

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 606**

51 Int. Cl.:

C09C 3/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2002 E 02754793 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 1465955**

54 Título: **Método para elevar la temperatura de autoignición de un óxido inorgánico particulado**

30 Prioridad:

06.07.2001 US 303294 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.11.2015

73 Titular/es:

**GRACE GMBH & CO. KG (100.0%)
IN DER HOLLERHECKE 1
67545 WORMS, DE**

72 Inventor/es:

PETRY, VOLKER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 550 606 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para elevar la temperatura de autoignición de un óxido inorgánico particulado

5 Ámbito de la presente invención

La presente invención se refiere a unos óxidos inorgánicos particulados que contienen sílice y materiales orgánicos elegidos entre poliolefinas, amidas y polioles, en los cuales la temperatura de autoignición del material particulado se ha elevado suficientemente para evitar su autoignición en las condiciones usuales de producción, almacenamiento y transporte.

10 Antecedentes de la presente invención

Los materiales particulados que contienen sustancias orgánicas son conocidos en el estado técnico. Por ejemplo, los agentes antibloqueo de sílice particulada tratada con cera se usan ampliamente en los films de plástico para reducir o eliminar la tendencia de dos superficies de un film a adherirse mutuamente. La cera confiere ciertas propiedades al carácter antibloqueo de la sílice, haciéndola más compatible con el film orgánico en el cual se incluye.

Los agentes mateantes particulados recubiertos de cera también se han utilizado en revestimientos arquitectónicos, p.ej. en pintura decorativa. Estos agentes suelen llevar óxido inorgánico particulado. El agente mateante produce deformaciones en la superficie del revestimiento secado, reduciendo su brillo e impartiendo un acabado mate al revestimiento una vez seco. Durante el almacenamiento algunos materiales particulados inorgánicos sedimentan del revestimiento y son difícilmente redispersables. No obstante, si estos agentes mateantes se tratan pueden ser, como mínimo, más fáciles de redispersar al volver a mezclarlos.

Más recientemente se ha descubierto que los agentes mateantes con un contenido de cera relativamente elevado funcionan particularmente bien para matear revestimientos curables por ultravioleta. Estos agentes mateantes llevan cera en cantidades superiores a las normalmente empleadas en los agentes mateantes convencionales. Véase la patente WO01/04217. Se ha visto que cuando estos materiales particulados que contienen sustancias orgánicas se almacenan en volúmenes considerables durante ciertos periodos de tiempo, las temperaturas del material pueden alcanzar ocasionalmente unos niveles a los cuales empieza la autoignición. En general, cuanto mayor es el volumen de estos materiales particulados con alto contenido de sustancias orgánicas, menor es la temperatura a la cual el material particulado se autoenciende después de un determinado periodo de tiempo. Esto no se había observado anteriormente con un mismo volumen de material particulado que llevara menores cantidades de material orgánico.

La patente EP 0 751 175 revela una dispersión de partículas de polvo orgánico que contiene un antioxidante y opcionalmente hasta un 14% en peso de agente antiapelmazante.

40 Descripción breve del gráfico

La figura muestra la relación entre el volumen de material particulado que lleva materia orgánica y la temperatura a la cual dicho volumen de material particulado se autoenciende, según las mediciones del ensayo descrito en los ejemplos. En la figura el volumen está indicado en litros y la temperatura en °C.

45 Resumen de la presente invención

Se ha desarrollado un método que permite elevar la temperatura de autoignición de dichos materiales particulados que contienen sustancias orgánicas. El método consiste en incluir antioxidante o inhibidor en el compuesto orgánico.

50 Descripción detallada

El término "particulado" se usa para referirse a un material sólido, ya sea de una sola pieza o como un conjunto de esferoides, fragmentos o trozos de forma regular o irregular.

El término "autoignición" se usa aquí para denotar un proceso que produce la ignición de un material orgánico envuelto en una fuente de calor y aire, tras el autocalentamiento del material. En el caso de los materiales orgánicos aquí citados el proceso de autocalentamiento es causado por la oxidación de los hidrocarburos en los materiales orgánicos. El autocalentamiento puede provocar la autoignición. "Temperatura de autoignición" de un material se refiere a la temperatura a la cual este material se autoenciende para un volumen determinado. Las temperaturas de autoignición aquí indicadas se miden empleando el ensayo y la metodología descrita más adelante en los ejemplos.

El término "antioxidante" o "inhibidor" se usa aquí para referirse a una sustancia, química u otra materia, que retarda, reduce o elimina el deterioro de otro material por oxidación.

65 Los óxidos inorgánicos adecuados para preparar el material particulado aquí descrito incluyen óxidos inorgánicos precipitados y geles de óxidos inorgánicos. La sílice precipitada amorfa y los geles de sílice son óxidos inorgánicos

especialmente adecuados. El material particulado también se puede preparar a partir de óxidos inorgánicos mixtos, incluyendo $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Los óxidos inorgánicos mixtos se preparan empleando procedimientos convencionales de mezcla o de gelificación conjunta.

5 Como geles adecuados de óxidos inorgánicos cabe mencionar, sin limitarse a ellos, los que llevan SiO_2 , Al_2O_3 , AlPO_4 , MgO , TiO_2 y ZrO_2 . Los geles pueden ser hidrogeles, aerogeles o xerogeles. Un hidrogel también es conocido como un gel acuoso cuyos poros se llena de agua al formarse en ella. Un xerogel es un hidrogel cuya agua ha sido eliminada. Un aerogel es un tipo de xerogel en que el líquido ha sido eliminado procurando minimizar cualquier colapso o cambio en la estructura del gel al separar el agua. También se puede usar sílice coloidal, talcos, cargas minerales y sílice pirogénica.

