

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 437**

51 Int. Cl.:

A01N 25/12	(2006.01)
A01P 1/00	(2006.01)
A01N 59/00	(2006.01)
A01N 25/04	(2006.01)
B01J 6/00	(2006.01)
B82B 3/00	(2006.01)
B82Y 40/00	(2011.01)
A01N 59/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2014 E 19161890 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2024 EP 3530117**

54 Título: **Productos de óxido formados a partir de polvo de carbonato calcinado para su uso como productos biocidas, desintoxicantes químicos y soportes de catalizadores**

30 Prioridad:

02.01.2014 AU 2014900006

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

20.02.2025

73 Titular/es:

**CALIX LTD (100.00%)
Level 19 Bridge Street
Pymble, NSW 2073, AU**

72 Inventor/es:

SCEATS, MARK

74 Agente/Representante:

ESPIELL GÓMEZ, Ignacio

ES 2 998 437 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**Productos de óxido formados a partir de polvo de carbonato calcinado para su uso como productos biocidas, desintoxicantes químicos y soportes de catalizadores**

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere en sentido amplio a un proceso y un aparato para la fabricación de materiales bioactivos a partir de polvos calcinados obtenidos a partir de la calcinación instantánea de materiales, donde la bioactividad es aplicada a un amplio espectro de virus, bacterias, hongos y como un biocida o probiótico en dependencia del objetivo.

10

ANTECEDENTES

Ha habido un extenso desarrollo de nanomateriales con propiedades biocidas y probióticas, y en particular, de nano-magnesio MgO y nano-óxido de zinc ZnO. Un ejemplo de un biocida es "Antibacterial characteristics of magnesium oxide powder", J. Sawei y otros. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 16, Issue 2, pp 187-194 (2000)) y T. Yin y Y. He, "Antibacterial activities of magnesium oxide nanoparticles against foodborne pathogens" J. Nanopart. Res. 13, 6877-6885.

15

En el estudio de Sawai y otros, el objetivo fue fabricar MgO de gran área superficial con tamaños de partículas por debajo de aproximadamente 50 nm. En ensayos de estos materiales, las partículas de MgO reaccionan rápidamente con agua para formar nano-hidróxido de magnesio Mg(OH)₂. Las referencias de la técnica anterior a nano-MgO son atribuidas en la presente descripción a nano-Mg(OH)₂. Estos nanomateriales hidratados exhiben una respuesta de bioactividad de amplio espectro a los virus, bacterias y hongos. El polvo y el nanopolvo hidratado presentan la capacidad de desactivar materiales tóxicos tales como los agentes de guerra química.

20

En un artículo publicado por T. Yin y Y. Lu, se demostró que las partículas de nano-MgO tenían una fuerte actividad biocida contra dos patógenos transmitidos por los alimentos, específicamente, *Escherichia Coli* y *Salmonella*. Este trabajo es importante porque no se cree que el nano-MgO/Mg(OH)₂ sea tóxico para los seres humanos o los animales, y tiene un impacto positivo en las plantas a través del suministro de magnesio como fertilizante. Por ejemplo, se observaron siete reducciones logarítmicas en *E. Coli* a una tasa de dosificación de 8 g/litro de sólidos, y las dosificaciones de 1 g/litro suprimieron el crecimiento, y que 3 g/litro matarían todas las células dentro de 24 horas. Mientras que el Mg(OH)₂ es relativamente insoluble, se disuelve rápidamente en entornos de pH bajo, especialmente en el pH de los sistemas digestivos. Esto sería cierto para el nano-MgO/Mg(OH)₂ porque la velocidad de disolución es más rápida cuanto mayor sea el área superficial.

25

La patente US Núm. 6,827,766 B2 reivindica un producto de descontaminación que comprende nanopartículas que incluyen MgO y Mg(OH)₂, biocidas selectivos y un portador líquido, que incluye el agua. Las propiedades biocidas son potenciadas significativamente por la presencia de las nanopartículas. Los procesos de descontaminación incluyen un pulverizador líquido, niebla, pasta de aerosol, gel, toallita húmeda, vapor o espuma. Mientras que las reivindicaciones son limitadas al requisito de añadir un biocida existente como un adyuvante al producto, los ejemplos descritos enseñan que las nanopartículas, en los portadores líquidos, tenían una actividad biocida efectiva a largo plazo sin el adyuvante. Específicamente, su ejemplo 3 muestra que la emulsión de agua/aceite 5/1 con 2 % de sólidos de nano-MgO, CaO y ZnO tenía tales propiedades, notablemente sin la necesidad de un biocida.

40

45

El impacto del tamaño de la partícula parecería ser importante. La patente US Núm. 2,576,731A (Thomson) describe el uso de la suspensión de hidróxido de magnesio, fabricada a partir de un óxido de magnesio estándar, como base para un pulverizador foliar como portador de biocidas activos tanto para insectos como para hongos donde los beneficios están asociados con la capacidad de las partículas alcalinas para absorber biocidas activos para volverlos insolubles, y la fuerte adherencia de las partículas en las hojas de las plantas de manera que el biocida puede actuar durante muchos lavados de la hoja. Esa patente describe el papel del hidróxido de magnesio como que no tiene actividad insecticida o germicida. En el contexto de esta invención, la enseñanza importante de esa patente es la adherencia del hidróxido de magnesio.

50

55

Esta visión fue respaldada por un artículo publicado por Motoike y otros "Antiviral activities of heated dolomite powder" Biocontrol Sci.13(4):131-8 2008 en el cual se muestra que la dolomita procesada exhibe actividad antiviral. La patente US20090041818 A1 reivindica un agente antiviral el cual es una mezcla de un óxido y un hidróxido, en el que se enseña que los iones de hidróxido se producen por la reacción del óxido con un hidróxido. Se reivindica que muchos materiales pueden proporcionar el hidróxido, entre los cuales está el Mg(OH)₂, y el óxido es preferiblemente MgO. La descripción notable de esta técnica anterior es que la actividad biocida de tales suspensiones convencionales es principalmente transitoria y, por tanto, una suspensión de hidróxido de magnesio fabricada o de dolomita calcinada hidratada, no tiene un efecto biocida significativo a largo plazo. Sin limitarse por la teoría, este trabajo sugiere que las especies químicas activas en tal suspensión de hidróxido están presentes de forma natural, pero su concentración es demasiado baja para tener un impacto sostenido sobre los microbios. La presente invención puede buscar superar esta limitación.

60

65

La perspectiva de cómo el nano-Mg(OH)₂ tiene una bioactividad significativa en comparación con los materiales estándar es obtenida en dos niveles.

