

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 211**

51 Int. Cl.:

C01C 1/24	(2006.01)
C01B 15/043	(2006.01)
C01D 7/00	(2006.01)
C01F 5/24	(2006.01)
C01F 5/40	(2006.01)
C01F 7/02	(2006.01)
C25B 1/28	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2014 PCT/EP2014/060405**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14187845**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2014 E 14726335 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3003979**

54 Título: **Partículas no oxidantes**

30 Prioridad:

24.05.2013 US 201361827060 P
16.12.2013 EP 13197512

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2020

73 Titular/es:

SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles, BE

72 Inventor/es:

CLEMENS, JOERG y
RABE, JÜRGEN H.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 753 211 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

Partículas no oxidantes

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional de los Estados Unidos de América nº 61/827060, presentada el 24 de mayo de 2013, y de la solicitud europea nº 13197512.0, presentada el 16 de diciembre de 2013.

- 5 La presente invención se refiere generalmente a partículas que se clasifican como no oxidantes según el método de ensayo estándar para sólidos oxidantes del UN Manual on Tests and Criteria for the Transport of Dangerous Goods, 5ª Edición revisada, subsección 34.4.1.

10 El peróxido de calcio (CaO_2) es bien conocido por sus fuertes propiedades oxidantes, y por lo tanto se usa específicamente en acondicionamiento de masas, descontaminación o mejora de la tierra, tratamiento de agua, revestimiento de semillas, y pastas de dientes u otras formulaciones cosméticas. Sin embargo, en muchas de estas aplicaciones, se puede usar igualmente peróxido de magnesio (MgO_2), y sus formulaciones comerciales ofrecen la ventaja de no estar clasificadas como peligrosas para el transporte, mientras que éste no es el caso para las formulaciones comerciales de CaO_2 , que generalmente se clasifican como oxidantes fuertes (Clase 5 – Sustancias Oxidantes/División 5.1, PG I según REACH) según el método de ensayo mencionado anteriormente del UN Manual, y se deben etiquetar y manipular en consecuencia. Por otro lado, los grados comerciales de CaO_2 son generalmente más baratos que sus equivalentes de MgO_2 (en términos de poder oxidante), principalmente debido a que sus materias primas son más baratas así como su procedimiento de fabricación.

15 La solicitud de patente WO 2008/080905, a nombre del solicitante, enseña cómo resolver el problema del peligro relacionado con el oxidante, pero para otra sustancia química distinta de CaO_2 , a saber: para percarbonato de sodio (PCS), que no es un oxidante fuerte sino un oxidante medio (clasificado como PG II según el método de ensayo UN anterior) o un oxidante débil (clasificado como PF III). La solución expuesta en este documento es mezclar/tratar (amasar o cogranular) las partículas con unos aditivos dados, entre ellos carbonato y bicarbonato de sodio. Como se mostrará más tarde, esta solución simplemente transpuesta al caso de CaO_2 o de cualquier otro oxidante fuerte, como por ejemplo persulfato de amonio, no resuelve el problema. De hecho, cualquier dilución simple de CaO_2 , persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), o similar, mediante cualquier componente no resuelve el problema debido a su fuerte potencial oxidante en comparación con el de PCS. Mientras que el uso de bicarbonato de sodio parece resolver el problema ciertamente, el hecho de amasar o de cogranular el aditivo implica una etapa adicional del procedimiento, que consume tiempo y dinero. Un objetivo de la presente invención es proporcionar nuevas partículas oxidantes fuertes de CaO_2 que presenten limitaciones reducidas de envasado, manipulación, almacenamiento y/o transporte frente a las asociadas generalmente con tales productos oxidantes conocidos, es decir, que ya no se clasifiquen como oxidantes de manera que ya no caigan bajo la División 5.1. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar nuevas partículas de CaO_2 que tengan además la ventaja de ser fabricadas de una manera simple y económica.

