



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 793**

51 Int. Cl.:
C01F 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06763616 .7**

96 Fecha de presentación : **09.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1901996**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Dispersión de óxido de aluminio.**

30 Prioridad: **12.07.2005 DE 10 2005 032 427**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2011

73 Titular/es: **EVONIK DEGUSSA GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es: **Lortz, Wolfgang;**
Batz-Sohn, Christoph;
Perlet, Gabriele;
Lach, Heinz y
Will, Werner

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 363 793 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

Dispersión de óxido de aluminio

El invento se refiere a una dispersión acuosa estable de óxido de aluminio que tiene un alto factor de relleno, a un procedimiento para la producción de la misma y al uso de la misma.

- 5 A partir del documento de solicitud de patente europea EP-A-1258458, se conoce una dispersión acuosa de óxido de aluminio producido por vía pirógena, con un área de superficie específica según BET de $100 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$. El pH de la dispersión se puede hacer variar en un intervalo comprendido entre 2 y 8 por adición de ácidos o bases, el contenido del óxido de aluminio puede ser de aproximadamente $30 \pm 20 \%$ en peso. A partir del documento de solicitud de patente internacional WO 03/035552, se conoce una dispersión acuosa de óxido de aluminio producido por vía pirógena con un área de superficie específica según BET de más que $115 \text{ m}^2/\text{g}$ y un número de Sears de más que $8 \text{ ml}/2\text{g}$.

Una desventaja con dichas dispersiones es su baja estabilidad frente a la sedimentación y a la reaglomeración. Estas dispersiones alcanzan su máxima estabilidad con un contenido del óxido de aluminio de menos que 30% en peso, en que, sin embargo, deben de estar presentes unos valores del pH marcadamente ácidos, de < 5 .

- 15 En ciertos sectores de uso, por ejemplo en la producción de barnices, por regla general esta región de valores del pH no es deseable, puesto que las recetas son normalizadas con frecuencia en una región de valores del pH situados alrededor del punto neutro. Sin embargo, en esta región de valores del pH una dispersión de Al_2O_3 ya no es estable, puesto que es bajo el potencial zeta (punto isoeléctrico a un pH de aproximadamente 10).

- 20 Además, otras partículas dispersadas en recetas acuosas de pinturas y barnices tienen con frecuencia una carga superficial negativa. Dichas partículas cargadas negativamente se coagularían inmediatamente con las partículas de óxido de aluminio todavía cargadas positivamente y harían inutilizable a la dispersión.

Sin embargo, el óxido de aluminio tiene interesantes propiedades para aplicaciones en el sector de las pinturas y barnices, tales como una alta dureza y un alto índice de refracción, en comparación con el dióxido de silicio.

- 25 Son particularmente deseables en el sector de los barnices resistentes a los arañazos unos altos factores de relleno con una buena elaborabilidad, es decir una baja viscosidad, de la dispersión.

En el sector de la pulimentación, en particular una pulimentación química-mecánica, el óxido de aluminio se usa como material abrasivo. Aquí tiene una importancia particular el hecho de que estas partículas no dejan arañazos sobre la superficie que se ha de pulimentar. Esto puede ser causado, por ejemplo, por unas pocas partículas gruesas en una dispersión.

- 30 Existía por lo tanto el problema de proporcionar una dispersión que, en un intervalo de valores del pH desde débilmente ácidos hasta débilmente básicos tenga una alta estabilidad, un alto contenido de materiales sólidos, una buena elaborabilidad en la forma de una baja viscosidad, y esté exenta de partículas gruesas. Además, existía el problema de proporcionar un procedimiento para la producción de esta dispersión.

- 35 Un objeto del invento es una dispersión de óxido de aluminio que sea estable en un intervalo de valores del pH de 5 a 9 y tenga un contenido del óxido de aluminio de por lo menos 40% en peso, la cual ha de ser obtenible dispersando uno o varios polvos de óxido de aluminio con un área de superficie específica de 5 a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ en una fase acuosa, en que se añaden a la fase acuosa uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos por lo menos dibásicos que se presentan disueltos en la dispersión, y por lo menos una sal de un hidrógeno fosfato de di-(metal alcalino) y/o de un dihidrógeno fosfato de metal alcalino, en cada caso de una manera mutuamente independiente, en una cantidad de $0,3 - 3 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{m}^2$ de área de superficie específica del óxido de aluminio.

