características de detergente y cerca de 12 o más bajas, ya que el dióxido de cloro puede empezar a degradarse a un pH mayor a 12.

En una modalidad la solución de dióxido de cloro resultante no contiene substancialmente ningún cloro libre u
20 otro halógeno libre. En otra modalidad, la concentración de cloro libre u otro halógeno libre en la solución de dióxido de cloro resultante es mayor que la concentración del dióxido de cloro con base al peso. En otra modalidad, la concentración de cloro libre u otro halógeno libre en la solución de dióxido de
25 cloro resultante es cercana a la concentración del dióxido de cloro en la solución con base al peso, o menor. Y en otra modalidad más, la concentración de cloro libre u otro halógeno

libre en la solución de dióxido de cloro resultante es cerca al 50% de la concentración del dióxido de cloro en la solución con base al peso o menor. Y en otra modalidad más, la concentración de cloro libre u otro halógeno libre en la solución de dióxido de cloro resultante es cercana al 25% de la concentración del dióxido de cloro en la solución con base al peso, o menor. En otra modalidad, la concentración de cloro libre u otro halógeno libre en la solución de dióxido de cloro resultante es cercana al 10% de la concentración del dióxido de cloro en la solución con base al peso, o menor.

En una modalidad, la concentración de halógeno libre de la solución de dióxido de cloro resultante es relativamente baja, ya que el halógeno libre puede conducir a la corrosión de los materiales con los cuales la solución tenga contacto y el halógeno libre puede reaccionar con materiales orgánicos para producir hidrocarburos halogenados potencialmente tóxicos. A causa de la capacidad de las composiciones que genera el dióxido de cloro para producir soluciones de dióxido de cloro altamente convertidas, es posible usar cantidades suficientemente bajas de una fuente de halógeno libre en la formulación de la pastilla para acelerar la reacción de la formación del dióxido de cloro sin que contribuyan cantidades excesivas del halógeno libre a la solución de dióxido de cloro resultante. En esta modalidad la composición generadora de dióxido de cloro puede no contener ninguna fuente de halógeno libre.

70

En otra modalidad, la solución resultante de dióxido de cloro contiene una concentración relativamente alta de cloro u otro halógeno libre. En tales situaciones, las composiciones que generan el dióxido de cloro pueden ser empleadas para producir soluciones acuosas de dióxido de cloro muy altamente convertidas donde la relación entre la concentración de dióxido de cloro en la solución y la suma de las concentraciones de dióxido de cloro y anión de clorito y/o anión de clorato es cerca de 0.5 con base en el peso o más alta. En esos casos, la concentración de cloro o halógeno libre en la solución es igual a o mayor que la concentración del dióxido de cloro en la solución con base en el peso.

Todas las formas de composiciones que generan el dióxido de cloro y especialmente la forma de pastilla de las composiciones que generan el dióxido de cloro pueden, si se desea, contener un compuesto opcional, que puede ser útil, por ejemplo, para ayudar en los procesos de formación de la composición sólida que genera el dióxido de cloro (i.e. el proceso de tableteado), para mejorar las características físicas o estéticas de las composiciones sólidas resultantes que generan el dióxido de cloro, tales como pastillas, para ayudar en la volatilización de la composición sólida que genera el dióxido de cloro y para mejorar el rendimiento del dióxido de cloro obtenido. Ejemplos de tales compuestos incluyen rellenos tales como arcilla atapulgita y cloruro de sodio; tableteado y lubricantes de moldes de pastillas; estabilizadores; tinturas; agentes antiaglomerantes; agentes de relleno desecantes tales como cloruro de calcio y cloruro de

71

magnesio; agentes de formación de poros tales como arcilla inorgánica que se hincha, i. e., la arcilla Laponita disponible en Southern Clay Products, Inc.; formadores de estructura que pueden reaccionar con uno o más de los ingredientes de la formulación para producir una estructura marco porosa de baja solubilidad en la cual pueden proseguir las reacciones de generación del dióxido de cloro; y, agentes efervescentes tales como el bicarbonato de sodio.

La forma sólida de la composición generadora de dióxido de cloro puede ser substancialmente soluble, soluble lentamente, o no totalmente soluble en agua. En una modalidad, la forma sólida esencialmente soluble de la composición generadora de dióxido de cloro contiene ingredientes bastante solubles. Por ejemplo, la forma sólida substancialmente soluble de la composición generadora de dióxido de cloro contiene clorito de sodio pulverizado soluble substancialmente, una fuente ácida en polvo substancialmente soluble tal como el bisulfato de sodio, una fuente opcional de halógeno libre substancialmente soluble y un agente endotérmico substancialmente soluble. La mezcla de estos compuestos puede ser comprimida en un dado para pastilla a una fuerza suficiente para producir una pastilla fundamentalmente intacta, característicamente cerca de 1,000 lb/in² o más y cerca de 10,000 lb/in² o menos. Las pastillas resultantes son estables durante el almacenamiento siempre que estén inicialmente suficientemente secas y posteriormente protegidas de ser expuestas al agua (ya sea líquida o vapor). Las pastillas

producen rápidamente una solución convertida altamente que contiene dióxido de cloro cuando se sumerge en agua.

La forma sólida soluble lentamente de la composición generadora de dióxido de cloro o la forma no totalmente soluble de la composición generadora de dióxido de cloro, pueden tener una estructura marco porosa soluble lentamente o de baja solubilidad, en la cual las reacciones que generan el dióxido de cloro pueden proseguir hasta la terminación substancial previa a la disolución de la estructura porosa.

