



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 739**

51 Int. Cl.:
B01F 17/00 (2006.01)
B01F 17/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05732731 .4**
96 Fecha de presentación : **13.04.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1742726**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

54 Título: **Procedimiento para dispersión y pasivación de polvos particulados en agua y medios acuosos.**

30 Prioridad: **27.04.2004 DE 10 2004 020 559**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.07.2011

73 Titular/es: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
e.V.
Hansastraße 27C
80686 München, DE
CERATIZIT S.A.,
GÜHRING OHG,
KENNAMETAL WIDIA GmbH & Co. KG.,
KENNAMETAL GmbH & Co. KG., WERKZEUGE +
HARTSTOFFE,
H.C. STARCK GmbH,
WOLFRAM BERGBAU-UND HÜTTEN-GmbH NFG.
KG.,
G.U.S. BETEILIGUNGS GmbH y
HARTMETALL AG.**

72 Inventor/es: **Boden, Gottfried;
Thiele, Sven y
Nebelung, Manfred**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Procedimiento para la dispersión y pasivación de polvos particulados en agua y medios acuosos.

Descripción

5 La invención se refiere a un procedimiento para la dispersión y pasivación de polvos de metales duros particulados, polvos cerámicos y polvos elementales de los grupos principales 3º y 4º del sistema periódico de los elementos en agua y medios acuosos.

La invención es aplicable particularmente en la industria de procesamiento de polvo (industria cerámica, de metales duros).

10 La producción de cuerpos de moldeo a partir de metales duros y cerámica se realiza hoy en gran medida mediante la línea de tecnología de polvos, en la que los polvos de partida se mezclan junto con adiciones (aditivos) en un líquido y eventualmente se muelen y posteriormente la mezcla de polvos secada se comprime en moldes y se sintetiza. Mientras que en la cerámica de silicato y de óxido a este respecto se emplea sobre todo agua como líquido de molienda y mezcla (dispersante, agente de suspensión), se procesan polvos no oxidicos tales como polvos de metales duros, polvos de nitruros y de carburos en dispersantes no acuosos, para contener o impedir fenómenos de oxidación e hidrólisis. Como líquidos no acuosos se emplean para esto hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes y acetona. Puesto que el procesamiento de polvos particulados en estos líquidos orgánicos a causa de la seguridad técnica, la seguridad laboral y la protección medioambiental es relativamente complejo y caro (instalaciones y edificios protegidos contra explosión, recuperación del disolvente, procesos de ciclo cerrado), se intentó llevar a cabo, mediante la adición de coadyuvantes, una dispersión de los polvos en agua o medios acuosos.

20 En el documento EP 1153652 se describe un procedimiento para la dispersión de mezclas de carburo de wolframio y polvos de cobalto (mezcla de polvos de metales duros) en parte con adición de otras sustancias duras, tales como TiC, TaC, TiN, (W, Ti)C, en medios acuosos o etanólicos con adición del polielectrolito catiónico polietilenimina. De esta forma, mediante la adición de polietilenimina de una masa molar de 5000 a 50.000, preferiblemente de 10.000 a 30.000 g/mol del 0,1 al 10% en masa, preferiblemente del 0,1 al 1% en masa, se alcanza una buena dispersión de la mezcla de polvos de metales duros en agua y se ajusta una viscosidad apropiada para un proceso de secado por pulverización posterior, por ejemplo, 8-20 mPas a una tasa de cizalla de 10 - 100 s⁻¹. Pueden realizarse suspensiones de metales duros acuosas-etanólicas adecuadas para un secado por pulverización de mezclas de polvo de WC-Co de acuerdo con el documento WO 98/00256 también mediante la adición de coadyuvantes de dispersión del 0,01 al 10% en masa, preferiblemente del 0,1 - 5% en masa, tales como poliacrilato, hidroxietilcelulosa, copolímeros de estireno-ácido maleico y copolímeros de óxido de etileno-uretano. Con ello debería estar asociado sin embargo un aumento del contenido de oxígeno de los polvos secos. Sin embargo, éste no se describe en la publicación.

35 En el documento WO 93/21127 se producen polvos cerámicos a escala nanométrica de superficie modificada, tales como, por ejemplo, Si₃N₄, SiC, Al₂O₃ y ZrO₂, al dispersar el respectivo polvo no modificado por medio de un compuesto orgánico de bajo peso molecular (masa molar hasta 500 g/mol) en agua y/o disolventes orgánicos, tales como alcoholes, y retirar a continuación el agente de suspensión. Como compuestos orgánicos (coadyuvantes) actúan, por ejemplo, ácidos carboxílicos, aminas, compuestos β-dicarbonílicos y organoalcoxilanos. En el documento DE 4336694 se amplían los coadyuvantes para la dispersión de los polvos cerámicos a sustancias orgánicas de bajo peso molecular de una masa molar hasta 1000 g/mol.