El concepto de "estable" en el sentido del invento deberá entenderse que significa una estabilidad contra la sedimentación y reaglomeración durante un período de tiempo de 1 mes, por regla general de por lo menos 6 meses.

- 45 Preferiblemente, la dispersión del óxido de aluminio de acuerdo con el invento puede contener un polvo de óxido de aluminio con origen pirogénico. Aquí el concepto de "pirogénico" deberá entenderse que significa que este polvo de óxido de aluminio se obtiene por conversión de un apropiado material de partida en una llama. Los procesos pirogénicos incluyen una oxidación a la llama y una hidrólisis a la llama. Para la producción industrial a gran escala de óxido de aluminio, se usa principalmente la hidrólisis a la llama del cloruro de aluminio en una llama de hidrógeno y oxígeno. Por regla general, las partículas del óxido de aluminio, producidas de esta manera, están en la forma de partículas primarias conglomeradas, en donde las partículas primarias están exentas de poros y son portadoras de grupos hidroxilo en su superficie. En la conversión del cloruro de aluminio en el óxido de aluminio se forma ácido

5 clorhídrico como un producto secundario, y éste se adhiere a las partículas del óxido de aluminio. Usualmente, una parte principal del ácido clorhídrico se retira desde las partículas por un tratamiento con vapor de agua. Un polvo de óxido de aluminio en una dispersión al 4 por ciento en agua entonces exhibe entonces por regla general un valor del pH de 3 a 5. Unos apropiados polvos de óxido de aluminio pueden ser los AEROXIDE® Alu C, AEROXIDE® Alu 65, AEROXIDE® Alu 130, todos ellos de Degussa AG, Spectral® 100 Fumed Alumina, Spectral® 51 Fumed Alumina, Spectral® 81 Fumed Alumina, todos ellos de Cabot Corp..

Además, puede ser ventajoso que las partículas del óxido de aluminio en la dispersión de acuerdo con el invento tengan un diámetro medio de los conglomerados de menos que 100 nm.

10 Además, puede ser ventajoso que la dispersión de acuerdo con el invento esté exenta de partículas con un diámetro de más que 1 µm.

Preferiblemente, el contenido del óxido de aluminio puede ser de 40 a 60 % en peso. Con un alto contenido de materiales sólidos, la dispersión de acuerdo con el invento muestra en este intervalo una baja viscosidad, al mismo tiempo que una alta estabilidad.

15 Además, el pH de la dispersión de acuerdo con el invento puede ser preferiblemente de 6 a 8. En este intervalo, la dispersión presenta una baja viscosidad al mismo tiempo que una alta estabilidad de la dispersión.

20 El potencial zeta de la dispersión de acuerdo con el invento es preferiblemente menor que -15 mV. Es particularmente preferible un potencial zeta situado en el intervalo de desde -25 hasta -40 mV. El potencial zeta es una medida de la carga superficial de las partículas, que puede ser desplazada por sustancias que se depositen sobre la superficie. Deberá entenderse que el potencial zeta significa el potencial junto al plano de cizalladura dentro de la doble capa electroquímica de partículas de óxido de aluminio y electrólito en la dispersión. Una magnitud importante en conexión con el potencial zeta es el punto isoeléctrico (IEP). El IEP señala el valor del pH en el que el potencial zeta es cero. Con el óxido de aluminio, el IEP está a un pH de aproximadamente 9 a 10. Cuanto mayor es la diferencia entre el pH de la dispersión y el IEP, tanto más estable es la dispersión. El potencial zeta puede ser determinado, por ejemplo, por medición de la corriente de vibración de un coloide (CVI, acrónimo de colloid vibration current) de la dispersión o por determinación de la movilidad electroforética.

Los ácidos hidroxicarboxílicos por lo menos dibásicos que se añaden a la fase acuosa, y que están presentes disueltos en la dispersión, pueden ser preferiblemente ácido cítrico o ácido tartárico.