10 Generalmente la forma sólida soluble lentamente de la composición generadora de dióxido de cloro y la forma sólida no totalmente soluble de la composición generadora de dióxido de cloro, convierten una proporción mayor de sus precursores anión clorito y/o anión clorato a dióxido de cloro, comparadas con

15 las pastillas totalmente solubles descritas anteriormente. Se cree que esta conversión de alto rendimiento ocurre porque la estructura porosa soluble lentamente o la de baja solubilidad, proveen un ambiente apropiado para que las reacciones que generan el dióxido de cloro prosigan hasta el agotamiento

20 substancial de los reactantes.

La forma sólida soluble lentamente de la composición generadora de dióxido de cloro y la forma sólida no totalmente soluble de la composición generadora de dióxido de cloro, pueden contener, por ejemplo, clorito de sodio pulverizado,

25 bisulfato de sodio como fuente de ácido, una opcional de NaDCCA, un agente endotérmico y un agente de relleno desecante tal como el cloruro de calcio anhidro y el cloruro de magnesio

anhidro. La forma sólida soluble lentamente de la composición generadora de dióxido de cloro y la forma no totalmente soluble de la composición generadora de dióxido de cloro, pueden contener una arcilla pulverizada seca tal como la arcilla Laponita para mejorar aún más el rendimiento y la tasa de producción del dióxido de cloro. La mezcla de estos compuestos puede ser comprimida en un molde para pastilla a una fuerza suficiente para producir una pastilla esencialmente intacta, característicamente cercana a 1,000 lb/in² o más y cercana a 10,000 lb/in² o menos. Las pastillas resultantes son estables durante el almacenamiento siempre que inicialmente estén suficientemente secas y posteriormente protegidas de ser expuestas al agua (ya sea líquida o vapor). Ellas producen rápidamente una solución de alta conversión de dióxido de cloro libre cuando se sumergen en agua.

La estructura porosa soluble lentamente o la de baja solubilidad de la forma sólida de la composición generadora de dióxido de cloro puede contener un formador de estructura. El formador de estructura no provee, en forma substancial, agua a la composición generadora de dióxido de cloro antes del uso. Por ejemplo, el formador de estructura puede ser un compuesto absoluto o anhidro. Ejemplos del formador de estructura pueden incluir un compuesto de baja solubilidad tal como el sulfato de calcio anhidro, fosfato de calcio, fosfato de aluminio, fosfato de magnesio, sulfato férrico, fosfato férrico y fosfato de zinc; un material amorfo de solubilidad baja tal como gel de sílice y alúmina, gel de sílice y óxido de magnesio, gel de

79

sílice y oxiclорuro de circonio, y sílica gel; una arcilla tal como arcilla Laponita; y similares.

La estructura porosa soluble lentamente o la de solubilidad baja, pueden permanecer substancialmente no disueltas en la solución de dióxido de cloro resultante durante el período de generación del dióxido de cloro. En una modalidad, la estructura porosa permanece totalmente intacta durante el tiempo de reacción para generar el dióxido de cloro. En otra modalidad, la estructura porosa no permanece totalmente intacta durante el tiempo de reacción para formar el dióxido de cloro. En otra modalidad más, la composición generadora de dióxido de cloro de forma sólida (i.e., pastilla) se desintegra en gránulos substancialmente insolubles (o lentamente solubles) que liberan dióxido de cloro en la solución. Los gránulos pueden contener la estructura porosa ya que el tamaño de los gránulos es todavía grande en relación con el tamaño de los poros, de manera que las condiciones de reacción concentrada necesarias existan dentro del espacio del poro dentro de los gránulos a pesar de la descomposición de la pastilla en gránulos.

La composición generadora de dióxido de cloro puede contener una cantidad suficiente de formador de estructura para facilitar la generación de la solución de dióxido de cloro. En una modalidad, la composición generadora de dióxido de cloro contiene cerca de 5% en peso de formador de estructura o más y cerca de 90% en peso de formador de estructura o menos. En otra modalidad la composición generadora de dióxido de cloro

contiene cerca de 7% en peso de formador de estructura o más y
cerca de 80% en peso de formador de estructura o menos. En otra
modalidad más, la composición generadora de dióxido de cloro
contiene cerca de 10% en peso de formador de estructura o más y
5 cerca de 70% en peso de formador de estructura o menos.

La composición generadora de dióxido de cloro puede ser
moldeada en forma sólida tal como una pastilla de la siguiente
manera. Los componentes individuales de la formulación de la
pastilla pueden ser secados, si se desea, antes del uso. La
10 cantidad deseada de cada componente es pesada en un contenedor
tal como un frasquito plástico. En los siguientes ejemplos las
formulaciones se dan en porcentaje con base en el peso. El
frasquito que contiene todos los componentes de la formulación
de la pastilla es agitado para mezclar completamente los
15 componentes. Las composiciones que generan el dióxido de cloro
en el frasquito se vacían en una matriz de tamaño adecuado (i.
e. de cerca de 13-mm de diámetro para cerca de una pastilla de
1 g). El punzón se coloca en la matriz y la composición
generadora de dióxido de cloro se presiona para formar una
20 pastilla usando una prensa hidráulica de laboratorio con una
fuerza de cerca de 2000 lb. La pastilla resultante se remueve
de la matriz y se coloca en un frasco plástico cerrado hasta su
uso.

El rendimiento de la pastilla se mide de la siguiente
25 manera. Se coloca una pastilla en un matraz volumétrico o un
recipiente lleno de una cantidad conocida de agua del grifo. La
evolución del dióxido de cloro empieza inmediatamente o pronto

como se puede observar por la aparición de un color amarillo. Se deja que la pastilla reaccione hasta su terminación. La finalización de la reacción depende, en parte, del tipo de pastilla y su tamaño. El tiempo de reacción típico es 2 h o 5 menos si la pastilla de 1 g es parcialmente insoluble y 0.5 h si una pastilla de 1 g es completamente soluble. Cuando la reacción está completa, el matraz/contenedor es sacudido o agitado con el objeto de mezclar el contenido. Luego se analizan los contenidos. Generalmente, el dióxido de cloro se 10 mide por espectrometría uv-vis, usando un espectrómetro Hach modelo DR2010 mediante el método Hach 75 disponible de Hach Company.