10 El material orgánico aquí aludido puede ser uno o al menos dos de una serie de compuestos orgánicos que suelen combinarse o utilizarse para recubrir o tratar partículas de óxidos inorgánicos, en particular óxidos inorgánicos que han sido triturados y/o micronizados hasta tamaños de partícula medios comprendidos entre 1 y 20 micras. Estos compuestos orgánicos son poliolefinas, amidas y polioles que suelen añadirse a los revestimientos y a los productos en forma de filmes.

Como ejemplos de poliolefinas cabe mencionar, sin limitarse a ellos, los siguientes:

1. polímeros derivados de hidrocarburos monoinsaturados tales como poliolefinas, p.ej. polietileno de baja y alta densidad opcionalmente reticulado, polipropileno, poliisobutileno, polimetilbuteno-1 y polimetilpenteno-1;
2. mezclas de los homopolímeros mencionados en 1., tales como las mezclas de polipropileno y polietileno, polipropileno y polibuteno-1, polipropileno y poliisobutileno;
3. copolímeros de los monómeros correspondientes a los polímeros citados en 1., tales como los copolímeros de etileno/propileno, de propileno/buteno-1, de propileno/isobutileno, de etileno/buteno-1, y también terpolímeros de etileno y propileno con un dieno tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etiliden-norborneno.

Los ejemplos de amidas incluyen la amida de ácido graso empleada como agente deslizante para filmes de plástico. Como amidas de ácido graso son adecuadas la oleamida, la erucamida y la estearamida.

30 Los ejemplos de polioles comprenden aquellos que poseen al menos dos grupos OH, p.ej. 3 hasta 5 grupos OH, y cadenas de peso molecular hasta 2000, p.ej. de 100 a 800. Son adecuados los polietilenglicoles.

Otro poliol adecuado es la pentaeritrita alcoxilada con un grupo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$, en particular con un grupo metoxi, etoxi o butoxi. Para ciertos polioles apropiados la relación molar de pentaeritrita a grupo alcoxi está comprendida en el intervalo de 1:0,5 hasta 1:25, p.ej. 1:1 hasta 1:10 y en algunas formas de ejecución de 1:1 hasta 1:5. Por ejemplo, la pentaeritrita etoxilada es adecuada.

40 La presente invención es especialmente apropiada para partículas de óxidos inorgánicos que contienen ceras de poliolefina con un punto de fusión comprendido en el intervalo de 60 a 120°C y aún más para las que tienen puntos de fusión comprendidos en el intervalo de 60 a 90°C. Estas y otras ceras se revelan en la patente WO 01/04217. Las ceras adecuadas comercialmente asequibles incluyen la Vestowax de Degussa.

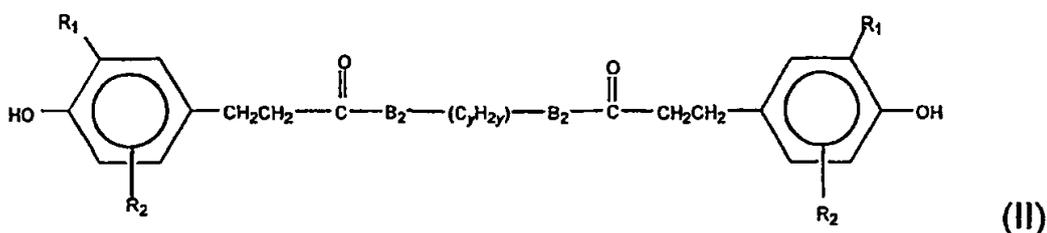
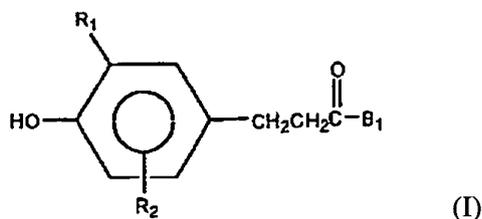
45 El material particulado de la presente invención comprende diez (10) hasta cincuenta (50) por ciento en peso de material orgánico respecto al peso de óxido inorgánico, con un contenido mínimo del 20% de material orgánico en las formas de ejecución preparadas para usar como agentes mateantes y/o antiapelmazantes. El resto del material particulado, p.ej. 90 a 50% en peso, lo completa el óxido inorgánico y cualquier especie y compuestos residuales procedentes de la fabricación del óxido inorgánico. Dicho resto también puede incluir otros aditivos incorporados para fines concretos de la aplicación. El contenido de cualquier residuo o aditivos puede ser del 0,01-5% en peso del material particulado.

50 Se ha comprobado que si el óxido inorgánico particulado lleva diez hasta cincuenta por ciento en peso de material orgánico como el descrito arriba, y se almacena en volúmenes relativamente grandes durante ciertos periodos de tiempo, la autoignición del material particulado puede ocurrir en condiciones corrientes de producción, transporte y almacenamiento, p.ej. a temperaturas comprendidas entre 25 y 80°C, lo cual no había sido observado anteriormente por el solicitante con óxido inorgánico particulado per se, con material orgánico particulado per se o con óxido inorgánico particulado que contuviera menores cantidades de material orgánico, p.ej. inferiores a 10% en peso.