Un objeto adicional del invento es un procedimiento para la producción de la dispersión de acuerdo con el invento en el que

30 - se disponen primeramente en agua uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos por lo menos dibásicos, que se presentan disueltos en la dispersión, y por lo menos una sal de un fosfato de di-(metal alcalino) y/o un dihidrógenofosfato de metal alcalino y en una cantidad de $0,3 - 3 \times 10^{-6}$ mol/m² de área de superficie específica, ,

35 - las partículas del óxido de aluminio, que corresponden a la cantidad deseada en la dispersión, se añaden todas de una sola vez, en porciones o continuamente,

- y se dispersan por una entrada de energía de más que 1.000 KJ/m³.

Unas apropiadas unidades de dispersamiento pueden ser: amasadoras planetarias, máquinas de rotor y estator, un molino de bolas con agitación o un molino de cilindros.

40 Se ha encontrado que es particularmente apropiado un procedimiento en el que el dispersamiento se realiza en primer lugar con una entrada de energía de menos que 1.000 kJ/m³, con la formación de una dispersión previa, la dispersión previa se divide en por lo menos dos corrientes parciales, estas corrientes parciales se disponen dentro de un molino de alta energía bajo una presión de por lo menos 500 bares, se liberan a través de una tobera y se dejan chocar unas con otras en una cámara de reacción rellena con un gas o con un líquido, y la trituración con alta energía se repite opcionalmente una vez o varias veces.

45 Un objeto adicional del invento es el uso de la dispersión para el revestimiento de superficies de vidrio, materiales cerámicos y metales y para la producción de barnices.

Ejemplos

Procesos analíticos:

La viscosidad se determina con un instrumento MCR300 que tiene un sistema de medición CC27, de Parr-Physica Co., con el cual las mediciones se hacen a unas velocidades de cizalladura de 0,01 a 1.000 s⁻¹ y 23°C. Se señalan los valores de la viscosidad a 10 s⁻¹ y 100 s⁻¹.

- 5 El potencial zeta y el punto isoeléctrico se determinan con un instrumento del tipo DT-1200, de Dispersion Technology Inc., por el procedimiento de CVI. La valoración se realiza con una mezcla de KOH y HNO₃.

El diámetro medio de partículas d₅₀ de las partículas del óxido de aluminio en la dispersión se determina mediante una difracción de rayos láser. Se usa el instrumento Horiba LA-910 (Horiba, Ltd., Japón). Se señala el valor de la mediana ponderada en volumen procedente del análisis de los picos.

- 10 El área de superficie específica se determina como en la norma DIN 66131.

Ejemplos

Ejemplo 1 (de acuerdo con el invento): 34,7 kg de agua desionizada se disponen en un recipiente para tandas de acero inoxidable con una capacidad de 60 l. Seguidamente, se succionan dentro de éste 7,0 kg de AEROXIDE® Alu 65 (BET 65 m²/g), de Degussa Co., por medio del tubo de succión del aparato Ystral Conti-TDS 3 (rendijas del estator: anillo de 4 mm y anillo de 1 mm, intersticio entre el rotor y el estator aproximadamente 1 mm) en condiciones de cizalladura. Además, se añaden 13,3 kg de una solución de 1,80 kg de ácido cítrico anhidro, 1,49 kg de hidrógeno fosfato de sodio dihidrato y 10 kg de agua y se succionan dentro de ella otros 65,0 kg de AEROXIDE® Alu 65. Después de haberse completado la succión, el conector de succión se cierra y la cizalladura se continúa a 3.000 RPM (revoluciones por minuto) durante 10 minutos adicionales. Después de la trituración, se añaden 108 g de Acticide® MV, de THOR Co., como agente conservante. Esta dispersión previa se hace pasar en dos pasadas a través del molino de alta energía Sugino Ultimaizer HJP-25050 a una presión de 2.500 bares y de unas toberas de diamante con un diámetro de 0,3 mm, y de esta manera se tritura intensamente de modo adicional.