40 El documento EP 0771316 describe la dispersión de polvos no oxidicos a escala nanométrica, tales como TiN, TiC, Si₃N₄ y SiC en agentes de suspensión orgánicos con el objetivo de producir cuerpos verdes sinterizables, en los que como coadyuvantes de dispersión se utilizan sustancias de mayor peso molecular, que presentan uno o varios grupos polares y uno o varios residuos alifáticos de cadena larga, tales como, por ejemplo, imidas alquilsustituidas de ácidos dicarboxílicos.

45 En el documento DE 19751355 se describe un procedimiento para la dispersión de polvos inorgánicos particulados preferiblemente en agua o medios acuosos, en el que como coadyuvantes de dispersión se emplean sustancias de génesis biológica, tales como, por ejemplo, derivados de azúcar, de almidón y o de quitina. Así se generan particularmente en medios acuosos dispersiones con una estabilidad de larga duración.

50 Además, en el documento DE 19800310 está descrita una solución, en la que cerámicas no oxidicas se cubren con aminoácidos de soluciones acuosas u orgánicas. Además, el documento DE 10130161 reivindica un procedimiento para el acondicionamiento de polvo muy fino no oxidico, tal como nitruro de titanio o carbonitruro de silicio, en el que en una primera etapa en un disolvente orgánico se realiza el recubrimiento de los polvos con un coadyuvante tensioactivo, que contiene nitrógeno en el grupo de cabeza polar, y a continuación en una segunda etapa el polvo muy fino no oxidico recubierto se sigue procesando en agua o en aire, no aumentando el contenido de oxígeno de los polvos muy finos o sólo ligeramente.

55 La desventaja de los procedimientos indicados de acuerdo con el estado de la técnica consiste en que la dispersión de polvos finos y muy finos no se realiza en agua sino en medios orgánicos u orgánicos-acuosos, o en

que en una dispersión posterior de los polvos mencionados en agua no se alcanza explícitamente ninguna pasivación de los polvos. Es decir, que para polvos no oxidicos mediante los coadyuvantes mencionados en agua está descrita una dispersión suficiente, pero ninguna protección frente a oxidación e hidrólisis.

5 Además, en "DATABASE WPI Section Ch, Week 200521 Derwent Publications Ltd. London GB Class A88. AN 2005-199663 XP 002332301 & JP 2005 048122 A (HITACHI CHEM CO LTD) 24 de febrero de 2005 (24-02-2005)" está descrito un procedimiento para la dispersión de polvos particulados en agua, en el que como coadyuvantes se emplean polivinilaminas solubles en agua y/o sus precursores. Es desventajoso en este procedimiento, sin embargo, que está limitado exclusivamente a óxidos y no es aplicable a polvos particulados no oxidicos ni polvos elementales.

10 Además de esto, en el documento DE 198 46 096 está descrita la preparación de suspensiones de óxidos ternarios para tintas de impresión. En esta solución es desventajoso que en este caso igualmente se empleen sólo óxidos y ningún polvo no oxidico ni polvo elemental, y que en este caso además sólo se utilicen disolventes apróticos, que no son comparables con agua o soluciones acuosas.

15 A causa del hecho de que en las dos publicaciones que se han mencionado anteriormente del estado de la técnica se tratan únicamente óxidos, el problema de la pasivación en el sentido de impedimento de una oxidación no desempeña en ese caso ningún papel en absoluto.

20 El objetivo de la invención consiste pues en proponer un procedimiento para la dispersión y pasivación de polvos particulados en agua y medios acuosos, con el que se eliminen todas las desventajas de las soluciones del estado de la técnica. Particularmente consiste el objetivo de la invención en encontrar un procedimiento para la dispersión de polvos particulados en agua, en el que para polvos no oxidicos y polvos elementales simultáneamente junto con la dispersión se alcance una pasivación contra el ataque químico del agua, y a través de ello no aumenta o sólo ligeramente su contenido de oxígeno en comparación con la preparación de acuerdo con el estado de la técnica.