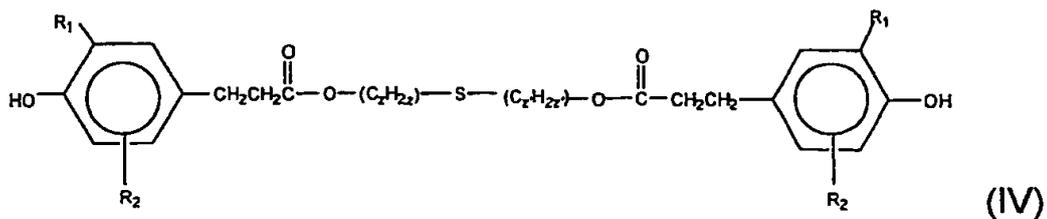
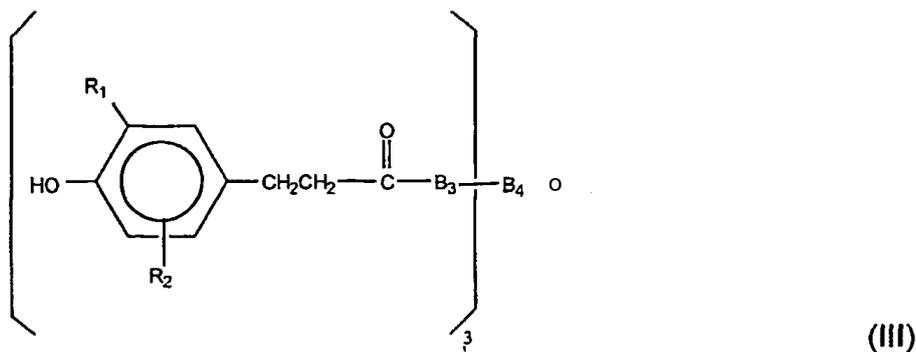
55 Se ha visto que añadiendo antioxidante al material orgánico a niveles suficientes se puede elevar la temperatura de autoignición del material particulado y suprimir así su efecto en las condiciones típicas de producción, transporte y almacenamiento. Sin ceñirse a ninguna teoría particular, se cree que la autoignición ocurre como resultado de la formación de radicales libres en los materiales orgánicos y que estos radicales producen reacciones exotérmicas de oxidación con los hidrocarburos del material orgánico. En presencia de antioxidantes se eleva la temperatura de autoignición porque los hidrógenos reactivos de los antioxidantes bloquean la formación de radicales libres (p.ej. oxígeno) y/o reaccionan de otro modo con ellos formando compuestos menos reactivos. Asimismo se cree que la superficie de contacto relativamente grande de p.ej. la sílice, su pH y trazas de elementos tales como Fe, Ti, Al y Ni

presentes en los óxidos inorgánicos pueden catalizar la formación de estos radicales, ofreciendo una explicación posible de por qué en estas condiciones no se observa autoignición del material orgánico aislado.

5 Son antioxidantes adecuados los conocidos del estado técnico, en particular los basados en hidroxialquilfenol. La patente U.S. 4,228,297 revela antioxidantes adecuados basados en hidroxialquilfenol, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia. Más concretamente son adecuados los antioxidantes de las fórmulas siguientes:



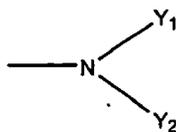
10



15

donde, para la fórmula (I)

R₁ y R₂ representan independientemente entre sí un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;
B₁ representa -O-(C_xH_{2x})-H o



20

donde x tiene un valor de 6 hasta 30, ambos inclusive,

Y₁ representa un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono e

25

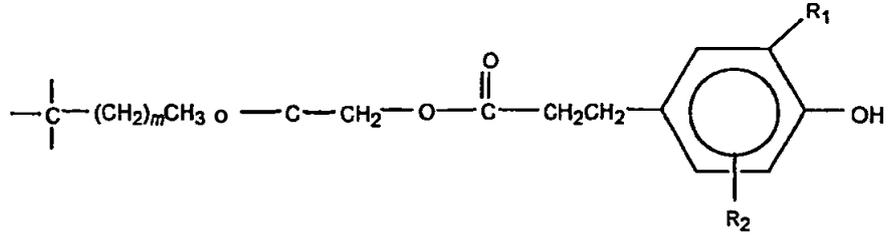
Y₂ representa hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono

Y₁ e Y₂ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de piperidino, y para (II)

cada B₂ representa -O- o -NH- e

y tiene un valor de 2 a 10, ambos inclusive; para (III)

B₃ representa -O-CH₂- y
 B₄ representa

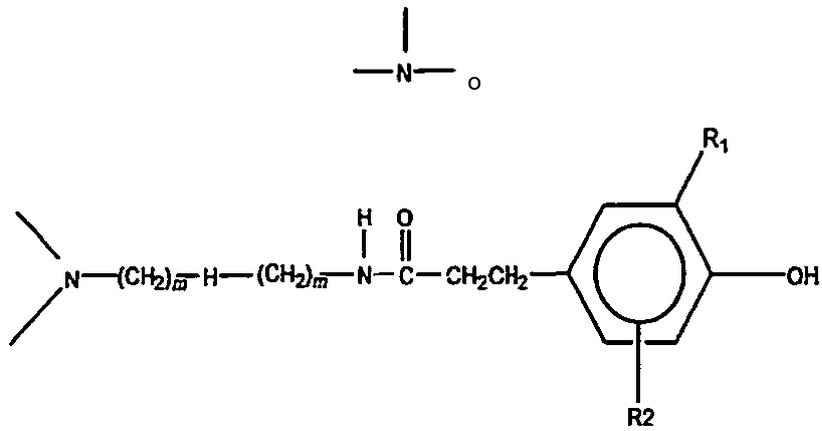


5

donde

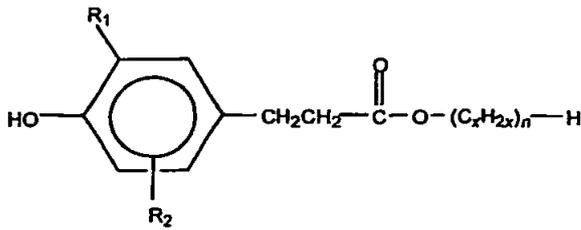
R₁ y R₂ son tal como se ha definido arriba y m es 0 hasta 6, o
 B₃ representa -NH-(CH₂)_m- y
 B₄ representa