70

En primer lugar, a nivel biológico, la teoría más plausible de porqué el crecimiento fúngico patológico es suprimido por procesos químicos es la presencia de Especies de Oxígeno Reactivas (ROS). Las ROS tienen un elevado potencial redox e incluyen el ion superóxido O_2^{2-} , el cual se conoce que genera radicales hidroxilos OH, aniones perhidroxilo HO_2^- y peróxido de hidrógeno H_2O_2 por hidrólisis con agua. Existen un equilibrio entre estas especies en el agua que se regula en gran medida por el pH, y en el pH cerca de un grano de nano- $Mg(OH)_2$, alrededor de 10,4, domina el anión perhidroxilo. Las plantas pueden aumentar la producción de ROS como defensa contra el ataque microbiano patógeno, con las ROS atacando las paredes celulares primitivas de los hongos y las bacterias patógenas. En respuesta, el hongo puede producir especies químicas que reaccionan y neutralizan las ROS, y las ROS atacan y destruyen las paredes celulares de los microbios patógenos. El mismo modelo para la actividad es verdadero para las bacterias patógenas, en particular las bacterias anaerobias gramnegativas. La simbiosis de ROS es asociada con la relación entre las ROS de la planta y las bacterias beneficiosas grampositivas, las cuales son esenciales para un entorno saludable para el crecimiento. Las bacterias grampositivas son generalmente beneficiosas y aerobias, y las ROS aumentan el nivel de oxígeno en el entorno. Por ejemplo, como se ha mostrado en el caso del hongo del tizón del arroz: Kun Huang, Kirk J. Czymmek, Jeffrey L. Caplan, James A. Sweigard y Nicole M. Donofrio (2011).

En segundo lugar, a nivel atómico, es evidente que la actividad biológica a largo plazo la suspensión de nano- $Mg(OH)_2$ es asociada con su capacidad de producir y estabilizar las ROS. En términos generales, los pequeños granos de cristal tienen, por definición, una elevada proporción de sus superficies cristalinas las cuales están formadas en las superficies de elevada energía, y es bien sabido que tales superficies son la fuente de oxidantes energéticos, tales como las especies de ROS. En el caso de $Mg(OH)_2$, técnicas tales como la Resonancia Paramagnética Electrónica han detectado todas las especies radicales descritas anteriormente en cristales normales, aunque a bajas concentraciones. Los radicales de ROS en solución pueden recombinarse, y el impacto de la bioactividad de los ROS se degradaría por recombinación radial. En presencia de $Mg(OH)_2$, la velocidad de disipación de ROS puede ser sustancialmente reducida, si no suprimirse mediante la generación de peróxido de magnesio MgO_2 . El peróxido de magnesio es un material cristalino estable y generalmente se forma en una mezcla con peróxido de hidrógeno H_2O_2 , agua y exceso de MgO . Es estable en esta forma a temperatura ambiente (I. I. Vol'nov, y E. I. Latysheva, "Thermal stability of magnesium peroxide" *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, Núm. 1, pp. 13-18, enero, 1970). Por lo tanto, el nano- $Mg(OH)_2$ no solo pueden formar ROS en los límites de grano, sino que además las especies de ROS pueden ser estabilizadas en las superficies del grano. Las especies de ROS son almacenadas en las superficies de los nanogranos y se liberarían por el cambio en los equilibrios asociados con el ataque de patógenos y la disolución general del nano- $Mg(OH)_2$ para suministrar magnesio a la planta como un fertilizante.

En resumen, un modelo razonable para la bioactividad de nano- $Mg(OH)_2$ es que cada partícula es un grano cristalino a escala nanométrica que posee una elevada concentración de ROS la cual es estabilizada en las superficies energéticas del grano, y la bioactividad surge de la potenciación de los propios sistemas de defensa naturales de la planta que forman ROS para proporcionar el entorno aeróbico que suprime los microbios patógenos. Este efecto es potenciado por el pH del $Mg(OH)_2$, a 10,4 el cual puede neutralizar los ácidos extrudidos por los patógenos; la carga de partículas positivas netas de la hidrólisis la cual atrae las partículas a superficies cargadas negativamente de ciertos microbios y células; y la adherencia de las partículas a las superficies de los microbios y células de las plantas. Por el contrario, el $Mg(OH)_2$ normal con tamaños de grano de 0,1 a 100 micras generalmente tienen superficies las cuales están dominadas por la superficie 001 estable, y la concentración de ROS sería pequeña.

Los mismos mecanismos que se han atribuido anteriormente a nano- $Mg(OH)_2$ pueden aplicarse a otros materiales bioactivos basados en óxidos metálicos, tales como nano-ZnO y AgO. Sus nanogranos también soportarán una gama de especies de ROS que dependen de los defectos específicos en los límites de grano respectivos. Por ejemplo, es sabido que el nano-ZnO produce radicales peroxilo e hidroxilo.

El mecanismo para la bioactividad de las partículas de nanograno es sustancialmente diferente de la mayoría de los otros fungicidas y bactericidas, los cuales usan compuestos tóxicos para dirigirse a los microbios patógenos. En primer lugar, el mecanismo de ROS radica en la diferenciación central entre los microbios aerobios y anaerobios, y la evolución genética para limitar el impacto de la bioactividad es poco probable. En segundo lugar, el mecanismo es una potenciación de los procesos naturales por los cuales las plantas se defienden contra el ataque patógeno. No se involucran nuevas especies químicas, y los productos de la descomposición son nutrientes esenciales o micronutrientes, y en el caso del magnesio, es un nutriente esencial para la producción de clorofila. Las plantas absorben magnesio a través de los estomas de las hojas, y los concursos aerobios/anaerobios entre hongos, microbios grampositivos y gramnegativos y las células vegetales tienen lugar tanto dentro del suelo como en las hojas, por ejemplo, como se ha descrito por Susan S. Hirano y Christen D. Upper, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 64, 3624-653 (2000).

Un probiótico ha sido en el procedimiento de la Oficina de Patentes y Marcas Registradas de Estados Unidos, Junta de Apelaciones y Juicios de Marcas Registradas, Serie 77758863, (2013) un nombre genérico para un fertilizante que usa bacterias amigables en el suelo que produce medios de ecología microbiana para devolver las relaciones simbióticas al suelo. En esta solicitud, la definición es extendida para incluir las relaciones simbióticas en las hojas de la planta, y la simbiosis es asociada específicamente con la relación entre la planta y las bacterias beneficiosas grampositivas, las cuales son esenciales para un entorno saludable para el crecimiento. De hecho, cuando el nano- $Mg(OH)_2$ es aplicado sobre las hojas como un pulverizador foliar, el impacto de la absorción de magnesio como un impacto de fertilizante es notable tanto a través del color a partir del aumento de la clorofila, como del aumento del grosor de la hoja. Por tanto, a nivel técnico, las propiedades del nano- $Mg(OH)_2$ satisface los requisitos de ser un

corrector de suelo o plantas probiótico.

Los medios de producción de los nanomateriales usan síntesis química, y los materiales son costosos de producir. Además, el manejo de polvos muy finos es difícil porque estos polvos tienen una tendencia a flotar fácilmente en el aire. Más importantemente, los nanomateriales son muy difíciles de filtrar del aire mediante el uso de filtros de aire convencionales. Por lo tanto, el proceso de producción de estos materiales requiere equipos de manipulación costosos para evitar la pérdida de los materiales y para cumplir con las regulaciones de seguridad, salud y medio ambiente. Estos costos son tales que los nanomateriales no han tenido un impacto sustancial en los mercados de biocidas. Igualmente importante, existen preocupaciones sobre las nanopartículas que surgen de su capacidad para absorberse a través de la piel, e inhalarse en los pulmones, debido a su pequeño tamaño.

Existe la necesidad de un producto que tenga la misma actividad biológica intrínseca conveniente de los nanomateriales mediante el uso de un proceso que pueda producir volúmenes significativos de producto, pero también evitando los problemas de manipulación de los nanomateriales y su potencial de absorción e inhalación.

La patente WO 2007/045050A1 describe un compuesto de material que comprende MgO-CaCO₃ como una solución sólida de MgO y CaCO₃, y un método para fabricar el mismo. Además, describe los usos del compuesto de material como componente cementoso de un cemento, un fertilizante y un sorbente.