25 El objetivo se resuelve mediante la invención indicada en la reivindicación 1. Los perfeccionamientos son objeto de las reivindicaciones 2 a 10. En el procedimiento de acuerdo con la invención para la dispersión de polvos particulados en agua y/o medios acuosos y además para la pasivación de polvos particulados no oxidicos en agua se emplean polivinilaminas solubles en agua y/o sus precursores, tales como, por ejemplo, polivinilformamidas. Las polivinilaminas tienen la fórmula aditiva general $-\text{[CH}_2\text{-CH-NH}_2\text{]}_n-$ y poseen en cada unidad estructural un grupo (-amino) $-\text{NH}_2$, que puede protonarse en agua. Las polivinilformamidas tienen la fórmula aditiva general $-\text{[CH}_2\text{-CH-NH-CHO]}_n-$ y presentan un grupo (formamida) $-\text{CHO}$ protonable en agua.

30 Las polivinilaminas solubles en agua empleadas y/o sus precursores presentan una masa molar de 5000 a 350.000, preferiblemente de 5000 a 100.000. Se utilizan en una concentración del 0,01 al 10% en masa, con relación al contenido de sólidos de la suspensión, preferiblemente del 0,1 al 0,5% en masa. Como polvos particulados se utilizan sobre todo polvos de metales duros, polvos cerámicos no oxidicos y/o polvos elementales. Los polvos de metales duros empleados consisten a este respecto en carburos, nitruros y/o carbonitruros de los elementos de los subgrupos IV, V y/o VI del sistema periódico de los elementos (PSE), y Co, Ni y/o Fe. Estos polvos de metales duros pueden consistir a este respecto en una mezcla de WC y/o en parte otras sustancias duras, tales como TiC, TaC, NbC, Cr_3C_2 , VC y Co y/o en parte Ni y/o Fe como metal de ligadura y/o en una mezcla de TiC o TiCN y Mo_2C y Co y/o Ni y/o Fe como metal de ligadura. Como polvos cerámicos no oxidicos se emplean nitruros, carburos, boruros y/o siliciuros, tales como por ejemplo Si_3N_4 , SiC, AlN, BN, B_4C , TiN, TiC, ZrC y/o ZrN. Como polvos elementales se usan elementos cristalinos y/o amorfos de los grupos principales 3º y 4º del sistema periódico de los elementos (PSE). A los mismos pertenecen por ejemplo boro y silicio elementales así como carbono en forma de grafito, polvo de diamante, negros de humo y otras modificaciones de C amorfas y semicristalinas.

35 De acuerdo con la invención, el coadyuvante polivinilamina y/o sus precursores en la concentración indicada se disuelven con agitación en agua y a continuación el polvo particulado se aporta en porciones con más agitación y eventualmente con tratamiento de ultrasonidos. Después puede seguir una molienda de mezcla en un molino de bolas, por ejemplo, un molino de bolas con agitador. El contenido de sólidos de las suspensiones acuosas asciende al 40-90% en masa, preferiblemente al 60-85% en masa. Con la polivinilamina y/o sus precursores como coadyuvantes se obtiene una suspensión estable para el momento de procesamiento posterior y se ajustan viscosidades que son muy apropiadas para el procedimiento de secado por pulverización. Las viscosidades se encuentran para contenidos de sólidos del 70% por ejemplo en el intervalo de 12-100 mPa*s o para contenidos de sólidos del 85% por ejemplo en el intervalo de 20-300 mPa*s.

45 La movilidad dinámica, que como una magnitud de medición para las fuerzas de repulsión electrostáticas o para el cálculo del potencial zeta describe la estabilidad y dispersabilidad de las partículas de polvo particulado en la suspensión, alcanza para una concentración de adición de, por ejemplo, polivinilamina al 0,2% en masa y/o sus precursores con relación al contenido de sólidos valores de $0,8$ a $2 \text{ m}^2(\text{V}^*\text{s})^{-1}$, lo que representa un múltiplo de los valores que pueden alcanzarse con adición de coadyuvantes, que satisfacen el estado de la técnica.

55 Se encontró que el procedimiento descrito para la dispersión de polvos particulados con polivinilamina y sus

precursores, tales como, por ejemplo, polivinilforamida como coadyuvante en polvos particulados no oxidicos y en polvos elementales además conduce a una pasivación de estos polvos, es decir, a su protección frente a oxidación e hidrólisis y con ello a un aumento inexistente o sólo ligero del contenido de oxígeno en comparación con la preparación de acuerdo con el estado de la técnica. Se supone que grupos -NH_2 protonados, que se encuentran en cada unidad estructural de la poliamina y que no interrumpen la cadena de carbono continua, como, por ejemplo, en la polietilenimina, son particularmente apropiados para, en virtud de interacciones electrostáticas y estéricas con las proporciones de carga y estructurales de la superficie del polvo, originar una protección eficaz frente a las moléculas de agua. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención es posible procesar en agua de una forma económica y respetuosa con el medio ambiente polvos particulados de otro modo no procesables, tales como polvos de metales duros, polvos cerámicos no oxidicos y polvos elementales, sin que su contenido de oxígeno aumente perceptiblemente en comparación con la preparación de acuerdo con el estado de la técnica. Con la solución de acuerdo con la invención pudieron eliminarse todas las desventajas del estado de la técnica y resolverse los objetivos fijados.