10



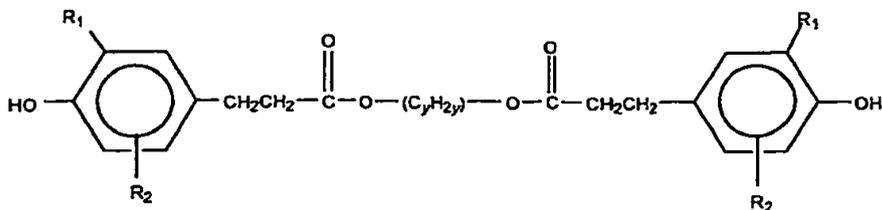
15

donde m tiene un valor de 2 a 6, ambos inclusive, y para (IV), R₁ y R₂ son tal como se ha definido arriba, y cada z y z' tiene un valor de 2 a 12, ambos inclusive. Las fórmulas anteriores incluyen sobre todo ésteres que tienen las fórmulas

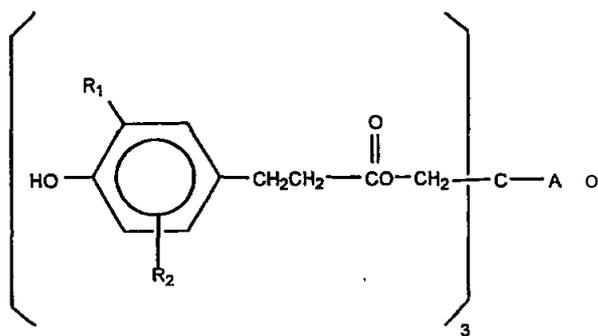


(I')

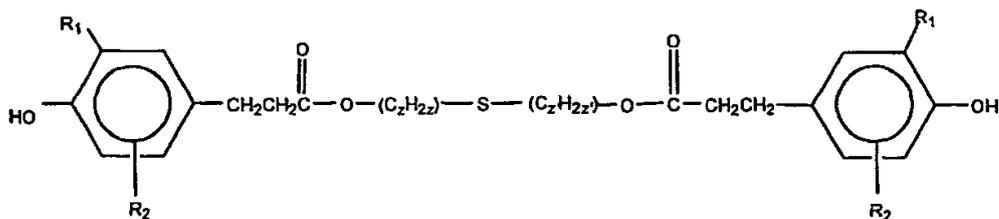
20



(II')

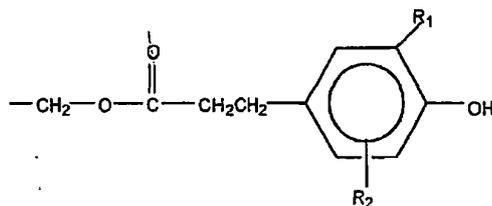


(III')



(IV')

- 5 en cuyas fórmulas:
 R₁, R₂, x e y son tal como se ha definido arriba,
 cada z y z' tienen un valor de 2 o 3, y
 A representa -CH₂CH₃ o un radical de la fórmula



10

Con fines ilustrativos se citan algunos ejemplos concretos de compuestos de las fórmulas I a IV.

Compuestos de la fórmula I

- 15 n-hexil-β-(2-metil-5-t-butil-hidroxifenil) propionato
 n-octil-β-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato
 n-decil-β (3-etil-5-t-butil-4-hidroxifenil) propionato
 n-hexadecil-β-(3-n-hexil-5-isopropil-5-hidroxifenil) propionato
 20 n-octadecil-β-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato
 n-dodecil-β-(3-etil-5-t-butil-4-hidroxifenil) propionato
 N-metil-β-3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionamida
 N,N-di-etil-β-(3-metil-5-isopropil-4-hidroxifenil) propionamida
 N-n-hexil-β-(3,5-di-isopropil-4-hidroxifenil) propionamida
 25 N-n-decil-β-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionamida
 N-ciclopropil-β-3,6-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionamida
 N-ciclohexil-β-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionamida
 piperazino-β-2-etil-5-isopropil-4-hidroxifenil) propionamida

30 *Compuestos de la fórmula II*

- etilen-bis-β-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato
 isopropilen-bis-β(3-metil-5-t-butil-4-hidroxifenil) propionato
 35 1,4-butilen-bis-β-3,5-isopropil-4-hidroxifenil) propionato
 1,6-hexilen-bis-β-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato
 1,7-heptilen-bis-β-(3,4-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato
 1,8-octilen-bis-β-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato
 1,2-bis-{3-(3-metil-5-isopropil-4-hidroxifenil)propionamido} etano
 1,2-bis-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamido} propano
 40 1,6-bis-{3-(2-etil-5-t-butil-4-hidroxifenil)propionamido} hexano
 1,8-bis-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamido} octano

Compuestos de la fórmula III

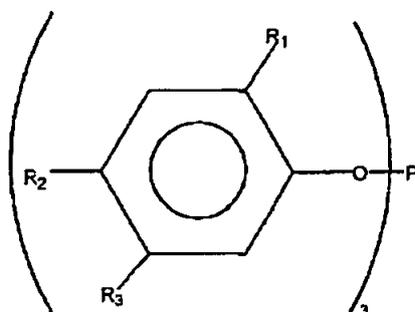
- 5 1,1,1-trimetilol-propan- $\{3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato\}$
 pentaeritritol tetrakis- $\{3-(2'-metil-5'-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato\}$
 pentaeritritol tetrakis- $\{3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato\}$
 tetrakis- $\{3(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamido-metil\}$ metano
 tetrakis-(2- $\{3-(3-metil-5-isopropil-4-hidroxifenil)propionamido\}$ etil-etilendiamina

10 Compuestos de la fórmula IV

tio-bis- $\{etilen-3(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato\}$
 tio-bis- $\{isopropilen-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato\}$

- 15 Otros antioxidantes adecuados incluyen triarilfosfitos y mezclas de ellos, en particular mezclas de los mismos con antioxidantes y estabilizantes fenólicos. Estos compuestos están revelados en la patente U.S. 4,290,441, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia.