20 En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para obtener partículas que contienen un oxidante fuerte (clasificado como PG I según el método de ensayo estándar del UN Manual of Tests and Criteria, 5ª Edición revisada, subsección 34.4.1, a saber, CaO_2) y al menos algún otro constituyente, siendo la cantidad y naturaleza del constituyente o constituyentes distintas del oxidante fuerte en las partículas, de manera que las partículas se clasifican como no oxidantes según el método de ensayo estándar del UN Manual of Tests and Criteria, 5ª Edición revisada, subsección 34.4.1. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para obtener partículas que contienen CaO_2 y al menos algún otro constituyente, siendo la cantidad y naturaleza de este constituyente o constituyentes en las partículas tales que cuando el oxidante fuerte se descompone, dicho constituyente genera agua y/o un gas en una cantidad apropiada para modificar la velocidad de combustión y/o para absorber al menos parcialmente el calor de descomposición del oxidante fuerte, de manera que las partículas se clasifiquen como no oxidantes según el método de ensayo estándar del UN Manual of Tests and Criteria, subsección 34.4.1.

25 En otras palabras, la invención se refiere a un procedimiento para obtener partículas que contienen CaO_2 y al menos algún otro constituyente, siendo la cantidad y naturaleza del mismo tal que cuando la descomposición del oxidante fuerte estimula cualquier combustión mediante liberación del oxígeno relacionado, preferiblemente se genera agua y/o un gas similar a CO_2 (que actúa como un modificador de la velocidad de combustión de manera asfixiante) por el otro u otros constituyentes en una cantidad apropiada para inhibir, al menos parcialmente, el progreso de la combustión, o, en otras palabras, impactar sobre la velocidad de combustión de manera que las partículas se clasifiquen como no oxidantes según el método de ensayo estándar del UN Manual of Tests and Criteria, subsección 34.4.1.

30 En lo anterior, por “generar” se quiere decir que el constituyente o constituyentes distintos del oxidante fuerte liberan de hecho agua/gas antes o al mismo tiempo que cuando se descompone el oxidante fuerte. Preferiblemente, este constituyente o constituyentes tienen una temperatura de descomposición térmica (es decir, la temperatura a la que comienza su descomposición térmica) por debajo o igual a la de CaO_2 .

En el marco de la invención, el término “partículas” pretende designar un polvo o gránulo o comprimido de múltiples capas (etc.) hecho de partículas libres, preferiblemente con un contenido bajo de humedad (típicamente por debajo de 1%).

5 Dentro del marco de la invención, aunque estas partículas se clasifican como no oxidantes desde un punto de vista del peligro, no obstante tienen propiedades oxidantes y, específicamente, un contenido de oxígeno disponible (AvOx) que es preferiblemente de al menos 1%, más preferiblemente al menos 4,0% en peso, e incluso más preferiblemente, al menos 6,0% en peso, según se requiera o se desee para su uso pretendido. Sin embargo, generalmente, este contenido de AvOx es menor que 11,0% en peso, incluso menor que 10,0% en peso, y más preferiblemente, menor que 9,0% en peso, o incluso menor que 8,0%. Este contenido de AvOx se puede adaptar controlando la composición de las partículas, es decir, la cantidad respectiva del oxidante fuerte y del otro u otros constituyentes, pero su valor máximo depende de su naturaleza: véase más abajo. El contenido de oxígeno disponible se mide mediante valoración con permanganato potásico tras la disolución en ácido sulfúrico (véase el estándar ISO 1917-1982). Generalmente, con grados comerciales de CaO₂ se obtiene un contenido de Avox entre 6,0 y 9,0% en peso.