La patente WO 2008/064417 A1 describe un material de recubrimiento, un material compuesto y una pintura antiensuciamiento. El material de recubrimiento comprende una matriz polimérica y partículas incrustadas de dolomita cáustica parcialmente calcinada o magnesita cáustica.

La patente US 5 906 804 A describe una invención relacionada con las suspensiones de hidróxido de magnesio y se refiere particularmente a suspensiones de hidróxido de magnesio estables, bombeables y de alto contenido de sólidos y procesos para la producción de tales suspensiones de hidróxido de magnesio.

RESUMEN

PROBLEMAS A RESOLVER

Un problema a resolver puede incluir la producción de materiales que tienen una elevada concentración de especies bioactivas como las nanopartículas, pero que no tienen las características indeseables de las nanopartículas que surgen de su pequeño tamaño. Puede ser un objetivo de la presente invención superar esta desventaja de la técnica anterior.

Un posible medio para resolver el problema es, como una primera etapa, producir un compuesto de nanograno poroso en el cual las partículas en el polvo están compuestas de material de nanogranos cristalinos, donde el tamaño del grano de un nanograno está en la escala nanométrica para generar las especies activas responsables de la actividad biológica.

El polvo puede ser usado directamente, o se puede hidratar en agua para formar un concentrado de suspensión que se puede diluir en agua y pulverizar para proporcionar protección contra la actividad microbiana.

El material sobre el cual se aplica el polvo o el pulverizador puede ser un cultivo agrícola o de acuicultura, o un producto tal como semillas, verduras, carne o pescado, o un producto alimenticio procesado; o puede ser una superficie que se va a descontaminada. Puede ser aplicado como un remediador del suelo o de la planta.

Se requiere que las partículas sean suficientemente porosas, de modo que, en contacto con los microbios, las especies de ROS son puestos fácilmente disponibles en la superficie de la partícula por difusión, y/o por disolución de la partícula cuando es aplicada al producto como un medio de liberación controlada para producir un impacto biológico sostenido.

El tamaño de partícula es preferiblemente de tal manera que los polvos no sean transpirables y no puedan difundirse a través de la piel. Tales partículas están en la escala de 10-100 micras, y son fácilmente manejables y procesables por los usuarios.

La unión de las partículas es de tal manera que son mecánicamente estables y no se degradan fácilmente en nanopartículas que pueden ser respiradas o absorbidas a través de la piel. Las partículas no son agregados de unión débil de partículas de nanogranos individuales.

Las partículas deben ser suficientemente porosas para que las especies de ROS formadas y estabilizadas en las superficies de los granos puedan difundirse a, y afectar a, los microbios tales como los virus, las bacterias y los hongos en forma de polvo o hidratado. El nanocompuesto no es intencionalmente una agregación de nanopartículas, sino que es un material en el cual los granos constituyentes están fuertemente unidas entre sí, para resistir la desagregación mecánica. Puede ser conveniente una porosidad de aproximadamente 0,5 para las partículas en el polvo.

Es ventajoso que el material sea un óxido, de tal manera que las especies con defectos formadas tengan un elevado poder de oxidación medido por su potencial redox; y es conveniente que el material tenga un pH básico de tal

ES 2 998 437 T3

manera que se degrade gradualmente en el medio ácido en el cual prosperan los microbios, de manera que las superficies frescas son continuamente expuestas de manera que se mantenga la respuesta bioactiva durante un largo período de tiempo hasta que las partículas sean disueltas.

5 Puede ser ventajoso que el material a partir del cual se produce el nanocompuesto mediante el proceso descrito sea un mineral.

10 Puede ser ventajoso que las superficies del material nanocompuesto como un polvo o un material hidratado, se adhieran tanto a los microbios como a las paredes celulares para iniciar la actividad deseada para proteger el material, y para minimizar la pérdida de material por la aplicación de agua.

15 También puede ser ventajoso que el nanomaterial compuesto hidratado no sea tóxico para los seres humanos cuando y si es consumido en pequeñas cantidades, de modo que no se requiera retirar el material del producto antes del consumo. Cuando se aplica a las plantas, es aún más preferible que el nanocompuesto se degrade en un fertilizante y se absorba por la planta como un nutriente.

MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

20 Un primer aspecto de la presente invención puede incluir un proceso de manera que el proceso utilice las siguientes etapas para fabricar el material bioactivo:

25 a) Preparar un material precursor el cual es un polvo de compuesto inorgánico que contiene uno o más constituyentes volátiles tales como CO_2 , en forma de carbonatos metálicos, H_2O en forma de hidróxidos metálicos, bicarbonatos y NH_3 , en forma de aminas o ligandos orgánicos tales como acetatos u oxilatos, de tal manera que, cuando se calientan, estos constituyentes son eliminados para dar un polvo de óxido que tiene una elevada porosidad, preferiblemente en el intervalo de 0,5 o más. El polvo formado por calentamiento es un óxido metálico, el cual generalmente tendrá una actividad biológica conocida como un nanomaterial convencional, tal como óxido de magnesio u óxido de zinc. La medida estándar de la volatilidad del precursor es la pérdida por ignición cuando es calentado a una temperatura de menos de 1000°C . La pérdida por ignición debe ser preferiblemente de aproximadamente el 50 % de la masa del precursor. Existen una amplia variedad de técnicas de producción para fabricar dichos compuestos precursoras inorgánicos, en los cuales el polvo es preparado como un material cristalino, a menudo precipitado a partir de una solución acuosa, y que se tritura hasta el tamaño de partícula deseado de 10-100 micras. Un enfoque alternativo que es triturado precursores minerales, tales como carbonatos, hidróxidos o hidroxicarbonatos de metales. Como ejemplo, los precursores minerales de óxido de magnesio incluyen la magnesita (MgCO_3), brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), hidromagnesita $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y nesquehonita ($\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), entre otros. Los compuestos incluyen citrato de magnesio $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, y oxalato de magnesio $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)$. Todos estos compuestos se descomponen al calentarse para formar MgO . Los compuestos de metales mixtos pueden ser producidos o encontrados como minerales, a menudo como sales dobles, tal como la dolomita.

40 b) Calcinar el precursor para producir un nanopolvo de óxido compuesto poroso. La necesidad del proceso de calcinación instantáneo es vaporizar rápidamente los constituyentes volátiles para producir partículas con las propiedades: -

45 (i) Una distribución del tamaño de partícula en el intervalo de 10-100 micras, tal como es medido, por ejemplo, por la dispersión de luz mediante el uso de la mezcla de cizallamiento para garantizar que las partículas no sean agregados débiles unidos de nanopartículas convencionales;

50 (ii) Una elevada porosidad (de los espacios dejados por los constituyentes volátiles);

(iii) Una estructura nanocristalina en la cual la longitud característica de los granos está en la escala nanométrica, preferentemente 20 nm o menos, medida mediante el ensanchamiento de las bandas de difracción de rayos X;

(iv) Un área superficial en los alrededores de $150 \text{ m}^2/\text{gm}$ o más, tal como se mide, por ejemplo, mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

55 El área superficial y la porosidad pueden ser determinadas mediante técnicas tales como el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y mediante la dispersión de rayos X en ángulo pequeño (SAXS). Una condición importante del proceso de calcinación para producir estas propiedades es que ocurre a una temperatura baja con un tiempo de residencia suficientemente pequeño de manera que las partículas no se sinterizan durante la producción, ya que tal sinterización conduce rápidamente a una pérdida de las propiedades deseables. Las partículas pueden decrepitar durante este proceso de producción, y tal decrepitación es tolerable y puede ser controlada mediante el diseño del proceso de calcinación y la selección del precursor.