Un triarilfosfito especialmente adecuado es el de la fórmula general



- 20 donde R_1 representa butilo terciario (a veces designado aquí como terc-butilo), 1,1-dimetilpropilo, ciclohexilo o fenilo, y uno de R_2 y R_3 es hidrógeno y el otro hidrógeno, metilo, butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, ciclohexilo o fenilo. En la fórmula I los símbolos tienen preferiblemente los siguientes significados:

- 25 R_1 representa butilo terciario o 1,1-dimetilpropilo, y uno de R_2 y R_3 representa hidrógeno y el otro representa hidrógeno, metilo, butilo terciario o 1,1-dimetilpropilo.

Una forma de ejecución especialmente preferida es aquella donde

- 30 R_1 representa butilo terciario y uno de R_2 y R_3 representa hidrógeno y el otro representa hidrógeno, metilo o butilo terciario.

Compuestos de la fórmula I especialmente adecuados son, por ejemplo:

- 35 tris-(2,5-diterc-butilfenil)-fosfito,
 tris-(2-terc-butilfenil)-fosfito,
 tris-(2-fenilfenil)-fosfito,
 tris-[2-(1,1-dimetilpropil)-fenil]-fosfito,
 40 tris-[2,4-di-(1,1-dimetilpropil)-fenil]-fosfito,
 tris-(2-ciclohexilfenil)-fosfito, y
 tris-(2-terc-butil-4-fenilfenil)-fosfito;

o, en particular:

- 45 tris-(2,4-diterc-butilfenil)-fosfito.

Los siguientes compuestos se citan como ejemplos específicos de compuestos fenólicos que se pueden incluir en los triarilfosfitos arriba mencionados.

- 50 1. 2,6-Dialquilfenoles simples tales como
 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol o
 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol.
 55 2. Bisfenoles tales como

2,2'-metilen-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis-(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilen-bis-[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 1,1-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1,3-tris-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercapto-butano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-pentano, etilenglicol-bis-[3,3-bis-(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)-butirato], 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)-3-(n-dodeciltio)-butano o 4,4'-tio-bis-(6-terc-butil-3-metilfenol).

3. Aromáticos hidroxibencílicos tales como

1,3,5-tri-(3,5-di-terc-butil-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-malonato de dioctadecilo, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-isocianurato o 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfonato de dietilo.

4. Amidas de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico tales como

1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionil-hexahidro-s-triazina, N,N'-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionil)-hexametilendiamina.

5. Ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico con alcoholes mono- o polivalentes tales como metanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, etilenglicol, tiodietilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita, tris-hidroxietil-isocianurato.

6. Espirocompuestos tales como

espiro-diacetales o espiro-dicetales difenólicos tales como 2,4,8,10-tetraoxaespiro-[5,5]-undecano sustituido en posición 3 y 9 con radicales fenólicos, tales como 3,9-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro-[5,5]-undecano, 3,9-bis-[1,1-dimetil-2-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)-etil]-2,4,8,10-tetra-oxaespiro-[5,5]-undecano.

Compuestos fenólicos especialmente preferidos para incluir en los triarilfosfitos son:

1,3,5-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, pentaeritritol-tetra[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato],

β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de-n-octadecilo,

tiodietilenglicol- β -[4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil]-propionato,

2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, y

3,9-bis-[1,1-dimetil-2-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)-etil]-2,4,8,10-tetraoxaespiro-[5,5]-undecano.

El antioxidante se elige basándose en el material orgánico que lleva el particulado y en la temperatura mínima de autoignición deseada que requiere la aplicación. Algunos antioxidantes son más preferibles para ciertos materiales orgánicos. Además, algunas aplicaciones que requieren largos periodos de almacenamiento y/o volúmenes más grandes pueden necesitar mayores cantidades de antioxidantes.

Los antioxidantes se incorporan al material orgánico en cantidades suficientes para elevar entre 15°C y 150°C aproximadamente la temperatura de autoignición del material particulado que contiene el material orgánico, en comparación con la temperatura de autoignición del mismo material particulado con material orgánico que no lleva un antioxidante. Dependiendo de la selección y cantidad de antioxidante y/o inhibidor la presente invención puede dar lugar a una temperatura de autoignición al menos 20°C superior, preferiblemente al menos 30°C superior y hasta al menos 100°C superior a la del mismo volumen de material particulado exento de antioxidante. La cantidad de antioxidante depende de cada compuesto orgánico y del antioxidante/inhibidor escogido. La cantidad de antioxidante /inhibidor varía entre 500 – 5.000 ppm y con mayor frecuencia entre 1.000 – 2.000 ppm respecto al peso de material orgánico. El antioxidante y/o inhibidor se añade mediante técnicas de mezclado convencionales. Es preferible añadir el antioxidante y/o inhibidor al material orgánico antes de mezclarlo con el óxido inorgánico y/o con otros aditivos. Para las aplicaciones habituales es deseable que la temperatura de autoignición según la presente invención sea mayor que la temperatura media esperada en la producción, transporte y almacenamiento del material particulado. Por consiguiente, para las aplicaciones típicas la temperatura debería ser como mínimo de 100°C y preferiblemente de al menos 185°C.