15 Según la invención, el otro constituyente o constituyentes de las partículas están en una cantidad y son de una naturaleza tal que son capaces de generar agua y/o un gas en una cantidad y en un intervalo de temperatura apropiados para afectar a la velocidad de combustión (y/o para absorber al menos parcialmente el calor de descomposición del oxidante fuerte, aunque este efecto es generalmente menos eficiente). Según la invención, esto significa que la cantidad de agua y/o gas generada durante el ensayo UN 0.1 mencionado anteriormente es suficiente para llevar el tiempo de combustión según el mencionado ensayo por encima de un valor de referencia dado, es decir, 120 segundos. A ese respecto, el dato de referencia usado aquí para clasificar oxidantes sólidos está enlazado a los resultados de ensayo del laboratorio de peligrosidad a cargo en SOLVAY, y puede diferir de los resultados de los ensayos de UN 0.1 comparados de manera absoluta. Según los resultados de SOLVAY, para oxidantes débiles (clasificados como 5.1 PGIII), el tiempo de combustión está comprendido concretamente entre 120 y 50 segundos, para oxidantes medios (clasificados como 5.1 PGII), está entre 50 y 10 segundos, y es menor que 10 segundos para oxidantes fuertes (clasificados como 5.1 PGI). Por otro lado, las partículas con un tiempo de combustión por encima de 120 segundos se clasifican como no oxidantes.

30 En la invención, el oxidante fuerte es CaO₂. El análisis TG (termogravimétrico) de CaO₂ (a saber: del grado comercial disponible con el nombre comercial IXPÉR® 75C de Solvay Chemicals, y que contiene un promedio de 75% en peso de CaO₂) ha mostrado específicamente que este producto libera oxígeno (que es un promotor de la combustión) entre 200 y 350°C en condiciones atmosféricas normales, en un sistema abierto. El número en el nombre comercial IXPÉR® mencionado refleja el contenido promedio de grados de IXPÉR® producidos industrialmente, por ejemplo IXPÉR®75C o IXPÉR®30C representan grados de IXPÉR que contienen, en promedio, 75% o 30% en masa de peróxido de calcio.

35 Se ha encontrado ahora que este intervalo es el intervalo ideal en el cual, o por debajo del cual, el “diluyente” o “diluyentes” (constituyente o constituyentes distintos de CaO₂) deberían liberar agua y/o un gas. Más específicamente, se ha encontrado que las sustancias que liberan agua y/o gas a una temperatura por encima de la temperatura ambiente (por ejemplo, por encima de 50°C, o incluso por encima de 60°C), pero por debajo de 350°C, dan buenos resultados.

40 Los ejemplos de tales sustancias son tamices moleculares, preferiblemente del tipo zeolítico (aluminosilicatos hidratados), hidróxido de aluminio o de magnesio, e hidratos de carbonato básico de magnesio. Entre las zeolitas, se pueden usar aquellas del tipo A, X, Y, L; más precisamente, del tipo 3A, 4A, 5A, 10X y 13X, o cualquier grado comparable, como mordenita. Como ejemplo, las zeolitas del tipo 13X dan buenos resultados. El hidróxido de aluminio así como también el carbonato básico de magnesio monohidratado son particularmente eficientes, y por tanto se usan en la presente invención. Se prefiere particularmente el hidróxido de aluminio. Otros ejemplos de tales sustancias son hidratos de sales de un metal como Na, K, Ca, Mg y Al; y bicarbonatos como bicarbonato de sodio.

Este último tiene la ventaja de ser barato y de liberar tanto agua como CO₂ en la descomposición por debajo de 200°C, de manera que es muy eficaz reduciendo la velocidad de descomposición de CaO₂. También es un amortiguador del pH, y además es ecológico.

50 Por las mismas razones, el uso de bicarbonato de sodio es también ventajoso para hacer al persulfato de amonio no oxidante.

En la invención, el oxidante fuerte es CaO₂, y el diluyente se introduce en las partículas de CaO₂ durante su fabricación. Generalmente, CaO₂ se fabrica añadiendo peróxido de hidrógeno (H₂O₂) a cal apagada (suspensión de Ca(OH)₂ en agua) para formar cristales de CaO₂, que entonces se secan y finalmente se envasan. Según la invención, el diluyente o diluyentes se introducen en la cal apagada antes de la reacción con el H₂O₂, o tras dicha reacción, o justo antes del secado. Esto permite una ruta simple y económica de fabricación, pero requiere que el diluyente no libere (al menos todo o demasiado de) su agua o gas durante dicho secado.