60 Un ejemplo de un proceso de producción continuo incluye el calcinador descrito por Sceats y Horley en la publicación de la solicitud de patente PCT Núm. WO2007045048 en la cual el proceso ocurre en un proceso de calentamiento indirecto a contracorriente, y la reacción se completa en varios segundos mediante el uso de una temperatura suficientemente alta. Otro ejemplo es un proceso de producción por lotes en el que la calcinación tiene lugar a una baja temperatura al vacío durante un largo período de tiempo.

70 (c) Hidratar el polvo para producir una suspensión de hidróxido estable con una alta fracción de sólidos, preferiblemente en el intervalo de 50-60 %. La propiedad conveniente de la suspensión es que no se asienta

ES 2 998 437 T3

rápidamente, exhibe una sinéresis mínima y tiene una baja viscosidad para la dosificación en un sistema de pulverización para muchas aplicaciones. El proceso de hidratación es uno de los cuales que el producto hidratado es también un material nanocompuesto. Tales propiedades pueden ser medidas al secar la suspensión y medir las mismas propiedades como se consideraron anteriormente para el polvo calcinado. El objetivo del proceso de hidratación puede ser cumplir asegurando que la hidratación ocurra dentro de la partícula de manera que los nanocristales formen el hidróxido directamente, en lugar del proceso tradicional donde el hidróxido es el precipitado de la solución como cristales. La composición de la suspensión para lograr este proceso puede requerir el uso de cosolventes, temperatura y presión, para evitar el mecanismo de la precipitación. El objetivo es garantizar que el material hidratado contenga los defectos superficiales de alta energía los cuales son responsables de la bioactividad. Tales defectos ocurren en los límites de los granos hidratados, y la hidratación confinada asegura que la concentración de los defectos superficiales sea maximizada. Un ejemplo del proceso de hidratación es el que han descrito Sceats y Vincent, por ejemplo, en la patente AU 2013904096.

Esta presente descripción también puede proporcionar un material de polvo o suspensión de óxido de magnesio que presenta una actividad biocida de larga duración, y el proceso y aparato para la producción de tales suspensiones biocidas. En una forma, la descripción proporciona una suspensión o polvo biocida intrínseco que comprende partículas en el intervalo de 0,5-100 micras que se han procesado para ser un agregado unido de nanohidróxido cristalino o cristallitos de óxido. Cuando se suspenden en agua, se usan aditivos para estabilizar la suspensión para dar lugar a una larga vida útil y a una baja resistencia a la dilución por cizallamiento. Los cristallitos se caracterizan por una alta fracción de defectos derivados de superóxidos que se forman en el proceso de producción. El precursor mineral es preferiblemente el mineral magnesita o dolomita.

En otra forma o aspecto de la presente invención, la respuesta del biocida es potenciada mediante la adición de toxinas adyuvantes que incluyen peróxido de hidrógeno, ozono o biocidas moleculares tradicionales o nanopartículas las cuales preferiblemente se absorben en las partículas y potencian las propiedades biocidas intrínsecas.

En otra forma, el polvo puede ser extendido para proporcionar un insecticida a través de su efecto de deshidratación, y el polvo continúa proporcionando una respuesta biocida después de la hidratación. Los beneficios del biocida son específicos para la aplicación prevista, donde la respuesta a uno o ambos defectos derivados de la deshidratación y el superóxido puede desempeñar un papel tal como un insecticida, un fungicida, un bactericida o un viricida. Por ejemplo, en el almacenamiento y el envío de granos, es preferible mantener una atmósfera de vapor de agua baja, de modo que sería conveniente un polvo de biocida no tóxico el cual logre la acción biocida a través de la deshidratación. En otras aplicaciones, tal como un aditivo para alimentos procesados que tiene un alto contenido de agua, la aplicación de un producto de suspensión sería generalmente deseable.

En otra forma, el polvo puede ser usado en aplicaciones industriales para las cuales un material compuesto de nanograno puede tener propiedades ventajosas, tales como para sustratos catalizadores y similares.

El producto en polvo o suspensión tiene preferiblemente una vida útil de varios meses, y puede ser usado como materia prima para la producción de (a) un pulverizador foliar para aplicación agrícola, o (b) un aditivo para alimentos tal como un biocida intrínseco no tóxico, o (c) como un aditivo para un sustrato de fibra o polímero para fabricar una gasa o una toallita húmeda, o (d) secado para producir un polvo o una forma granular, o (e) mezclado con aceites para formar una emulsión, o (f) aireado para producir una espuma o niebla, o (g) sustratos catalizadores.

La invención se refiere a un proceso para producir un polvo biocida o un polvo químico desintoxicante o un soporte de catalizador a partir de un compuesto de carbonato, que incluye las etapas de: triturar el mineral para producir un polvo con una distribución de tamaño de partícula amplia en el intervalo de aproximadamente 1-100 micras, con un tamaño medio de partícula de, opcionalmente, aproximadamente 10-20 micras, preferiblemente de aproximadamente 10 micras; calentar el polvo en un calcinador instantáneo a contracorriente calentado externamente para producir óxido con un área superficial alta, elevada porosidad y un alto grado de calcinación; formar una suspensión estable, fácilmente diluible del óxido hidratado con aproximadamente 60 % de sólidos en el producto final después de la hidratación, mediante el proceso de mezclar el polvo con agua, en condiciones en las cuales la temperatura es mantenida en o cerca del punto de ebullición del agua hasta que es completada la hidratación, se aplica la mezcla de cizallamiento, se añade un ácido carboxílico o sal como agente de dilución; inactivar la suspensión por debajo de 60 °C; enfriar la suspensión a temperatura ambiente; y añadir aditivos para potenciar las propiedades biocidas.

El compuesto de carbonato preferido es la magnesita, en cuyo caso el área superficial del óxido es preferiblemente mayor que 150 m²/gm, y aún con mayor preferencia mayor que 190 m²/gm, con un grado de calcinación que es preferiblemente mayor que el 90 %. Preferiblemente, el compuesto de carbonato también puede ser dolomita, en cuyo caso el grado de calcinación se establece para producir semidolima MgO.CaCO₃, con un área superficial preferentemente mayor que 30 m²/gm.

El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que preferiblemente, el compuesto de carbonato también puede ser un Hidrogenocarbonato de Magnesio, que incluye Hidromagnesita o Nesquehonita, en cuyo caso el grado de calcinación se establece para producir óxido de magnesio MgO, con un área superficial preferiblemente mayor que 230 m²/gm. Preferiblemente, el ácido carboxílico también puede ser ácido acético y la sal carboxílica es acetato de magnesio o de calcio. El aditivo preferido puede ser una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. El aditivo preferido también puede ser ozono, el cual es inyectado en la suspensión.

Además, el aditivo preferido puede ser un biocida molecular o de nanopartículas. Preferiblemente, el aditivo es un dispersante.

- 5 Preferiblemente, la suspensión o el polvo es usado para producir cualquier pulverizador, o mezclado con aceite para formar una emulsión, o procesado en una espuma o niebla.