También se miden el dióxido de cloro, el clorito, el clorato y el cloro por titulación de la solución de dióxido de 15 cloro usando procedimientos equivalentes a aquellos encontrados en el texto: Métodos Estándar para el Examen del Agua y de Las Aguas Residuales (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition (1995) pages 4-57 and 4-58). Este texto fue publicado conjuntamente por American Public 20 Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation. La oficina de la publicación es American Public Health Association, Washington, D. C. 20005

Los oxidantes totales (i.e. dióxido de cloro y cloro) se determinan también por titulación a pH 7 usando ya sea 25 titulación manual y almidón como indicador, o un sistema de titulación de Brinkmann Autotitration System, 716 DMS Titrino® disponible en Brinkmann Instruments, Inc., equipado con un

27

electrodo de platino masivo. El método es una titulación yodométrica a pH 7 (i.e., basada en la oxidación del yoduro a yodo) y su subsecuente reacción con el titulante, tiosulfato de sodio. El procedimiento típico de la titulación yodométrica es como sigue. Cien mililitros de solución de dióxido de cloro y una barra de agitación, se ponen en un vaso de precipitados y con agitación se adicionan 2 g de yoduro de potasio (Reagent Crystals) y 10 ml de una solución 1N de ácido sulfúrico (Mallinckrodt). La solución resultante se titula con solución de tiosulfato 0.1N (Aldrich Chemical Co.). El punto final se determina ya sea automáticamente con el programa de Brinkmann Titrimo o visualmente usando almidón como indicador del punto final con un cambio de color de azul a transparente. Este punto final se usa para calcular la concentración total de oxidantes en la muestra. El pH de la solución original de dióxido de cloro se mide usando un electrodo para pH ya sea en la solución "tal como está" y/o diluida con suficiente agua para dar aproximadamente una concentración de 10 ppm de dióxido de cloro.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. A menos que se indique de otra manera en los siguientes ejemplos y en alguna otra parte en las especificaciones y reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son por peso, todas las temperaturas son en grados Celsius y la presión es la presión atmosférica o cercana a la presión atmosférica.

En los siguientes ejemplos, se usa clorito sódico grado técnico. Característicamente el contenido real de clorito

78

sódico en el clorito sódico grado técnico es aproximadamente 80% y el remanente es aproximadamente: cloruro de sodio (8.5%), carbonato de sodio (6.1%) y sulfato de sodio (4.5%). El rendimiento en peso del dióxido de cloro se calcula basado en 5 el peso de la pastilla, i.e.

rendimiento %, en peso = $100 \times (\text{peso ClO}_2 / \text{peso de la pastilla})$.

Ejemplo 1

10 El ejemplo 1 muestra la determinación de temperaturas endotérmicas pico de agentes endotérmicos. Cada uno de los siguientes polvos se analizan para reacciones endotérmicas y exotérmicas en función de la temperatura con el uso simultáneo de TGA (análisis termo-gravimétrico) y DSC: cloruro de calcio 15 dihidratado, sulfato de magnesio heptahidratado, cloruro de magnesio hexahidratado, fosfato monocálcico monohidratado, fosfato monoamónico, fosfato monosódico y fosfato monopotásico. Las muestras de peso cercano a 20 mg se calientan a una tasa de 10 grados Celsius/min desde temperatura ambiente hasta 400 20 grados Celsius en flujo de aire seco. El instrumento para el análisis es un analizador térmico Netzsch Jupiter modelo 449C operado en modo DSC que usa un sujetador de termocupla Tipo E disponible en Netzsch Instruments, Inc.

El cloruro de calcio dihidratado muestra un pico 25 endotérmico menor de cerca de -15 micro V/mg cerca de los 140 grados Celsius y un pico endotérmico mayor de -45 micro V/mg cerca de los 170 grados Celsius. El fosfato monocálcico

monohidratado muestra dos picos endotérmicos mayores y uno menor de cerca de -18 micro V/mg cerca de los 180 grados Celsius, cerca de -17 micro V/mg cerca de los 260 grados Celsius, y cerca de -5 micro V/mg cerca de los 195 grados Celsius, respectivamente. El fosfato monoamónico muestra un pico endotérmico sencillo de cerca de -5 micro V/mg entre cerca de los 180 y 215 grados Celsius y un pico exotérmico mayor sencillo entre cerca de los 250 y 300 grados Celsius. El fosfato monosódico muestra un pico exotérmico sencillo muy pequeño (estimado en cerca de -1 V/mg) que empieza cerca de los 180 grados Celsius. El fosfato monopotásico muestra un pico endotérmico sencillo, pero de borde irregular, de cerca de -3.5 micro V/mg que empieza cerca de los 190 grados Celsius y termina cerca a los 240 grados Celsius. El sulfato de magnesio heptahidratado muestra un pico endotérmico grande único de cerca de -50 micro V/mg y dos picos endotérmicos más pequeños de cerca de 5 micro V/mg sobre el rango de temperatura de cerca de 120 a 275 grados Celsius. El cloruro de magnesio hexahidratado muestra una amplia serie de traslapes de picos endotérmicos de cerca de -10 a cerca de -25 micro V/mg entre cerca de 120 y cerca de 300 grados Celsius.