En la invención, la magnesita y el hidróxido de aluminio dan buenos resultados, y más particularmente el hidróxido de aluminio. Se ha encontrado especialmente que el hidróxido de aluminio no altera el comportamiento de cristalización del CaO₂, que puede ocurrir con otros constituyentes, por ejemplo si la suspensión a secar se almacena antes de dicho secado mientras que ya contiene el diluyente.

5 Las partículas de peróxido de calcio descritas anteriormente se pueden usar:

- en aplicaciones medioambientales, a saber, para acelerar la disminución natural de las tierras contaminadas;
- para el tratamiento de trampas de grasa, especialmente para ayudar a reducir olores a base de sulfuro;
- para oxigenar las partes inferiores de lagos artificiales o naturales así como agua residual y efluente;
- en aplicaciones de campos petrolíferos, especialmente como agente de ruptura de polímeros;

10 • para mejora de la tierra en aplicaciones agrícolas, hortícolas, y de silvicultura;

- en la industria de la repostería, especialmente como componente de acondicionadores de la masa;

- en aplicaciones para el cuidado personal y oral;

- en aplicaciones para el cuidado del cabello, especialmente como ingrediente de composiciones blanqueantes;

15 • como agente de curado en algunas composiciones sellantes, especialmente sellantes anhidros a base de polisulfuros de una parte;

- en metalurgia, especialmente como una fuente de oxígeno en procesos aluminotérmicos.

20 En particular para aplicaciones medioambientales, los métodos para tratar o limpiar un material contaminado, tal como la tierra y/o el agua, pueden comprender la utilización de las partículas de peróxido de calcio descritas anteriormente. El material contaminado a tratar o a limpiar puede ser subterráneo, o puede estar sobre la superficie. Las partículas de peróxido de calcio descritas anteriormente se usan generalmente para acelerar la reducción natural del material contaminado.

25 El material está generalmente contaminado con contaminantes orgánicos, tales como hidrocarburos y/o compuestos halogenados, en particular hidrocarburos halogenados. Por ejemplo, los contaminantes de la tierra que se pueden tratar eficazmente mediante tal método incluyen sustancias petroquímicas, sustancias orgánicas cloradas, plaguicidas, sustancias energéticas, percloratos, etc.

El método para limpiar o tratar un material contaminado puede incluir la oxidación química o biorremediación asistida, o ambas, de al menos un contaminante en el material contaminado en presencia de partículas de peróxido de calcio descritas anteriormente, para eliminar al menos una porción de tal contaminante del material.

30 La expresión "biorremediación asistida" pretende significar potenciar el crecimiento de microorganismos aerobios al suministrarles oxígeno, permitiéndoles de ese modo que se multipliquen de forma más rápida, conduciendo a una mayor velocidad de degradación del contaminante o contaminantes.

35 El método para la oxidación química y/o biorremediación asistida del material contaminado comprende generalmente poner en contacto el material contaminado con al menos las partículas de peróxido de calcio descritas anteriormente.

La puesta en contacto se puede lograr de cualquier manera, por ejemplo introduciendo de cualquier manera conocida en la técnica las partículas sólidas o la suspensión (partículas suspendidas en un líquido) en o sobre el material contaminado a tratar.

40 El peróxido de hidrógeno CaO₂ se añade preferiblemente como una suspensión. Las concentraciones preferidas para las partículas de peróxido de CaO₂ están, por ejemplo, entre alrededor de 20% en peso y alrededor de 35% en peso. La suspensión podría ser más diluida (menos de 20% en peso de partículas) si el material contaminado sólido a tratar es muy poroso.

Como alternativa, el compuesto de peróxido se puede añadir como partículas sólidas. Se podrían usar en una aplicación de descontaminación de la tierra como un sólido mezclado con la tierra.

45 La reacción de oxidación química transcurriría como resultado de la liberación lenta de H₂O₂ a partir de las partículas de peróxido de calcio descritas anteriormente. El peróxido de calcio también puede generar oxígeno para la biorremediación asistida a largo plazo.