10 Un aspecto adicional de la presente invención incluye un aparato de reacción que utiliza el proceso de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende: un triturador para minerales de carbonato; un calcinador instantáneo a contracorriente calentado externamente que produce óxidos de gran área superficial a partir del carbonato triturado, un segundo recipiente de reacción que posee una entrada para polvo de carbonato calcinado cáustico y una entrada de agua; un aparato de cizallamiento para cizallar la mezcla de reacción; y una salida de vapor para liberar vapor del recipiente de reacción, de manera que en uso la reacción es controlada al permitir que el calor de hidratación eleve la temperatura de la mezcla de reacción, permitir que el agua se evapore de la mezcla de reacción a medida que avanza la hidratación, y eliminar el vapor a través de la salida de vapor para eliminar el exceso de calor y controlar la temperatura de reacción en el punto de ebullición; un medio para inactivar la suspensión por debajo de 60 °C, preferiblemente mediante la transferencia de la suspensión a un contenedor enfriado; un medio para enfriar la suspensión a temperatura ambiente; un medio para añadir aditivos sólidos o líquidos a la suspensión; y un medio para inyectar la suspensión con ozono.

20 El producto resultante incluye una composición química adaptada para su uso como biocida, en donde la composición comprende: una suspensión pulverizable de partículas de polvo calcinado suspendido en agua, en donde las partículas presentan una porosidad mayor que 0,5 y en donde la superficie de las partículas incluye microestructuras definidas por al menos una estructura nanocristalina posicionada sobre la superficie externa de las partículas. Preferiblemente, el polvo calcinado es magnesita.

25 Las partículas preferidas pueden ser adaptadas para permitir que las microestructuras se liberen de la superficie de cada partícula durante un intervalo de tiempo predefinido. Además, las partículas preferidas pueden formar nanopartículas adaptadas para proporcionar un elevado potencial redox.

30 En el contexto de la presente invención, las palabras "comprende", "que comprende" y similares deben interpretarse en su sentido inclusivo, en oposición a su sentido exclusivo, es decir, en el sentido de "que incluye, pero no se limita a".

35 La invención debe interpretarse con referencia a al menos uno de los problemas técnicos descritos o asociados con la técnica anterior. La presente pretende resolver o mejorar al menos uno de los problemas técnicos y esto puede resultar en uno o más efectos ventajosos tal como se define en esta memoria descriptiva y se describe en detalle con referencia a las modalidades preferidas de la presente invención.

40 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las modalidades de la invención se entenderán mejor y serán fácilmente evidentes para un experto en la técnica a partir de la siguiente descripción escrita, a manera de ejemplo solamente, y junto los dibujos, en los cuales:

45 La Figura 1 muestra un dibujo esquemático de un proceso para la producción de una suspensión biocida estable, diluida y de alto contenido de sólidos a partir de polvos de magnesio cáustico calcinado

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

50 Las modalidades preferidas de la invención se describirán ahora con referencia a los dibujos adjuntos y ejemplos no limitativos.

Una forma de ejemplo de fabricación del producto puede ser descrito considerando el flujo del proceso de la Figura 1 para el caso de hidróxido de magnesio como un probiótico o biocida.

55 En esta modalidad, la primera etapa es una en la cual el mineral de carbonato es magnesita, sustancialmente $MgCO_3$, la cual es aplastada y triturada hasta la distribución del tamaño de partícula que se aproxima a la de las partículas que se encuentran en el producto final. Esto puede establecerse mediante el valor de corte del clasificador y el tiempo de residencia en el triturador. Normalmente, el material triturado tendrá un tamaño de partícula más bajo de aproximadamente 1 micra, y un tamaño de partícula superior de aproximadamente 100 micras, y un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 10-20 micras. Si es necesario, las impurezas en el mineral tales como arena, talco y partículas magnéticas son extraídas durante este proceso. La distribución exacta depende de la fuente mineral, ya sea macrocristalina o criptocristalina, las impurezas, el triturador y la configuración del triturador. Más importante, se observa que no hay especificación de que haya partículas nanocristalinas presentes (es decir, con un diámetro de menos de 0,1 micras), y generalmente tales partículas son indeseables porque, como son finas, son difíciles de filtrar del aire del triturador, y también para procesar en las etapas descritas más abajo, y para cumplir con las preocupaciones de los clientes y la comunidad sobre la toxicidad de las nanopartículas en general. El triturador es preferiblemente un molino que arrastra las partículas trituradas en el aire y el cual elimina las partículas por encima de 1 micra antes de que puedan triturarse más. Esta es una técnica conocida *per se*.

70

La segunda etapa del proceso es la de calcinación en la cual la magnesita es calcinada. Es importante que las partículas procesadas exhiban una mínima sinterización durante el proceso de calcinación, y logren un grado de calcinación que sea preferiblemente superior al 95 %. La medida más fundamental del impacto de la sinterización es el área superficial específica. Esta debe ser mayor que 150 m²/gm y preferiblemente mayor que 190 m²/gm. El análisis de XRD de polvo del MgO exhibe un ensanchamiento de línea que es una medida de la estructura cristalina de la partícula, y para un polvo con las áreas superficiales citadas, ese ancho corresponde a un orden cristalino de aproximadamente 20 nm o menos. Este es el mismo perfil de XRD observado en nanomateriales. Sin embargo, por el contrario, el tamaño de partícula del nano-MgO es proporcional a la cristalinidad del polvo, mientras que con el producto de esta invención, el tamaño de partícula es varios órdenes de magnitud mayor que la cristalinidad, es decir, aproximadamente 10 micras en comparación con 20 nm. La afirmación básica de esta invención es que la actividad biocida o probiótica surge de la cristalinidad, en lugar del tamaño de partícula.

El tipo de calcinador es fundamental para lograr las propiedades descritas anteriormente. El requisito básico es que el proceso sea muy rápido para eliminar el efecto de sinterización, y esto debe ser preferiblemente de algunos segundos. Esto significa que el proceso es de calcinación instantánea. El segundo requisito es que las partículas experimenten la temperatura más baja posible durante este tiempo. Los calcinadores instantáneos convencionales dejan caer las partículas en un gas de combustión muy caliente, y a partir de ese momento, la temperatura del gas disminuye a medida que la reacción extrae energía del flujo de gas. Además, no todas las partículas experimentan las mismas condiciones. El resultado neto es que las superficies exteriores de las partículas son ampliamente sintonizadas, y es difícil lograr áreas superficiales superiores a 50 m²/gm. Las partículas pequeñas son sinterizadas más ampliamente. El calcinador preferido es el descrito por Sceats y Horely, por ejemplo en la patente WO2007/112496 (incorporado en la presente descripción como referencia), para dar un polvo con un área superficial preferiblemente de 150 m²/gm o más grande, en el que se usa calor a contracorriente indirecto. En este caso, la temperatura de las partículas que fluyen a través del calcinador aumenta constantemente para todas las partículas, y la temperatura máxima que experimentan es la temperatura de escape. Durante la calcinación, generalmente hay alguna decrepitación de las partículas de entrada, y a menudo aparece un hombro en la distribución del tamaño de partícula en la región de 0,1-1 micras. El control de los quemadores externos a lo largo del calcinador proporciona la transferencia de calor deseada a las partículas, y puede ser controlado el grado de calcinación y el área superficial. Este sistema es conocido *per se*, y es capaz de funcionar a niveles de producción de aproximadamente 5 toneladas por hora para partículas que se calcinan al 95 % con un área superficial de 190 m²/gm, y una cristalinidad de 20 nm, y partículas insignificantes por debajo de 0,1 micras. Estas partículas son fuertes y resisten la trituración y no se desagregan significativamente por ultrasonificación. Las partículas no son aglomerados de nanopartículas. Los cristallitos, aunque porosos, están fuertemente unidos.