Ejemplo 2

El ejemplo 2 muestra que las composiciones que contienen cloruro de calcio dihidratado apropiadamente seco, tienen una tasa satisfactoriamente baja de liberación prematura de dióxido de cloro. Las composiciones que contienen clorito sódico,

bisulfato de sodio como fuente de ácido, NaDCCA, cloruro de calcio anhidro como un formador de estructura, y cloruro de calcio dihidratado tanto como agente endotérmico y como formador de estructura. El cloruro de calcio dihidratado tiene un pico endotérmico pequeño cerca de los 140 grados Celsius y un pico endotérmico más grande cerca de los 170 grados Celsius, como se muestra en el Ejemplo 1. Por ello, el cloruro de calcio dihidratado que es secado a una temperatura debajo de los 140 grados Celsius, retendrá su agua de hidratación mientras que se remueve el agua absorbida y adsorbida. Específicamente, secar a una temperatura entre cerca de 75 grados Celsius y cerca de 105 grados Celsius, provee buenas condiciones tanto para secado suficiente como para la retención de suficiente agua de hidratación para absorber el calor desarrollado por las reacciones exotérmicas de sales de oxi-cloro.

Se cargan cien (100) lbs de cloruro de calcio dihidratado (AIC, Framingham MA, USP grado 0.10-0.15 mm APS) en un secador de lecho fluido y se fluidifica con aire seco a una velocidad lineal de 35 pies/min. Se calienta el cloruro de calcio dihidratado a 90 grados Celsius usando un control manual. El cloruro de calcio dihidratado está por encima de los 75 grados Celsius por cerca de 45 minutos antes de alcanzar los 90 grados Celsius. Se recogen muestras de cerca de 500 gramos de cloruro de calcio dihidratado seco a 90 grados Celsius en jarras de vidrio después de los siguientes tiempos: 15 min, 30 min, 60 min, 90 min y 120 min. Cada muestra secada a 90 grados Celsius es referida como CCD-15, CCD-30, CCD-60, CCD-90 y CCD-120, respectivamente.

Una parte de cada muestra es formulada en una composición mostrada en la Tabla 1, usando NaDCCA tanto de grado fino (más reactivo) como de grado grueso (menos reactivo).

5

Tabla 1

Composición	Control 1-F	CCD-15 1-F	CCD-30 1-F	CCD-60 1-F	CCD-90 1-F	CCD-120 1-F
NaClO ₂	25%	25%	25%	25%	25%	25%
NaHSO ₄	31%	31%	31%	31%	31%	31%
NaDCCA (fino)	8%	8%	8%	8%	8%	8%
NaDCCA (Grueso)						
CaCl ₂	36%	18%	18%	18%	18%	18%
CCD-15		18%				
CCD-30			18%			
CCD-60				18%		
CCD-90					18%	
CCD-120						18%

Tabla 1 (continuación)

Composición	Control 1-C	CCD-15 1-C	CCD-30 1-C	CCD-60 1-C	CCD-90 1-C	CCD-120 1-C
NaClO ₂	25%	25%	25%	25%	25%	25%
NaHSO ₄	31%	31%	31%	31%	31%	31%
NaDCCA (fino)						
NaDCCA (Grueso)	8%	8%	8%	8%	8%	8%
CaCl ₂	36%	18%	18%	18%	18%	18%
CCD-15		18%				
CCD-30			18%			
CCD-60				18%		
CCD-90					18%	
CCD-120						18%

Algunas de las muestras anteriores se analizan para
5 determinar la liberación prematura de dióxido de cloro. Se
colocan treinta gramos de la composición en polvo de cada
formulación en jarra de vidrio de boca ancha de 16 onzas,
cubierta con una tapa con dispositivos tubulares de conexión
rápida. Se deja que las composiciones permanezcan en las jarras
10 selladas de un día para otro (cerca de 16 h) y luego se mide el
dióxido de cloro más la concentración del cloro gaseoso en el
espacio superior de cada jarra usando un tubo Drager (tipo
cloro 0.2/a). La tabla 2 muestra la concentración en las
muestras de dióxido de cloro más el cloro en el espacio
15 superior de la jarra (liberación prematura de dióxido de
cloro).

Tabla 2

Formulación	Pre liberación
Control 1-C	2.5 ppm
Control 1-F	3.33 ppm
CCD-15 1-C	2.5 ppm
CCD-30 1-C	2.5 ppm

Formulación	Pre liberación
CCD-60 1-C	3.75 ppm
CCD-90 1-C	2.5 ppm
CCD-120 1-C	2.5 ppm

Todas las composiciones analizadas liberan dióxido de cloro prematuramente a una tasa que produce una lectura de menos de 5 ppm en esta prueba. Una lectura de 5 ppm o menos
5 representa satisfactoriamente una liberación prematura baja de dióxido de cloro.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 muestra la estabilidad térmica de composiciones que contienen clorito sódico, bisulfato de sodio
10 como una fuente de ácido, NaDCCA, cloruro de calcio anhidro como un formador de estructura, y cloruro de calcio dihidratado tanto como un agente endotérmico como formador de estructura. La estabilidad térmica de la composición en polvo del Ejemplo 2 es probada de la siguiente manera. Se esparcen de manera
15 uniforme 15 gramos de cada composición en polvo en el fondo de una bandeja de papel de aluminio de 2" de diámetro, de poco fondo, (cerca de 1/8" de profundidad). Se coloca una termocupla de 1/32" en el polvo en un borde de la bandeja y se calienta el polvo por 30 segundos usando la llama directa de un soplete de
20 propano en una ubicación diametralmente opuesta a la termocupla. Se mide el tiempo entre el inicio del calentamiento y el momento de máxima temperatura en la termocupla. También se registra la temperatura pico. Finalmente, las muestras se pesan nuevamente después de la prueba para determinar el grado de
25 descomposición. Si no se observa pico en la prueba antes de 3

minutos, la prueba se termina. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Formulación	Temperatura pico (grados Celsius)	Tiempo hasta el pico	Masa que no reaccionó. Gramos (g) de polvo
Control 1-C	42	-	8.593
Control 1-C	42	-	5.954
Control 1-C	42	-	10.433
CCD-15 1-C	38	-	10.923
CCD-30 1-C	43	-	10.142
CCD-60 1-C	44	-	10.911
CCD-90 1-C	37	-	11.796
CCD-120 1-C	35	-	12.656
Control 1-F	318.6	0:56	Quemado
Control 1-F	343.6	0:45	Quemado
CCD-15 1-F	34	-	12.510
CCD-15 1-F	36	-	12.511
CCD-120 1-F	34	-	13.044
CCD-120 1-F	32.4	-	12.521