Con respecto al tratamiento, la cantidad del compuesto de peróxido aplicada al material contaminado a tratar no está limitada, y puede oscilar, por ejemplo, desde una relación de 0,0001 a 10.000 (de las partículas de peróxido de

calcio descritas anteriormente en libras (lbs)/pies cúbicos de material a tratar). Un intervalo generalmente útil para tal relación es de 0,01 a 1,5, por ejemplo de 0,2 a 1. Un intervalo preferido de dosificación es hasta 2.000 mg/l.

5 El método de uso incluye además el uso de al menos un quelato de metal, especialmente quelato de metal de transición, tal como un quelato de Fe, ya sea como tal, o en forma de la sal metálica (por ejemplo, sal ferrosa o férrica) y un ligando separado (todos los cuales se denominan aquí en lo sucesivo como "quelato de metal"). El quelato de metal se puede añadir junto con las partículas o suspensión de peróxido de CaO_2 , o se pueden realizar inyecciones o adiciones separadas al material a tratar, con lo que las partículas o suspensión de peróxido de CaO_2 o de suspensión se añaden antes, durante, o después del quelato de metal.

10 Como alternativa, el agente quelante se puede añadir al metal a tratar (por ejemplo, tierra) a fin de quelar con metales tales como Fe en el suelo. También se puede añadir un amortiguador en las partículas o suspensión de peróxido, o con el quelato de metal, para ajustar el pH, preferiblemente a 7-9. Los metales de transición preferidos distintos de Fe incluyen Mn y Cu, y son en particular aquellos capaces de generar radicales de OH a partir de H_2O_2 .

15 La cantidad relativa de las partículas de peróxido de calcio descritas anteriormente y de quelato de metal no está limitada. La relación molar de quelato de metal a peróxido de CaO_2 es generalmente de 0,01 a 10 de quelato de metal/peróxido. Tal relación es preferiblemente menor que 1 y/o mayor que 0,05, o incluso mayor que 0,1, o incluso mayor que 0,2, o incluso mayor que 0,3, etc. Opcionalmente, el método de uso incluye además añadir productos que son considerados nutrientes para los microbios, ya sea separadamente o en combinación con otros productos, a las partículas o suspensión de peróxido. Según sea apropiado, algunos de estos productos opcionales se pueden inyectar o mezclar en su forma seca. Se pueden usar aquí quelatos de metal descritos en los documentos US 20 5.741.427 y US 6.319.328.

Un metal preferido es Fe. Los agentes quelantes (ligantes) preferidos incluyen EDTA, ácido cítrico, ácido nitrilotriacético, tipos de ácidos de EDTA, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético, ácido metilglicinodiacético, fosfonatos, y los agentes quelantes TRILON® de BASF, todos los cuales se incorporan aquí como referencia.

25 La invención se ilustrará ahora mediante los Ejemplos y Contraejemplos a continuación, cuyo objetivo es meramente detallar algunos aspectos específicos de la invención, y no limitar su alcance a ellos.

Las Tablas 1 a 4, más abajo, muestran los resultados del ensayo de combustión mencionado anteriormente UN O.1 aplicado a algunos grados comerciales de peróxidos IXPER®, eventualmente diluidos con otro componente (si y según se indican) en una relación 4:1 de sólido a celulosa, para demostrar su poder oxidante natural.

30 Con la excepción de la muestra IXPER® 70CG (con la G para gránulos), todos los diluyentes se redujeron a polvos finos de menos de $500 \mu\text{m}$ antes de llevar a cabo el ensayo. IXPER® 70CG muestra ausencia de finos/tamaños de partículas por debajo de $500 \mu\text{m}$, y se evaluó según se suministró.

35 En el caso de los procedimientos de amasado de oxidantes sólidos con aditivos mencionados, estos últimos se molieron mecánicamente hasta un intervalo similar de espectro de tamaños de partículas de oxidante sólido, para minimizar el riesgo de segregación durante la manipulación, almacenamiento o transporte. Todos los ingredientes se mezclaron a conciencia con una mezcladora RHONRAD.