El factor importante que determina el impacto biocida es la gran área superficial del polvo calcinado. Existen una serie de compuestos de hidrocbonato de magnesio estables tales como hidromagnesita y nesquehonita de la fórmula (MgCO₃)_x(Mg(OH)₂)_y(H₂O)_z que contienen fracciones de volumen muy grandes de H₂O y CO₂, y cuando estos materiales son calcinados, producen óxido de magnesio de muy alta área superficial, del orden de 500 m²/gm. Estos compuestos pueden encontrarse como minerales raros, o pueden ser sintetizados al inyectar CO₂ en suspensión de hidróxido de magnesio que se describe más abajo, separando y secando el polvo antes de la calcinación. Este procedimiento proporciona un material con un elevado impacto biocida.

El producto en polvo de estas dos etapas del proceso puede usarse como un polvo biocida, donde se requieren las propiedades convenientes de deshidratación. Donde un producto de suspensión es conveniente, la tercera etapa del proceso es hidratar la suspensión. Este proceso está bien descrito por Sceats y Vincent, por ejemplo, en la patente AU 2013904096 (incorporada en la presente descripción como referencia), como un proceso que puede producir toneladas de suspensión por hora para igualar la tasa de producción del calcinador descrito anteriormente. La elevada área superficial de las partículas es de tal manera que la reacción de hidratación, cuando se mezcla vigorosamente, libera una gran cantidad de calor y hierve el agua. Esto establece un punto de ajuste y la hidratación activada térmicamente ocurre en el punto de ebullición, y el exceso de calor es liberado por ebullición. La aplicación de un mezclador por cizallamiento proporciona la agitación requerida para un proceso controlado uniforme. Durante el transcurso de la reacción, se añade ácido acético a la suspensión para proporcionar la dilución necesaria para que el mezclador por cizallamiento funcione. La reacción se completa cuando la temperatura comienza a descender por las pérdidas de calor. Se prefiere inactivar la suspensión rápidamente por debajo de 60 °C, y luego dejar que la suspensión se enfríe a temperatura ambiente para la siguiente etapa de proceso. El resultado neto es una suspensión que se ha hidratado, y que es estable durante muchos meses con respecto a la sedimentación, y que se diluye fácilmente por cizallamiento para permitir el vertido y el procesamiento. Esta suspensión tiene la misma actividad biocida intrínseca que tienen las nanopartículas cuando están diluidas en agua para su aplicación como un pulverizador foliar. Esto será considerado más abajo. Es importante destacar que no existe una pérdida significativa de la actividad biocida durante la vida útil de la suspensión de varios meses.

La cuarta etapa, si se requiere, es añadir adyuvantes al producto en polvo o en suspensión con el fin de aumentar las propiedades biocidas por encima de la respuesta biocida intrínseca considerada más abajo. Existen muchos de estos adyuvantes. Estos pueden ser peróxido de hidrógeno u ozono, los cuales se pueden ser añadidos para saturar los sitios de unión cristalinos en las superficies de Mg(OH)₂ donde las especies radicales son el ion superóxido, el anión de hidroperóxido y el radical de oxígeno, y el radical de hidroxilo. Además, los iones de acetato pueden convertirse además en iones de peroxiacetato, los cuales son estables al pH de la suspensión, a aproximadamente 10,4. Los iones de impurezas, tales como Fe²⁺ y Fe³⁺ se habrán sido eliminados durante la trituración para reducir la degradación por oxígeno de estos radicales. El uso de peróxido de hidrógeno u ozono suplementa los radicales intrínsecos desarrollados durante la calcinación y la hidratación. El ozono es añadido al inyectar la suspensión con

ES 2 998 437 T3

aire ozonizado. Otros adyuvantes incluyen un gran número de biocidas establecidos, incluidos todos los enumerados en la patente US 6,827,766 B2 o nanopartículas tales como AgO y ZnO. Dependiendo del adyuvante específico y la cantidad añadida, la estabilidad de la suspensión puede tener que restablecerse mediante la adición de agentes de dispersión. El uso de adyuvantes no se prefiere generalmente porque puede hacer que el producto sea tóxico para los seres humanos y aumente el costo de producción en comparación con el biocida intrínseco desarrollado en las etapas anteriores.

El biocida intrínseco producido mediante el uso de las etapas 1-4 descritas anteriormente produce un polvo de óxido de magnesio o una suspensión de 60 % de sólidos de partículas de hidróxido de magnesio con un intervalo de tamaños de partícula de 0,4 micras a 50 micras según se mide mediante un analizador del tamaño de partícula. Para la suspensión, se confirma que las partículas son hidróxido de magnesio al secar la suspensión a aproximadamente 100 °C, y medir el TGA y la DSC, y compararlos con el hidróxido de magnesio de grado analítico. La nanocrystalinidad de las partículas de óxido de magnesio o hidróxido de magnesio es medida a partir del ensanchamiento de la línea de los picos de difracción de la suspensión seca mediante el uso de la fórmula de Scherer para ser 20 nm. La apariencia del producto de polvo de hidróxido de magnesio seco bajo un SEM revela formas de partículas no muy diferentes de las del polvo de MgO poroso producido por calcinación, con los poros llenos en la reacción con agua. Se midió que el área superficial del polvo de MgO tenía un área superficial BET de 190 m²/gm, mientras que el de la suspensión de hidróxido de magnesio seco fue de 20 m²/gm.

La actividad biocida de la suspensión intrínseca ha sido establecida mediante el uso de mediciones in vitro y en ensayos preliminares de cultivos. Para los estudios in vitro, la suspensión es diluida al 1 % mediante la adición de agua, y es pulverizada en una placa de Petri preparada en la cual se ha incubado y crecido un punto del hongo, bacteria o cepa de virus que se prueba durante 24 horas. La velocidad de crecimiento del radio se ha medido durante un período, y el impacto biocida fue medido por el grado en que se ha suprimido la velocidad de crecimiento del anillo. Se completaron estudios sobre varios hongos, y se observó un impacto antifúngico de amplio espectro, y es comparable a los fungicidas comerciales.

Para las pruebas preliminares de los cultivos, se pulverizaron varios cultivos tales como uvas, aguacates y plátanos que exhiben brotes fúngicos con la suspensión diluida, y el impacto biocida se midió por la salud de los cultivos, especialmente con respecto a la presencia de hongos, en comparación con un campo que no se pulverizaron. En la inspección, después de 7 días, los hongos no eran observables en el área pulverizada. Se observó que el polvo tenía una fuerte adherencia a las hojas, y que la apariencia de la hoja había mejorado, lo que indica que el magnesio se estaba adsorbiendo en la planta y promoviendo una mayor fotosíntesis. Tales características de la hoja incluyen el color y el grosor de la hoja.

En ensayos de respuesta a insecticidas, una muestra de trigo infestado de insectos fue rociada con polvo de óxido de magnesio. Después de varios días, el recuento de insectos había disminuido considerablemente, y con una respuesta que fue similar a la tierra diatomácea deshidratada.