5 Todas las muestras preparadas usando cloruro de calcio dihidratado como agente endotérmico, evitan la propagación de la reacción de descomposición de un lado a otro de la bandeja. Todas las muestras que contienen cloruro de calcio dihidratado tienen temperaturas pico por debajo de 45 grados Celsius y se terminan a los 3 minutos sin pico de temperatura. La totalidad de las muestras que contienen cloruro de calcio dihidratado tienen un peso de polvo que no reaccionó mayor que el de los controles.

Ejemplo 4

15 El Ejemplo 4 muestra que las pastillas preparadas usando las composiciones que contienen cloruro de calcio dihidratado secado apropiadamente, tienen una tasa satisfactoriamente baja

de liberación prematura de dióxido de cloro. Las composiciones contienen clorito de sódico, bisulfato de sodio como fuente de ácido, NaDCCA, cloruro de calcio anhidro como un formador de estructura y cloruro de calcio dihidratado tanto como agente endotérmico y como formador de estructura. A las composiciones en polvo del Ejemplo 2 se adiciona uno por ciento (1%) en peso de Carbowax 8000® (Union Carbide) seco como lubricante de la matriz y adherente. A partir de los polvos se forman por presión las pastillas con peso de 1 gramo.

Treinta gramos de pastillas de cada formulación se colocan en una jarra de vidrio ámbar de boca ancha de 16 onzas, tapada con una cubierta que tiene dispositivos tubulares de conexión rápida. Se deja que las pastillas permanezcan en las jarras selladas de un día para otro (cerca de 16 h) y luego se mide la concentración de gas del dióxido de cloro en el espacio superior de cada jarra usando un tubo Drager (tipo cloro 0.2/a). La tabla 4 muestra las concentraciones en las muestras de dióxido de cloro más el cloro en el espacio superior de la jarra (liberación prematura de dióxido de cloro).

Tabla 4

Formulación en Pastillas	Preliberación
Control 1-C	5 ppm
1-C CCD-15	7.5 ppm
1-C CCD-30	7.5 ppm
1-C CCD-60	7.5 ppm
1-C CCD-90	<7.5 ppm
1-C CCD-120	5 ppm

Todas las composiciones en pastillas que contienen cloruro de calcio dihidratado presentan lecturas de menos de

aproximadamente 7.5 ppm, y no son, materialmente, diferentes del control que contiene solo ingredientes anhidros.

Ejemplo 5

5 El Ejemplo 5 muestra la producción de oxidante libre de la composición en forma de pastilla que contiene clorito de sodio, bisulfato de sodio como fuente de ácido, NaDCCA, cloruro de calcio anhidro como formador de estructura y cloruro de calcio dihidratado como agente endotérmico y como formador de

10 estructura. Se hace el análisis con solo una pastilla de cada formulación del Ejemplo 4 para determinar la producción de oxidante libre mediante la reacción de la pastilla por 1 hora en 1 litro de agua de grifo y determinar la concentración del oxidante libre en la solución por titulación con tiosulfato del

15 yoduro de potasio regulado a pH 7 con búfer (el oxidante libre es dióxido de cloro más pequeñas cantidades de cloro). El producido de oxidante libre de cada pastilla se calcula luego dividiendo la masa de oxidante libre en solución por la masa de la pastilla que reaccionó en esa solución (y multiplicando por

20 100%). La Tabla 5 muestra las concentraciones de oxidante libre y los producidos de las muestras.

Tabla 5

Formulación	Masa pastilla (g)	Oxidante libre (ppm)	Producido % en peso
Control 1-C	0.95	122	12.9%
1-C CCD-15	0.86	95	11.1%
1-C CCD-30	1.45	132	9.1%
1-C CCD-60	1.32	142	10.8%
1-C CCD-90	0.72	77	10.6%
1-C CCD-120	0.81	88	10.9%

87
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

Todas las composiciones en pastillas analizadas tienen oxidantes libres de más de aproximadamente 9% y deben tener producidos cercanos al 11% o más.

5 **Ejemplo 6**

El ejemplo 6 muestra la estabilidad térmica de composiciones que contienen clorito de sodio, bisulfato de sodio como fuente de ácido, NaDCCA grueso, sales de cloruro anhidras como formador de estructura, y un agente endotérmico.

10 La Tabla 6 muestra formulaciones de las composiciones.

Tabla 6

Composición	Control 2-S	2-S 1	Control 2-G	2-G 1	2-G 3
NaClO ₂	26%	26%	25%	25%	25%
NaHSO ₄	26%	26%	31%	31%	31%
NaDCCA (Grueso)	7%	7%	8%	8%	8%
NaCl	20%				
MgCl ₂	21%	21%			
CaCl ₂			36%	18%	18%
MgCl ₂ ·6H ₂ O		20%			
CaCl ₂ ·2H ₂ O				18%	
CaSO ₄ ·2H ₂ O					18%

El clorito de sodio de grado técnico (80%) es secado a 90 grados Celsius de un día para otro. El bisulfato de sodio en polvo se seca de un día para otro a 50 grados Celsius y luego por 2-6 horas a 85 grados Celsius bajo flujo de nitrógeno. El cloruro de magnesio en polvo se seca de un día para otro a 160 grados Celsius. El cloruro de calcio en polvo se seca de un día para otro a 250 grados Celsius. El dicloro-isociranurato de sodio dihidratado en polvo se seca de un día para otro entre

100-125 grados Celsius. Polvos de las siguientes clases se secan de un día para otro a 75 grados Celsius: cloruro de magnesio hexahidratado, cloruro de calcio dihidratado y sulfato de calcio dihidratado.