Tabla 1

Materia prima de IXPER®	$t_{0.1}$ [s]:	Clasif.
IXPER75C (03.06.10) - p(CaO_2) = 75,9%	10	5.1, I
IXPER60C (03.07.08) - p(CaO_2) = 61,4%	48	5.1, II
IXPER70CG (16.07.2010) - p(CaO_2) = 72,0%	20	5.1, II
IXPER35M (16.07.2010) - p(MgO_2) = 38,7%	178	no 5.1

Referencias de tiempo (KBrO_3)

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

ES 2 753 211 T3

Tabla 2

IXPER 60@C + carbonato de calcio	to.1 [s]:	Clasif.
IXPER60C + CaCO ₃ - p(CaO ₂) = 20,2% - 13.07.2010	81	5.1, III
IXPER60C + CaCO ₃ - p(CaO ₂) = 30,1,% - 13.07.2010	46	5.1, II
IXPER60C + CaCO ₃ - p(CaO ₂) = 40,5,% - 13.07.2010	16	5.1, II

Tabla 3

IXPER75@C + hidróxido de calcio	to.1 [s]:	Clasif.
75C con Ca(OH) ₂ (08.06.2010) - p(CaO ₂) = 20,1%	96	5.1, III
75C con Ca(OH) ₂ (08.06.2010) - p(CaO ₂) = 30,4%	57	5.1, III
75C con Ca(OH) ₂ (08.06.2010) - p(CaO ₂) = 40,4%	22	5.1, II
75C con Ca(OH) ₂ (08.06.2010) - p(CaO ₂) = 50,0%	14	5.1, II

Tabla 4

sustancia de dilución		p(75C) [%]	p(CaO ₂) [%]	to ₁ [s]	Clasif. TDG	p(75C) [%]	p(CaO ₂) [%]	to ₁ [s]	Clasif. TDG	p(75C) [%]	p(CaO ₂) [%]	to ₁ [s]	Clasif. TDG
sustancia:	hidróxido de calcio (*)	24	18	129	NO 5.1								
muestra:	pureza técnica												
proveedor:	desconocido												
sustancia:	polvo de zeolita 13X (*)	40	30	>180	NO 5.1	50	37,5	144	NOT 5.1	55	41,3	86	5.1, PGIII
muestra:	11-00071												
proveedor:	Sud-Chemie												
sustancia:	hidróxido de magnesio (*)	40	29,6	139	NO 5.1	50	37,5	139	NOT 5.1	60	45	69	5.1, PGIII
muestra:	Lot.:STBB4230												
proveedor:	SIGMA -ALDRICH												
sustancia:	carbonato básico de magnesio monohidratado	50	37,5	>180	NO 5.1	60	45	120	NOT 5.1	debido a situación límite, no se llevaron a cabo más ensayos			
muestra:	Lot.:87197MJ												
proveedor:	ALDRICH												
sustancia:	hidróxido de aluminio	50	37,5	>180	NO 5.1	60	45	163	NOT 5.1	70	52,5	64	5.1, PGIII
muestra:	K40978091 020												
proveedor:	MERCK												

(*) sustancia de dilución no según la invención

Como se puede observar de estas tablas:

- IXPEN@35M no se clasifica como peligroso (Clase 5 – Sustancias Oxidantes/División 5.1), mientras que los grados IXPEN@ 60C, 75C, y 75CG lo son (véase la Tabla 1);
- 5 - CaCO_3 y Ca(OH)_2 , incluso usados en cantidades más bien grandes (realmente, el primer ejemplo de la Tabla 2 corresponde a aproximadamente 65% en peso de CaCO_3 , y el primer ejemplo de la Tabla 3 corresponde a 75% en peso de Ca(OH)_2 , no son tan eficientes como diluyentes según la invención, mientras que Mg(OH)_2 parece ser eficiente en una cantidad de 74% (véanse las Tablas 2, 3, y 4);
- 10 - el carbonato básico magnésico monohidratado (magnesita) y el hidróxido de aluminio ya son diluyentes eficaces a 40% en peso (para 60% en peso de IXPEN@ 75C, que corresponde a 45% en peso de CaO_2), mientras que es necesario que estén presentes polvo de zeolita 13X e hidróxido de magnesio en una cantidad de al menos 50% en peso (véase la Tabla 4).