Es evidente que la suspensión diluida tiene una actividad biológica similar a la reportada para el nano-hidróxido de magnesio. Sin estar limitado por la teoría, se deduce que la similitud de las propiedades de los granos nanocrystalinos de los polvos de MgO de este proceso y las propiedades cristalinas de los nano-MgO de un solo grano son la característica común. La propensión establecida de las superficies de cristales de MgO y Mg(OH)₂ para estabilizar especies radicales tales como superóxido, hidroxilo, oxígeno atómico y peroxihidróxido que es sabido que son activos en la degradación de las paredes celulares epiteliales primitivas de los microbios es la explicación más probable para esta propiedad. La elevada densidad de estos sitios y las propiedades de estabilización proporcionan la base para el rendimiento de larga duración de la suspensión y explican su resistencia a la descomposición de estos radicales para producir oxígeno, lo cual de cualquier otra manera habría disminuido la efectividad con el tiempo. También es evidente que las pruebas con el producto en polvo proporcionaron una respuesta insecticida que era típica de la deshidratación. Sin estar limitado por la teoría, la respuesta puede ser una combinación de deshidratación y la respuesta al superóxido.

Naturalmente, la capacidad de las partículas grandes para hacer contacto íntimo con las superficies de los microbios es menor que la de las nanopartículas. Sin embargo, todas las partículas de MgO tienen superficies con carga negativa, y la actividad contra los microbios gramnegativos y grampositivos sugiere que no se requiere un contacto íntimo. Una explicación más probable es que las especies radicales están en equilibrio con el agua y son transferidas por difusión desde la partícula al microbio. En el caso de las suspensiones, es el área superficial de las partículas de hidróxido la que controlará el proceso, y se observa que el área superficial de las nanopartículas hidratadas es del orden de 30 m²/gm, un resultado similar al medido para los polvos informados en la presente descripción. Los informes de mayor actividad de las nanopartículas más pequeñas pueden ser simplemente un reflejo del aumento del área superficial geométrica de partículas más pequeñas. Se ha observado que la propensión de las nanopartículas a agregarse está bien establecida, y las pruebas de diagnóstico del tamaño de partícula son realizadas mediante ultrasonificación de la dispersión antes de la medición del tamaño de partícula. Los nanopolvos en suspensión suministran su actividad biocida como agregados. Esto no es inconsistente con la premisa de esta invención de que el tamaño de partícula no es el origen de las propiedades biocidas. En el caso de la deshidratación, la superficie de las partículas de óxido de magnesio es de aproximadamente 190 m²/gm. Las elevadas tasas de deshidratación están relacionadas con el área superficial y, además, la superficie de las partículas es muy rugosa y capaz de penetrar el exoesqueleto de los insectos.

Los objetivos no son solo los microbios descritos anteriormente, sino también los químicos. Una aplicación diferente

ES 2 998 437 T3

de la suspensión es desactivar los químicos tóxicos que de cualquier otra manera perjudicarían a las plantas, los animales y los seres humanos. El nano-MgO se ha usado para este propósito, como fuente de especies radicales que atacan y desactivan muchos de tales agentes, tales como los que pueden ser desplegados como agentes de guerra química y bioquímica. Esto se debe a que muchos de tales productos químicos logran su efecto tóxico mediante la generación de radicales libres, y la suspensión, o una suspensión dispersa es un portador de radicales libres que pueden reaccionar y destruir estos compuestos. La potencia o suspensión de óxido de magnesio puede ser usado para desactivar tales productos químicos.

La suspensión descrita en esta invención no se despliega generalmente como un biocida al 60 % de sólidos. Es un concentrado que es usado para fabricar biocidas para diferentes aplicaciones. Los medios de aplicación de biocidas en la agricultura son preferiblemente a través de un sistema de aspersión para evitar pérdidas de los cultivos por el viento. Un medio común es usar una suspensión de los materiales, que se diluye por el agua de pulverización a aproximadamente 1%. Este enfoque de pulverizador foliar tiene una amplia aceptación en la industria. En ese caso, un material basado en hidróxido de magnesio tiene el beneficio añadido de proporcionar una fuente de magnesio, lo cual es un nutriente esencial para la fotosíntesis. Un pulverizador debe tener preferiblemente partículas de menos de 100 micras y preferiblemente de 25 micras de diámetro para evitar el bloqueo de la boquilla. El uso de un pulverizador también puede ser aplicable para aplicaciones médicas. Sin embargo, en esa área, también hay una aplicación para la incorporación del material en una mascarilla para reducir la infección por microbios transportados por el aire, o una toallita húmeda para eliminar los microbios de las superficies.

La gasa o los otros materiales de tela con MgO se pueden fabricar al hacer reaccionar el polvo o una suspensión del material con varios materiales formadores de polímeros y aplicar la mezcla para que se fije en las telas, con el objetivo de adherir las partículas en la gasa. En otro ámbito de aplicación, en la industria alimentaria, la suspensión de hidróxido de magnesio bióxido no tóxica puede ser añadida a los productos líquidos, o puede añadirse como un polvo a los productos secos. Existen técnicas conocidas para el procesamiento de suspensión, tales como la trituración del producto seco mediante el uso de procesos convencionales para generar el tamaño de partícula deseado, o la producción de gránulos al unirse con materiales apropiados adecuados para la aplicación. Se observa que el polvo de MgO puede ser aplicado a los alimentos porque el proceso de hidratación puede ocurrir en virtud del propio producto alimenticio. En otra aplicación, el producto debe ser capaz de dispersarse en un pulverizador, o niebla, o espuma para dar una gran cobertura de área, por ejemplo con derrames de productos químicos tóxicos.

En otra aplicación, la suspensión debe mezclarse con biocidas existentes como adyuvantes. Esto incluye biocidas solubles en agua convencionales, normalmente moleculares, los cuales se adsorben sobre la partícula para suministrar una actividad biocida deseada. La formación de emulsiones con aceites que contienen adyuvantes solubles en aceite es otra de tales aplicaciones.