En aquellas formas de ejecución en las cuales los materiales particulados se preparan a partir de óxidos inorgánicos micronizados tales como los destinados a servir de agentes mateantes o antiapelmazantes, el material orgánico se puede incorporar mediante técnicas de molienda tales como p.ej. molienda de chorro, molienda de aire o análogas, añadiéndolo al óxido inorgánico, p.ej. sílice, mientras se está moliendo al tamaño de partícula deseado. El material orgánico también se puede añadir a un óxido inorgánico particulado en mezcladores y/o granuladores corrientes.

En aquellas formas de ejecución que contienen óxidos inorgánicos típicamente utilizados para agentes mateantes o antiapelmazantes, el óxido inorgánico es preferiblemente del tipo particulado poroso conocido en el estado técnico. Los óxidos inorgánicos particulados especialmente preferidos para dichas aplicaciones son los que se preparan a partir de gel de sílice, con volúmenes de poro comprendidos en el intervalo de 0,8 a 2,1 cc/g y tamaños de partícula comprendidos en el intervalo de 2 -12 micras. El gel de sílice puede ser un hidrogel, xerogel o aerogel.

Los siguientes ejemplos de la presente invención son ilustrativos y no pretenden limitar de ningún modo la presente invención tal como está reseñada en las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLOS

5 Las muestras comparativas y las muestras de la presente invención se prepararon añadiendo antioxidante y/o inhibidor al material orgánico, antes de introducirlo con el óxido inorgánico en un molino de energía fluida que funciona a una temperatura de entrada de aire de 190°C. La velocidad del clasificador y la carga de alimentación se ajustaron para obtener el tamaño medio de partícula deseado del producto mezclado con material orgánico. Todos los óxidos inorgánicos usados en las muestras y en las comparaciones se prepararon a partir de gel de sílice. Sus valores de TMP, VP y absorción de aceite figuran en la tabla 1.

15 Abajo en la tabla 1 se incluyen todos los datos de tamaño medio de partícula (TMP), volumen de poro (VP) del óxido inorgánico añadido, absorción de aceite, contenido de material orgánico en partes por millón (ppm), tipo de material orgánico, antioxidante (AO), contenido de inhibidor antioxidante, el tipo de AO y/o de inhibidor y la temperatura de autoignición de cada muestra, excepto donde se ha marcado con un guión (-). Otro términos que aparecen en la tabla 1 se definen como

- 20 FT = cera Fischer-Tropsch
- Poliol = polietilenglicol
- cera microcristalina = Bareco Be Square Amber 195G Wax
- Amida de ácido graso = erucamida

25 La temperatura de autoignición aquí indicada se mide del siguiente modo, según la norma VDI 2263. Un cesto de malla de alambre con un canto de 5 cm de largo se llena de muestra particulada y se guarda durante 5 h a 110°C. Tras este periodo se sube la temperatura del horno 0,5°C/minuto hasta 400°C. Se registra la temperatura del horno y de la muestra. Si la medición de la temperatura máxima de la muestra es superior a 400°C, se considera que se ha producido la autoignición y la temperatura a la cual la muestra sube a mayor velocidad que la temperatura prefijada del horno se denomina "temperatura de autoignición".

30

Tabla 1

Agente mateante Muestra n°1	TMP ¹ [µm]	VP ² [ml/g] / Absorción de aceite ³ [g/100 g]	Contenido de material orgánico ⁴	Tipo de material orgánico	Contenido de antioxidante/inhibidor [ppm]	AO	Tipo de AO	Temperatura de autoignición [°C]
1	3,7	1,4/200	20	Parafina/cera FT	0	-	-	180
2	6,5	1,1/120	20	Parafina/cera FT	0	-	-	166
3	3,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	0	-	-	160
4	3,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	1000	Irganox 1010	Eliminador de radicales O ₂	195
5	3,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	1000	Vitamina E, i.e. α-tocoferol	Eliminador de radicales	187
6	3,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	1000	Irganox 1076	Eliminador de radicales O ₂	190
7	3,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	1000	Irgaphos 168	Descomponedor de hidropéroxido	183
8	3,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	1000	BHT	Estabilizador de proceso	181
9	3,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	1000	Hydroquinona	Eliminador de radicales O ₂	182
10	3,7	1,1/120	12	Parafina/cera FT	0	-	-	184
11	3,7	1,1/120	16	Parafina/cera FT	0	-	-	182
12	3,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	0	-	-	180
13	3,7	n.a./65	10	Parafina/cera FT	0	-	-	195
14	3,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	1000	HP 2225F	Mezcla	191
15	3,7	0,8	20	Parafina/cera FT	1000	HP 2225F	Mezcla	198
16	3,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	2000	HP 2225F	Mezcla	198
17	4,7	1,1/120	20	Parafina/cera FT	2000	HP 2225F	Mezcla	193
18	7,2	1,1/120	20	Parafina/cera FT	2000	HP 2225F	Mezcla	195
19	5,5	2,0	12,5	Polioil	0	-	-	146
20	5,5	2,0	12,5	Polioil	2000	Irganox 3052	Eliminador de radicales C	163
21	5,5	2,0	12,5	Polioil	4000	Irganox 3052	Eliminador de radicales C	174
22	8,0	2,0/300	15	Cera microcristalina/polioil	0	-	-	125

(continuación)

Agente mateante Muestra nº1	TMP ¹ [µm]	VP ² [ml/g] / Absorción de aceite ³ [g/100 g]	Contenido de material orgánico ⁴	Tipo de material orgánico	Contenido de antioxidante/inhibidor [ppm]	AO	Tipo de AO	Temperatura de autoignición [°C]
23	N.M.	N.M.	30	Amida de ácido graso	30000	Irganox 1010, 1076, Irgaphos 168	Mezcla	236
24	4,7	2,0/300	10	Cera microcristalina	0	-	-	241
25	7,8	1,8/300	10	Cera microcristalina	0	-	-	231
26	11,0	1,8/300	10	Cera microcristalina	0	-	-	230
27	7,8	1,8/280	18	Cera microcristalina/polioil	0	-	-	206
28	8,0	1,8/300	15	Cera microcristalina	0	-	-	142