15 Para todos los diluyentes evaluados en la Tabla 4, se realizó un análisis TG entre la temperatura ambiente y 900°C como máximo, a fin de detectar las temperaturas a las que liberan gases (principalmente vapor de agua o dióxido de carbono debido a descomposición térmica). Los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Las condiciones de este ensayo TG fueron las siguientes: crisol de alúmina de 70 µl con tapa; muestra de ~30 mg; aire seco; caudal de aire a través del horno: 20 ml/min.; velocidad de calentamiento: 3 a 5 K/min.; intervalo de temperatura: 25°C hasta 900°C max.

Tabla 5

Diluyente	Fórmula de descomposición	Intervalo de temp. de liberación de agua / gas [°C]
Polvo de zeolita 13X (*)	$\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2,5 \text{ SiO}_2 \times n \text{ H}_2\text{O}$	20 - 400
Ca(OH)_2 (*)	$\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	350 - 500
Al(OH)_3	$2\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	200 - 650
Mg(OH)_2 (*)	$\text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	200 - 650
Magnesita (MgCO_3 alcalino)	$\text{Mg(OH)}_2 \times \text{Mg(CO}_3) \times 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MgO} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	150 - 600
IXPEN75C	$\text{CaO}_2 \rightarrow \text{CaO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	250 - 350
	$\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	350 - 450
	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	550 - 750
(*) diluyente no según la invención		

20 Esta tabla 5 muestra que Ca(OH)_2 , que es un mal diluyente, tiene un comienzo de descomposición por encima de 350°C (mientras que CaO_2 libera oxígeno aproximadamente entre 250 y 350°C), mientras que los otros diluyentes de la Tabla 4, que son buenos diluyentes, tienen un solapamiento entre su intervalo de temperatura de descomposición y el de CaO_2 .

25 Se realizaron ensayos adicionales tanto amasando (I) como introduciendo durante su fabricación, y antes de su secado (II), bicarbonato de sodio, magnesita, hidróxido de aluminio y epsomita (mineral hidratado de sulfato de magnesio con fórmula $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en CaO_2 .

El amasado (I) se llevó a cabo como se describió anteriormente. En cuanto a la introducción durante la fabricación de CaO_2 , se simuló de hecho como sigue:

30 Normalmente, como se describe anteriormente, CaO_2 se fabrica añadiendo peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a cal apagada (suspensión de Ca(OH)_2 en agua) para formar cristales de CaO_2 en suspensión en agua, que entonces se secan. Aquí, se usó una suspensión de IXPEN@ 75C en agua, a la que se añadieron los diluyentes mencionados anteriormente, y finalmente las mezclas se secaron en una secadora por pulverización a una temperatura media de 110°C.

Los resultados se muestran en las Tablas 6 a continuación, a partir de las cuales parece que la magnesita y el hidróxido de aluminio conducen a productos con un comportamiento comparable cuando se añaden durante la fabricación de CaO₂ como cuando se amasan con él, y por lo tanto son adecuados para la introducción tras la reacción y antes del secado, mientras que el bicarbonato de sodio y la epsomita no lo son.

5

Tabla 6

Relación 75C:Diluyente	40:60	50:50	60:40	70:30
MEZCLA	30C	38C	45C	53C
BICAR (*)	NO 5.1	NO 5.1	5.1 III	n.d.
Magnesita	NO 5.1	NO 5.1	5.1 III	n.d.
Al(OH) ₃	NO 5.1	NO 5.1	NO 5.1	5.1, III
Epsomita (*)	NO 5.1	NO 5.1	5.1, III	n.d.