El óxido de magnesio es un particular material óxido que puede ser usado, que tiene la ventaja de la disponibilidad de un mineral precursor. Otra modalidad usa dolomita en la cual el grado de calcinación del sitio de magnesio y el sitio de calcio es controlado para dar las propiedades biocidas deseadas.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Un proceso para producir un polvo biocida o un polvo desintoxicante químico o un soporte de catalizador a partir de un compuesto de carbonato, que comprende las etapas de:
- 10
- a) triturar el mineral para producir un polvo con una distribución de tamaño de partícula amplia en el intervalo de 1-100 micras, con un tamaño de partícula medio de 10-20 micras;
- b) calcinar el polvo en un calcinador instantáneo a contracorriente calentado externamente para producir un óxido con una gran área superficial, alta porosidad y un elevado grado de calcinación;
- 15
- c) formar una suspensión estable, fácilmente diluible del óxido hidratado con 60 % de sólidos en el producto final después de la hidratación, mediante el proceso de mezclar el polvo con agua, en unas condiciones en las cuales la temperatura es mantenida en o cerca del punto de ebullición del agua hasta que sea completada la hidratación, sea aplicada la mezcla por cizallamiento, y sea añadido un ácido o sal carboxílica como agente de dilución;
- d) enfriar la suspensión por debajo de los 60 °C;
- e) enfriar la suspensión a la temperatura ambiente; y
- f) añadir aditivos para potenciar las propiedades biocidas.
- 20
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto de carbonato es la magnesita, con un área superficial del óxido preferiblemente mayor que 150 m²/gm, y aún con mayor preferencia mayor que 190 m²/gm, con un grado de calcinación que es preferiblemente mayor que el 90 %.
- 25
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto de carbonato es la dolomita, en donde un grado de calcinación es establecido para producir semidolima MgO.CaCO₃, con un área superficial preferiblemente mayor que 30 m²/gm.
- 30
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto de carbonato es un hidrocarbonato de magnesio en cuyo caso el grado de calcinación es establecido para producir óxido de magnesio MgO, con un área superficial preferiblemente mayor que 230 m²/gm.
- 35
5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el ácido carboxílico es el ácido acético y la sal carboxílica es el acetato de magnesio o de calcio.
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el aditivo es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno.
7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el aditivo es el ozono, el cual se inyecta en la suspensión.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el aditivo es un dispersante.
- 40
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la suspensión o el polvo es usado para producir un pulverizador, o mezcla con aceite para formar una emulsión, o transformado en una espuma o en niebla.
- 45
10. Un aparato de reacción adecuado para llevar a cabo el proceso de la reivindicación 1 que comprende:
- a) un triturador para minerales carbonatados;
- b) un calcinador instantáneo a contracorriente calentado externamente que produce óxidos de gran área superficial a partir del carbonato triturado;
- 50
- c) un segundo recipiente de reacción que posee una entrada para el polvo de carbonato cáustico calcinado y una entrada de agua;
- d) un aparato de cizallamiento para cizallar la mezcla de reacción; y
- e) una salida de vapor para liberar vapor del recipiente de reacción, de tal manera que durante el uso la reacción sea controlada al permitir que el calor de hidratación eleve la temperatura de la mezcla de reacción, permitir que el agua se evapore de la mezcla de reacción a medida que avanza la hidratación, y eliminar el vapor a través de la salida de vapor para eliminar el exceso de calor y controlar la temperatura de reacción en
- 55
- el punto de ebullición.
- f) un medio para enfriar rápidamente la suspensión por debajo de 60 °C, preferiblemente mediante la transferencia de la suspensión a un contenedor enfriado.
- g) un medio para enfriar la suspensión hasta la temperatura ambiente
- 60
- h) un medio para añadir aditivos sólidos o líquidos a la suspensión
- i) un medio para inyectar ozono a la suspensión.

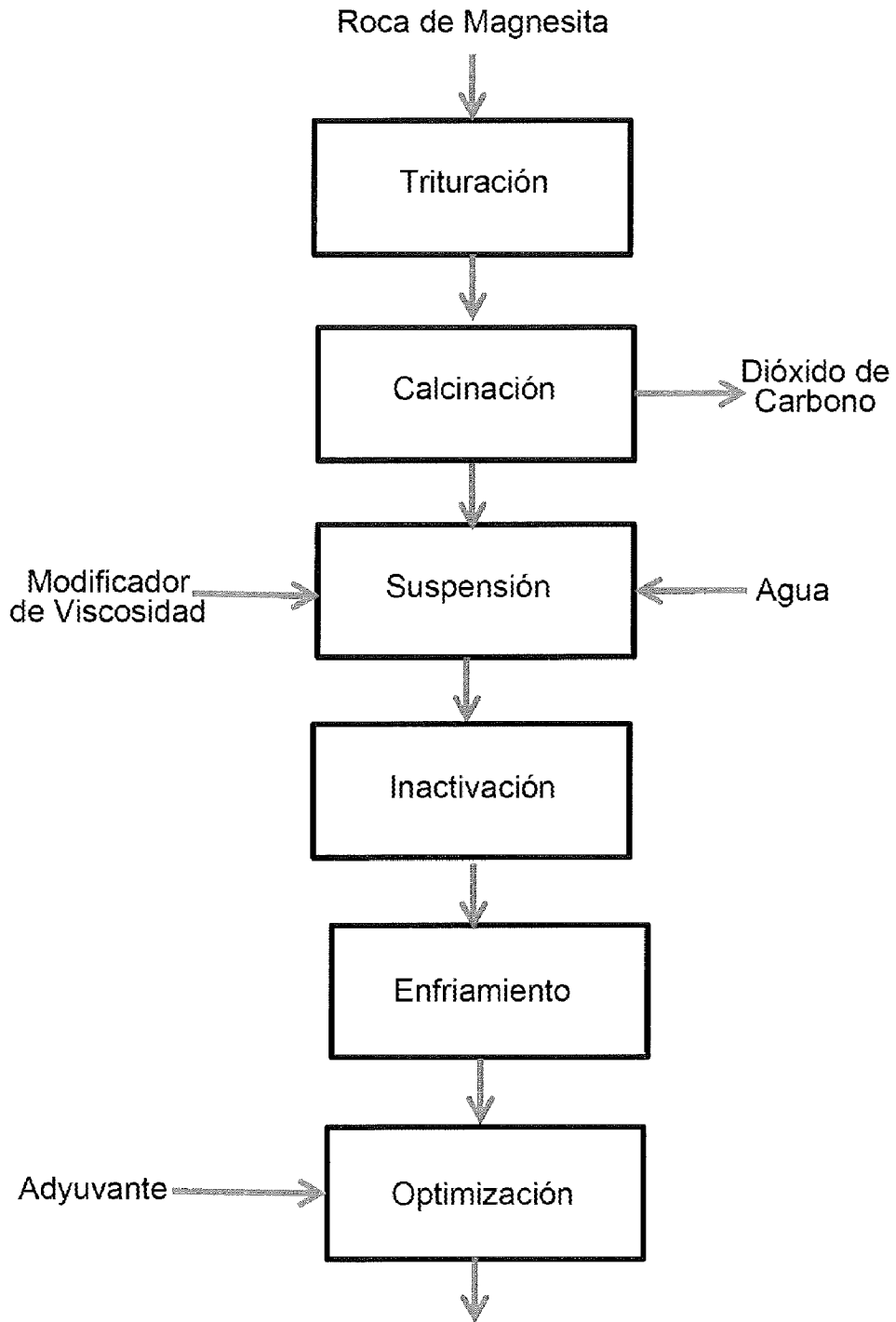


Figura 1

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 6527766 B2 [0005] [0059]
- US 2576731 A, Thomson [0006]
- US 20090041818 A1 [0007]
- WO 2007045050 A1 [0017]
- WO 2008064417 A1 [0018]
- US 5906604 A [0019]
- WO 2007045048 A [0034]
- AU 2013904096 [0035] [0058]
- WO 2007112496 A [0056]

Bibliografía no especificada en la descripción de la patente

- J. SAWEI. Antibacterial characteristics of magnesium oxide powder. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2000, vol. 16 (2), 187-194 [0002]
- T. YIN ; Y. HE. Antibacterial activities of magnesium oxide nanoparticles against foodborne pathogens. *J. Nanopart. Res.*, vol. 13, 6877-6885 [0002]
- MOTOIKE. Antiviral activities of heated dolomite powder. *Bioccontrol Sci.*, 2008, vol. 13 (4), 131-8 [0007]
- I. I. VOL'NOV ; E. I. LATYSHEVA. Thermal stability of magnesium peroxide. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, January 1970, (1), 13-16 [0010]
- SUSAN S. HIRANO ; CHRISTEN D. UPPER. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 2000, vol. 64, 3624-653 [0013]