N.M. no medido
¹ Medido por un analizador de tamaño de partícula MalvernSizer S
² Medido por porosimetría de nitrógeno BJA
³ Medido con aceite de linaza según los métodos de ensayo descritos en la norma DIN ISO 787-5
⁴ % en peso de cera respecto a sílice
 BHT = hidroxitolueno butilado (E 321)
 Irgafos® e Irganox® son marcas comerciales de la firma CIBA Specialty Chemicals Inc. y los distintos tipos de antioxidantes Irganox (p.ej. 1010, 1076, HP 136 y 2225FF) y el Irgafos 168 pueden adquirirse de CIBA Specialty Chemicals Inc.

El ejemplo 23 no es de la presente invención.

5 Los resultados de la tabla 1 demuestran que la adición de antioxidante/inhibidor aumenta la temperatura de auto-ignición del material particulado en comparación con muestras similares que no contenían antioxidante y/o inhibidor. Esto se ve comparando los resultados de las muestras 3, 14 y 16, pues la primera no lleva un antioxidante/inhibidor y las otras dos contienen respectivamente 1000 y 2000 ppm de Irganox® HP 2225FF.

10 Los resultados de las muestras 4-6 indican que el tipo de antioxidante/inhibidor afecta a la temperatura de auto-ignición. Se demuestra que un “eliminador de radicales” de O₂ es efectivo para el material orgánico que contiene parafina y una cera Fischer-Tropsch. El ejemplo 14 indica que una mezcla de antioxidante/inhibidor puede ser aún más preferible, porque además de un eliminador de O₂ lleva un agente que descompone el peróxido de hidrógeno y “eliminadores” de radicales de carbono.

15 Se cree que el autocalentamiento oxidativo y la autoignición dependen del volumen de la muestra y del tiempo de exposición a la temperatura. En general un mayor volumen de muestra tendrá como resultado una autoignición a menores temperaturas circundantes respecto a un volumen dado. Las temperaturas de autoignición se pueden extrapolar para ciertos volúmenes del material particulado. Véase la edición de mayo de 1990 de la norma VDI 2263, sección 1.4 y 1.4.2.3. Las temperaturas de autoignición se extrapolaron para algunas muestras de la tabla 1, de acuerdo con la norma VDI 2263; los resultados se indican abajo en la tabla 2 y están representados gráficamente en la figura. Los volúmenes están expresados en litros. Por tanto la elección del tipo y de las cantidades de antioxidante para los materiales particulados se puede determinar basándose en los volúmenes esperados y en las condiciones de producción, transporte y almacenamiento.

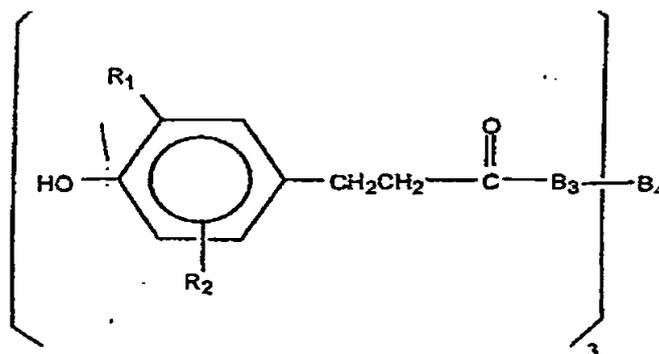
Tabla 2: volumen frente a temperatura de autoignición

25

Muestra / temp. [°C]	Volumen de la muestra 3 [l]	Volumen de la muestra 16 [l]	Volumen de la muestra 22 [l]	Volumen de la muestra 27	Volumen de la muestra 28
120	n.a.	441	n.a.	n.a.	n.a.
100	10	6633	8	1.800	7
80	30,2	135.801	130	27.000	100
60	96	39.954.534	3.000	525.000	2.000
40	363	181.106.795	54.000	1.000.000	55.000
Estos datos extrapolados están basados en muestras de la tabla 1.					

REIVINDICACIONES

1. Método para elevar las temperaturas de autoignición de óxido inorgánico particulado que contiene sílice y 10% a 50% en peso de material orgánico respecto al peso de sílice, el cual comprende la inclusión de 500 o 5000 ppm de un antioxidante o inhibidor respecto al peso de material orgánico con la sílice que lo contiene, y el material orgánico está seleccionado entre poliolefinas, amidas y polioles.
2. Método según la reivindicación 1, en que el antioxidante comprende un compuesto



10

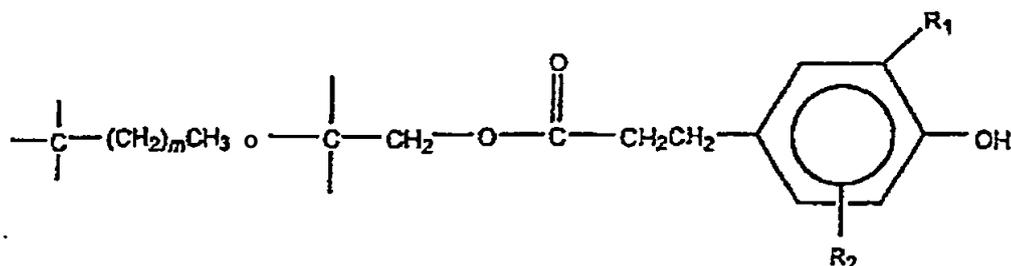
donde

R₁ y R₂ representan independientemente entre sí un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;