Relación 75C:Diluyente	40:60	50:50	60:40
SECADORA POR PULVERIZACIÓN (FEX)	30C	37C	45C
BICAR (*)	Descomposición (desprendimiento instantáneo de gas en la suspensión)		
Magnesita	NO 5.1	NO 5.1	5.1 III
Al(OH) ₃	NO 5.1	NO 5.1	5.1 III
Epsomita (*)	5.1, III	n.d.	n.d.

(*) diluyente no según la invención

Finalmente, para comprobar la estabilidad de la suspensión de CaO₂ con el diluyente, se llevaron a cabo ensayos adicionales usando IXPER puro y mezclas de IXPER:aditivo con una relación de 1:1 como sigue:

10

- a) referencia de IXPER: IXPER75C a 75% de CaO₂ en masa
- b) mezcla de magnesita con IXPER: p(CaO₂) ~ 40% de CaO₂ en masa
- c) mezcla de Al(OH)₃ con IXPER: p(CaO₂) ~39% de CaO₂ en masa.

Los resultados en la Tabla 7 muestran que Al(OH)₃ parece conducir a una dispersión más estable que la magnesita.

Tabla 7

Tiempo restante [h]	CaO ₂ [%] IXPER Ref. Suspensión	CaO ₂ [%] IXPER Magnesita Suspensión	CaO ₂ [%] IXPER Al(OH) ₃ Suspensión
0	75	40	39
4	75	21	38
6	73	20	37

15

También se realizaron mezclas en las mismas condiciones como se explicó anteriormente, pero usando APS (persulfato de amonio) en lugar de CaO₂. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8

Muestra / Mezcla	ratio mix	to.1[s]	Resultado
APS pur	100:0	11	5.1, I
APS pur + Al(OH) ₃	60:40	18	5.1, II
APS pur + Al(OH) ₃	50:50	40	5.1, II
APS pur + Al(OH) ₃	40:60	81	5.1, III
APS pur + Al(OH) ₃	30:70	>180	NO 5.1
APS pur + carbonato básico de magnesio monohidratado	60:40	73	5.1, III
APS pur + carbonato básico de magnesio monohidratado	50:50	>180	NO 5.1
APS pur + hidróxido de magnesio	70:30	41	5.1, II
APS pur + hidróxido de magnesio	50:50	100	5.1, III
APS pur + hidróxido de magnesio	40:60	>180	NO 5.1
APS pur + hidróxido de magnesio	30:70	>180	NO 5.1
APS pur + bicarbonato de sodio	40:60	>180	NO 5.1
APS pur + bicarbonato de sodio	50:50	>180	NO 5.1
APS pur + bicarbonato de sodio	60:40	160	NO 5.1

Como se puede observar de la Tabla 8, el bicarbonato de sodio es especialmente eficiente haciendo al APS no oxidante.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar partículas que contienen un oxidante fuerte, clasificado como PG I según el método de ensayo estándar del UN Manual on Tests and Criteria, 5ª Edición revisada, subsección 34.4.1, y al menos algún otro constituyente, siendo la cantidad y naturaleza del constituyente o constituyentes distintos del oxidante fuerte en las partículas tales que las partículas se clasifican como no oxidantes según el método de ensayo estándar del UN Manual on Tests and Criteria, 5ª Edición revisada, subsección 34.4.1, en el que el oxidante fuerte es CaO₂, en el que el al menos algún otro constituyente se introduce en las partículas de CaO₂ durante su fabricación, en el que el CaO₂ se fabrica añadiendo peróxido de hidrógeno (H₂O₂) a cal apagada (suspensión de Ca(OH)₂ en agua) para formar cristales de CaO₂, cristales los cuales se secan entonces, en el que el otro u otros constituyentes se introducen en la cal apagada antes de la reacción con el H₂O₂, o después de dicha reacción, y justo antes de secar los cristales, y en el que el al menos algún otro constituyente es magnesita o hidróxido de aluminio.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos algún otro constituyente es hidróxido de aluminio.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que las partículas tienen un contenido de oxígeno disponible (AvOx) entre 6,0 y 9,0% en peso.