5 Las mezclas de polvos de la Tabla 6 se preparan pesando los respectivos compuestos en jarras de vidrio en condiciones secas, tapando las jarras y agitando luego para mezclar los contenidos.

Las pruebas para las tasas de descomposición de las composiciones en polvo de la Tabla 6 se hacen esparciendo en forma pareja 12 gramos de los polvos 2-G en el fondo de una bandeja de papel de aluminio de 2" de diámetro, poco profunda (cerca de 1/8" de profundidad). Se colocan dos termocuplas en el polvo en bordes diametralmente opuestos de la bandeja. El polvo se calienta en la ubicación de una de las termocuplas (termocupla 1) usando la llama directa de un soplete de butano por 2 minutos o hasta completar la descomposición (lo que se evidencia por una aguda elevación de la temperatura en la termocupla opuesta, termocupla 2). Se mide el tiempo entre el inicio del calentamiento y el momento de temperatura máxima en la termocupla 2. La temperatura pico también es registrada. Si no se ha observado un pico después de 2 minutos de calentamiento, se termina la prueba. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Formulación	Temperatura en termocupla 1, grados Celsius	Temperatura pico en termocupla 2, grados Celsius	Tiempo para temperatura pico en termocupla 2, segundos
Control 2-S	≥2000	310	80
2 S-1	≥2000	50	120*
Control 2-G	≥2000	375	60
2-G 1	≥2000	65	120*
2-G 3	≥2000	55	120*

*Termina el calentamiento. La reacción de descomposición no se propagó a través de la bandeja

La llama de la fuente de calor está en o por encima de los 2,000 grados Celsius y las dos muestras de control que contienen todos los ingredientes anhidros se descomponen totalmente en 80 segundos o menos. La temperatura en la termocupla opuesta a la fuente de calor (termocupla 2) excede los 300 grados Celsius para ambas muestras de control.

En contraste, ninguna de las muestras que contienen las sales hidratadas permite la propagación de la reacción de descomposición a través de la bandeja aún después de 2 minutos de calentamiento. La temperatura pico en la termocupla 2 no excede los 65 grados Celsius.

15

Ejemplo 7

El ejemplo 7 muestra la estabilidad térmica de composiciones que contienen clorito de sodio, bisulfato de sodio como fuente de ácido, NaDCCA grueso, formador(es) de estructura y agente(s) endotérmico(s). La tabla 8 muestra las formulaciones de las composiciones.

20

Tabla 8

Composición	Control 3-S	3-S-P	3-S-1	3-S-3	3-S-4	3-S-5
NaCl_2	26%	26%	26%	26%	26%	26%
NaHSO_4	26%	26%	26%	26%	26%	26%
NaDCCA (grueso)	7%	7%	7%	7%	7%	7%
NaCl	20%					
MgCl_2	21%					
MgSO_4		21%	10.5%	21%	21%	21%
NaH_2PO_4		20%	20%	10%	10%	10%
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			10.5%			
$\text{Ca (H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				10%		
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$					10%	
KH_2PO_4						10%

El clorito de sodio de grado técnico (80%) es secado a 90 grados Celsius de un día para otro. El bisulfato de sodio en polvo se seca de un día para otro a 50 grados Celsius y luego por 2-6 horas a 85 grados Celsius bajo flujo de nitrógeno. El cloruro de magnesio en polvo se seca de un día para otro a 160 grados Celsius. El sulfato de magnesio en polvo se seca a 300 grados Celsius. El fosfato monosódico se seca durante 3 horas a 180 grados Celsius. El polvo de dicloro-isociranurato de sodio dihidratado en forma de polvo granular grueso se seca de un día para otro entre 100-125 grados Celsius.

Las mezclas de polvos de la Tabla 8 se preparan pesando los respectivos materiales en jarras de vidrio en condiciones secas, tapando las jarras y agitando luego para mezclar los contenidos.

Las pruebas para las tasas de descomposición de los polvos de la Tabla 8 se hacen esparciendo en forma pareja 15 gramos de los polvos en el fondo de una bandeja de papel de aluminio de 2" de diámetro, de poco fondo (cerca de 1/8" de

profunda). Una termocupla se coloca en el polvo en un borde de la bandeja. El polvo se calienta usando la llama directa de un soplete de butano en un punto diametralmente opuesto a la termocupla. Se efectúa una serie inicial de la prueba
5 calentando durante 30 segundos, y una segunda serie de la prueba se lleva a cabo calentando por 1 minuto. El tiempo hasta la temperatura pico se mide entre el inicio del calentamiento y el momento de máxima temperatura en la termocupla. La temperatura pico también es registrada. Si no se observa un
10 pico después de 4 minutos, se termina la prueba. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

Composición	Tiempo calentamiento, min:seg	Temperatura pico en termocupla, grados Celsius	Tiempo para temperatura pico en termocupla, min:seg
Control 3-S	:30	313	1:50
Control 3-S	:30	315	1:56
3-S P	:30	33	-
3-S P	:30	39.9	-
3-S 1	:30	31	-
3-S 1	:30	34	-
3-S 3	:30	32	-
3-S 3	:30	32	-
3-S 4	:30	197	2:10
3-S 4	:30	216	2:08
3-S-5	:30	40	-
3-S 5	:30	32	-
Control 3-S	1:00	272	1:54
3-S P	1:00	55	-
3-S 1	1:00	39	3:25
3-S 3	1:00	40	-
3-S 4	1:00	205	2:00
3-S 5	1:00	59	-

-: La reacción de descomposición no se propagó a través de la bandeja

En todas las pruebas hechas usando la formulación de control se propagó rápidamente la reacción de descomposición térmica a través de la bandeja. En todos los controles, la temperatura de la termocupla excedió los 270 grados Celsius y
5 alcanzó su pico en menos de 2 minutos.