B₃ representa -O-CH₂- y

B₄ representa

15

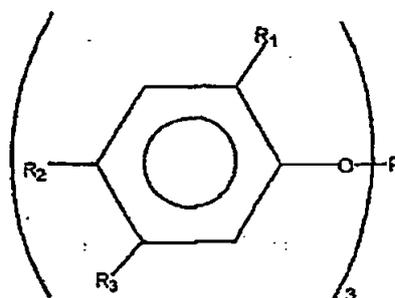


donde

R₁ y R₂ son tal como se ha definido arriba y m es 0 hasta 6

20

3. Método según la reivindicación 1, en que el antioxidante comprende

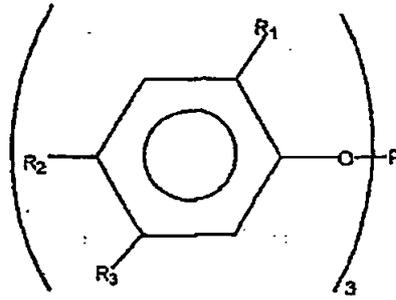


25

donde R₁ representa butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, ciclohexilo o fenilo, y uno de R₂ y R₃ es hidrógeno y el otro es hidrógeno, metilo, butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, ciclohexilo o fenilo.

4. Método según la reivindicación 2, en que el antioxidante comprende

30



donde R₁ representa butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, ciclohexilo o fenilo, y uno de R₂ y R₃ es hidrógeno y el otro es hidrógeno, metilo, butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, ciclohexilo o fenilo.

5

5. Método según la reivindicación 1, que comprende la inclusión del antioxidante y/o inhibidor en el material orgánico antes de combinarlo con la sílice.

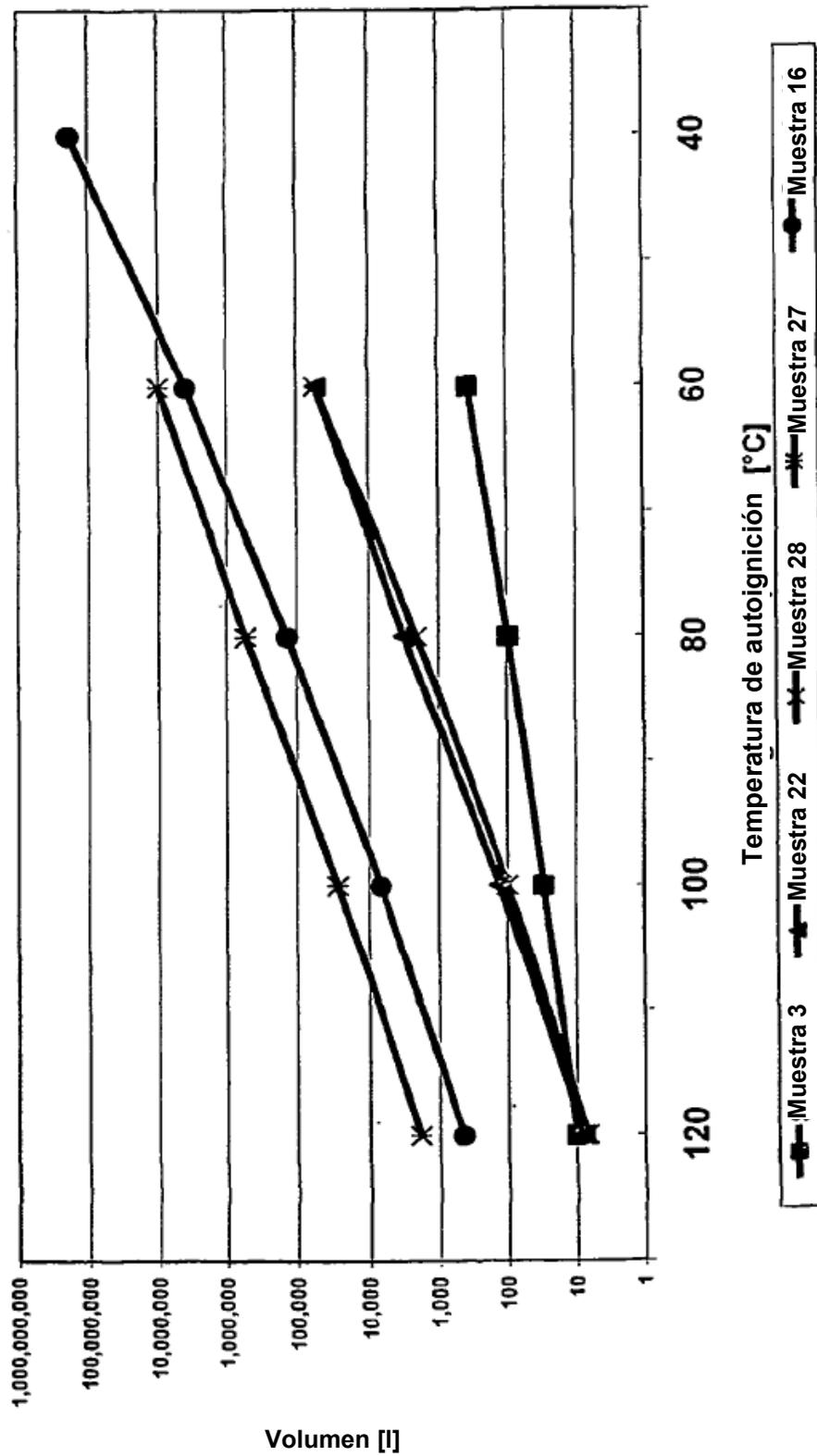


Fig. 1