A continuación se explica en detalle la invención por medio de algunos ejemplos de realización.

Ejemplo 1

Una suspensión acuosa, que contiene polvo de WC/Co al 72% en masa (de ellos el 90% en masa es WC y el 10% en masa, Co), se produce al disolver en agua polivinilamina al 0,1% en masa con una masa molar de $< 10.000 \text{ g/mol}$, en relación al contenido de sólidos de la suspensión y mezclar con agitación posteriormente la mezcla de polvos de metales duros. El tamaño de grano de WC ascendía a $0,5 \mu\text{m}$. Tras 6 h de molienda de mezclado en una moledora, la viscosidad ascendía a $28 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, para una tasa de cizalla de 240 min^{-1} . El contenido de oxígeno tras la molienda ascendía al 0,38%. La movilidad dinámica ascendía a $0,9 \text{ m}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$. Sin polivinilamina como aditivo se elevó el contenido de oxígeno hasta el 0,7%.

Ejemplo 2

Una suspensión acuosa, que contiene polvo de metales duros al 72% en masa (de ellos el 59% en masa es WC, el 16% en masa, TiC, el 11,2% en masa, TaC, el 4,8% en masa, NbC y el 9% en masa, Co), se produce al disolver en agua polivinilamina al 0,15% en masa con una masa molar de 45.000 g/mol , en relación al contenido de sólidos de la suspensión y al mezclar con agitación posteriormente la mezcla de polvos de metales duros. Tras 6 h de molienda de mezclado en una moledora, la viscosidad ascendía a $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, para una tasa de cizalla de 240 min^{-1} . El contenido de oxígeno tras la molienda ascendía al 0,54%. La movilidad dinámica ascendía a $1,2 \text{ m}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$.

Ejemplo 3

Una suspensión acuosa, que contiene una mezcla de polvos de nitruro de silicio cerámica al 40% en masa (de ellos el 90% en masa es Si_3N_4 , el 6% en masa, Y_2O_3 y el 4% en masa, Al_2O_3), se produce al disolver en agua polivinilamina al 0,6% en masa con una masa molar de 45.000 g/mol , en relación al contenido de sólidos de la suspensión y al mezclar con agitación posteriormente la mezcla de polvos cerámicos. Tras 3 h de molienda de mezclado en una moledora de laboratorio, la viscosidad ascendía a $32 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, para una tasa de cizalla de 240 min^{-1} . La movilidad dinámica ascendía a $1,2 \text{ m}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$. Sin adición de polivinilamina, la viscosidad ascendía a $299 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ y la movilidad dinámica, a $-0,9 \text{ m}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la dispersión y pasivación de polvos de metales duros particulados, polvos cerámicos no oxídicos y/o polvos elementales contra oxidación e hidrólisis en agua y medios acuosos, en el que debido al proceso se añaden coadyuvantes, caracterizado por que como coadyuvantes se emplean polivinilaminas y/o polivinilformamidas solubles en agua.
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que las polivinilaminas y/o polivinilformamidas tienen una masa molar de 5000 a 350.000.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que se emplean polivinilaminas y/o polivinilformamidas con una masa molar entre 5000 y 100.000.
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado por que las polivinilaminas y/o polivinilformamidas se utilizan en una concentración del 0,01 al 10% en masa, en relación al contenido de sólidos de la suspensión.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que se utilizan polivinilaminas y/o polivinilformamidas en una concentración del 0,1 al 0,5% en masa, en relación al contenido de sólidos de la suspensión.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado por que las polivinilaminas y/o polivinilformamidas se disuelven en agua por agitación antes del aporte de los polvos particulados.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado por que como polvos de metales duros se emplean carburos, nitruros y/o carbonitruros de los elementos de los subgrupos IV, V y/o VI del PSE (sistema periódico de los elementos) y Fe, Co, Ni por separado, mezclados o aleados.
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado por que como polvos cerámicos no oxídicos se emplean nitruros, carburos, boruros y/o siliciuros.
9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado por que como polvos elementales se emplean elementos cristalinos y/o amorfos de los grupos principales 3º y 4º del PSE.
- 25 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado por que los polvos particulados no oxídicos empleados, tales como polvos de metales duros, cerámicos y elementales no aumentan o sólo ligeramente en su contenido de oxígeno.