En contraste, el 3-S-4 propaga la reacción de descomposición, pero su pico de temperatura (cerca de 200 grados Celsius) está bien por debajo de la de control, y tomó cerca de 5% más de tiempo para alcanzar la temperatura pico.

10 Las 3-S P, 3-S 1, 3-S 3, y 3-S 5 no propagaron la reacción de descomposición ni con el calentamiento de 30 segundos ni con el de 1 minuto. Todas las lecturas de la termocupla aumentan ligeramente por encima de la temperatura ambiente, debido al calentamiento de la llama y la conducción térmica a través de
15 la bandeja de aluminio, pero la descomposición no sostiene una reacción en cadena lejos de la zona caliente.

Con respecto a cualquier cifra o rango numérico para una característica dada, una cifra o un parámetro de un rango puede ser combinado con otra cifra o parámetro de un rango diferente
20 para la misma característica, para generar un rango numérico.

Mientras que la invención ha sido explicada en relación a ciertas modalidades, se debe entender que varias modificaciones de ella serán aparentes para aquellos expertos en el tema cuando lean la especificación. Por eso, se debe entender que la
25 invención divulgada aquí intenta cubrir tales modificaciones ya que caen dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Una composición generadora de dióxido de cloro que consta de:

cerca de 1% en peso o más y cerca de 80% en peso o menos de por lo menos una sal de oxi-cloro,

10 cerca de 1% en peso o más y cerca de 80% en peso o menos de por lo menos una fuente de ácido,

opcionalmente cerca de 0% en peso o más y cerca de 80% en peso o menos de por lo menos una fuente de halógeno libre, y

15 cerca de 0.1% en peso o más y cerca de 90% en peso o menos de por lo menos un agente endotérmico para mitigar la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde la sal de oxi-cloro contiene clorito de sodio.

20 3. La composición de la reivindicación 1, en donde la sal de oxi-cloro contiene clorato de sodio o una combinación de clorato de sodio y clorato de sodio (sic).

4. La composición de la reivindicación 1, en donde la fuente opcional de halógeno libre contiene un material seleccionado de un grupo que consta de ácido dicloroisocianúrico, una sal del ácido dicloroisocianúrico, una
25 sal hidratada del ácido dicloroisocianúrico, ácido

triclorocianúrico, una sal del ácido hipocloroso, bromoclorodimetilhidantoina y dibromodimetilhidantoina.

5. La composición de la reivindicación 1, en donde el agente endotérmico consta de uno o más materiales sólidos.

5 6. La composición de la reivindicación 1, en donde el agente endotérmico consta de uno o más líquidos.

7. La composición de la reivindicación 1, en donde el agente endotérmico consta de una combinación de uno o más materiales sólidos y uno o más líquidos.

10 8. La composición de la reivindicación 5, en donde el agente endotérmico consta de un material sólido hidratado.

9. La composición de la reivindicación 8, en donde el agente endotérmico comprende cerca de por lo menos 0.1% en peso de la composición.

15 10. La composición de la reivindicación 8, en donde el agente endotérmico consta de una sal, cloruro hidratado.

11. La composición de la reivindicación 8, en donde el agente endotérmico consta de una sal, fosfato hidratado.

20 12. La composición de la reivindicación 5, en donde el agente endotérmico consta de un material sólido anhidro.

13. La composición de la reivindicación 12, en donde el agente endotérmico consta de una sal, fosfato anhidro.

25 14. La composición de la reivindicación 12, en donde el agente endotérmico comprende cerca de por lo menos 5% en peso de la composición.

15. La composición de la reivindicación 6, en donde el agente endotérmico consta de uno o más entre un aceite de silicona o un aceite de fluorocarbono.

5 16. La composición de la reivindicación 1, en donde el agente endotérmico tiene la capacidad de participar en por lo menos uno entre fusión, vaporización, descomposición, cambio de fase cristalina, rompimiento de partícula y disolución.

10 17. La composición de la reivindicación 1, en donde el agente endotérmico tiene la capacidad de participar en la transformación endotérmica en la proximidad de la temperatura pico, la cual es alcanzada durante una reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro en ausencia del agente endotérmico, o más baja.

15 18. La composición de la reivindicación 1, en donde el agente endotérmico participa en la transformación endotérmica a cerca de 30 grados Celsius o más y 650 grados Celsius o menos.

20 19. La composición de la reivindicación 1, en donde el agente endotérmico tiene una endoterma de cerca de -0.1 micro V/mg o más y -100 micro V/mg o menos cuando se analiza empleando un analizador térmico Netzsch Jupiter 449c operado en modo DSC, con el uso de un soporte de termocupla Tipo E y calentado en aire seco a una tasa de 10 grados Celsius/minuto.

25 20. La composición de la reivindicación 1, en donde el agente endotérmico contiene un material escogido entre un grupo que consta de fosfato monosódico, fosfato trisódico, fosfato monopotásico, fosfato monoamónico, borato de sodio, fosfato monosódico dihidratado, fosfato monopotásico dihidratado,

fosfato de calcio monohidratado, cloruro de magnesio hexahidratado, cloruro de calcio dihidratado, sulfato de calcio dihidratado y sulfato de magnesio heptahidratado.

21. La composición de la reivindicación 1, incluyendo
5 además un formador de estructura.

22. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición está en por lo menos una de las siguientes presentaciones: fibra, polvo, hojuela, partícula, gránulo, comprimido y pastilla.

10 23. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición está en forma de pastilla porosa.

24. Un método para estabilizar una composición para generar una solución que contiene de dióxido de cloro, que consta de:

15 la combinación de una sal de oxi-cloro, una fuente de ácido, una fuente opcional de halógeno libre y una cantidad apropiada de un agente endotérmico para mitigar el calor inducido por la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro, en donde la composición genera la solución que contiene dióxido de
20 cloro cuando la composición entra en contacto con agua.

25. El método de la reivindicación 24, en donde el agente endotérmico está combinado para proveer una concentración del agente endotérmico en la composición de cerca de 0.1% en peso o más y cerca de 90% en peso o menos.

26. El método de la reivindicación 24 que comprende además
25 secar por lo menos uno entre la sal de oxi-cloro, la fuente de

ácido, el agente endotérmico, y opcionalmente la fuente de halógeno libre antes de la combinación.

27. El método de la reivindicación 24 que comprende además la absorción por el agente endotérmico del calor desarrollado por la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro.

28. Un sistema para generar el dióxido de cloro, consistente en:

un componente generador de dióxido de cloro que consta de una sal de oxi-cloro y una fuente de ácido, el componente generador de dióxido de cloro, que genera una solución que contiene dióxido de cloro cuando el componente generador de dióxido de cloro entra en contacto con agua; y

un componente para mitigar la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro que contiene un agente endotérmico.

29. El sistema de la reivindicación 28, en donde el componente para mitigar la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro contiene cerca de 0.1% en peso o más y cerca de 90% en peso o menos del agente endotérmico.

30. El sistema de la reivindicación 28, en donde el sistema tiene presentación de pastilla porosa.

COMPOSICIÓN ESTABILIZADA PARA PRODUCIR DIÓXIDO DE CLORO

Resumen:

Se divulga una composición estabilizada generadora de dióxido de cloro que contiene una sal de oxi-cloro, una fuente de
5 ácido, opcionalmente una fuente de halógeno libre, y un agente endotérmico. El agente endotérmico neutraliza el calor producido por la reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro por la reacción endotérmica del agente endotérmico. Puesto que la reacción endotérmica elimina y/o mitiga la propagación de la
10 reacción exotérmica de la sal de oxi-cloro a través de la masa total del material a partir de un área localizada, la composición generadora de dióxido de cloro es, de tal modo, estabilizada durante la elaboración, almacenaje, o embarque de la composición.

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/071648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 608 069 A (MATHIESON ALKALI WORKS) 9 September 1948 (1948-09-09) page 1, lines 16-30,45-50 page 2, lines 37-52 example VI	1-30
X	US 2004/135116 A1 (SPERONELLO BARRY K [US] ET AL) 15 July 2004 (2004-07-15) page 2, paragraphs [0013]-[0020] page 3, paragraphs [0030]-[0031] page 4, paragraph [0045]	1-30
X	US 2003/215381 A1 (ROSENBLATT AARON A [US] ET AL) 20 November 2003 (2003-11-20) page 1, paragraphs [0005],[0006] page 2, paragraphs [0015],[0024], table 2 page 3, paragraphs [0027],[0034]	1-30



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2007

Date of mailing of the international search report

14/12/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, Sonia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/071648

100

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 608069	A	09-09-1948	NONE	
US 2004135116	A1	15-07-2004	NONE	
US 2003215381	A1	20-11-2003	AU 2003239527 A1	02-12-2003
			EP 1506134 A2	16-02-2005
			WO 03097526 A2	27-11-2003
			US 2004258607 A1	23-12-2004

102

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 3,061
FECHA : ENERO 14 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-003502- -00000-0000

Fecha: 2009-01-16 16:52:33 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 105

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218922	13/01/2009	61,689,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
TOTAL :			\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

5726-841-002-1

103

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-003502- -00000-0000

Fecha: 2009-01-16 16:52:33 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 105

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 95,287
FECHA : DICIEMBRE 9 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218955	09/12/2008	45,848,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	92 TASA ANUAL MANTENIMIENTO PATENTE	326,000.00
TOTAL :			\$ 326,000.00

SON: TRESCIENTOS VEINTISEIS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

610 16726-841-002-1

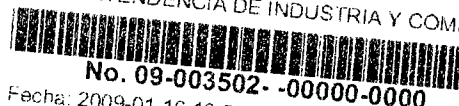
104

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 568
FECHA : ENERO 6 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-003502-00000-0000

Fecha: 2009-01-16 16:52:33 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 105

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	RECIBO DE CAJA			536	06/01/2009	3,643,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	998 VALOR COMPLEMENTO TARIFA A#0 ANTR
			24,000.00
TOTAL :			\$ 24,000.00

SON: VEINTICUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Oblo 16726-891-0021

105

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 3,108
FECHA : ENERO 14 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-003502- -00000-0000

Fecha: 2009-01-16 16:52:33 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 105

***** CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA -	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218922	13/01/2009	61,689,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL	25,000.00
TOTAL :			\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

000 16726-841-002-1

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-003502- -00000-0000

Fecha: 2009-01-16 16:52:33 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 105

mercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

[X]

MODELO DE UTILIDAD

[]

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [X]
- ◆ Descripción de la invención [X]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes [X]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [X]

COMPLETA [X]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL

[]

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO

[]

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Sandra Pineda
Firma Responsable

Fecha Dic 16/09

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

107

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO

REFERENCIA	Radicación No.	9 3502
	Solicitud internacional	PCT/US2007/071648
	Fecha inicio fase nacional	21/01/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	1069

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

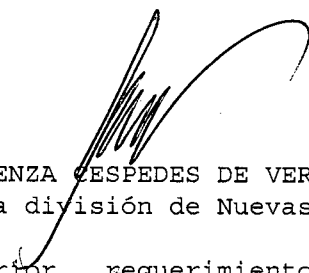
Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

108

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 9 3502



ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 30 ENE. 2009
jfernand