El valor del pH, medido directamente después de la trituración, es de 6,0. Después de aproximadamente 48 horas, se alcanza un valor estable del pH de 7,7. El contenido de materiales sólidos de la dispersión es de 60 % en peso. La **Figura 1** muestra la viscosidad en mPas como una función de la velocidad de la cizalladura en s⁻¹. La **Figura 2** muestra la aparición de las partículas del óxido de aluminio como una función de su tamaño en nm. El tamaño medio de las partículas d₅₀ es de 84 nm. El potencial zeta de la dispersión es de -28 mV a un pH de 7,7. La dispersión no muestra ninguna señal de gelificación ni siquiera después de 6 meses.

Ejemplo 2 (de acuerdo con el invento): 41,1 kg de agua desionizada se disponen en un recipiente para tandas de acero inoxidable con una capacidad de 60 l. Seguidamente, se succionan dentro de éste 5,8 kg de AEROXIDE® Alu C (BET = 100 m²/g), de Degussa Co., por medio del tubo de succión del aparato Ystral Conti-TDS 3 (rendijas del estator: corona de 4 mm y corona de 1 mm; intersticio entre el rotor y el estator aproximadamente 1 mm) en condiciones de cizalladura. Además, se añaden 9,80 kg de una solución de 1,70 kg de ácido cítrico anhidro, 1,42 kg de hidrógeno fosfato de sodio dihidrato y 6,70 kg de agua y se succionan dentro de él otros 28,2 kg de AEROXIDE® Alu C. Después de haberse completado la succión, el conector de succión se cierra y la cizalladura se continúa a 3.000 RPM durante 10 minutos adicionales. Después de la trituración, se añaden 77 g de Acticide® MV, de THOR Co., como agente conservante. Esta dispersión previa se hace pasar en dos pasadas a través del molino de alta energía Sugino Ultimaizer HJP-25050 a una presión de 2.500 bares y de unas toberas de diamante de 0,3 mm, y de esta manera se tritura intensamente de modo adicional.

El valor del pH, medido directamente después de la trituración, es de 5,8. Después de aproximadamente 48 horas, se alcanza un valor estable del pH de 7,5. El contenido de materiales sólidos de la dispersión es de 40 % en peso. La **Figura 3** muestra el potencial zeta en mV como una función del valor del pH situado en el intervalo de 3,5 a 7,5. La **Figura 4** muestra el potencial zeta en mV como una función del valor del pH en el intervalo de 7 a 10,5. El diámetro medio de las partículas en la dispersión es de 86 nm. La viscosidad es de aproximadamente 26 mPas a una velocidad de cizalladura de 10 s⁻¹ y de aproximadamente 24 mPas a 100 s⁻¹. La dispersión no muestra ninguna señal de gelificación ni siquiera después de 6 meses.

Ejemplo 3 (Ejemplo de comparación): 61,0 kg de agua desionizada se disponen en un recipiente para tandas de acero inoxidable con una capacidad de 60 l. Seguidamente, se succionan dentro de éste 26,6 kg de AEROXIDE® Alu C, por medio del tubo de succión del aparato Ystral Conti-TDS 3 (rendijas del estator: corona de 4 mm y corona de 1 mm; intersticio entre el rotor y el estator aproximadamente 1 mm) en condiciones de cizalladura. Además se añaden 0,89 kg de una solución acuosa al 50 por ciento de ácido acético. Después de haberse completado la succión, el conector de succión se cierra y la cizalladura se continúa a 3.000 RPM durante 10 minutos adicionales. Después de la trituración, se añaden 79 g de Acticide® MV (de THOR Co) como agente conservante. Esta dispersión previa se hace pasar en dos pasadas a través del molino de alta energía Sugino Ultimaizer HJP-25050 a

una presión de 2.500 bares y de unas toberas de diamante con un diámetro de 0,3 mm y de esta manera se tritura intensamente de modo adicional.

5 El valor del pH, medido directamente después de la trituración, es de 4,1 y es ajustado a 4,0 con 133 g de una solución acuosa al 50 por ciento de ácido acético. El contenido de materiales sólidos de la dispersión es de 30 % en peso. El potencial zeta muestra unos valores positivos en el intervalo de valores del pH que se reivindica. El diámetro medio de las partículas d_{50} es de 86 nm. La viscosidad es de aproximadamente 7 mPas a una velocidad de cizalladura de 10 s^{-1} y de aproximadamente 7 mPas a 100 s^{-1} . La dispersión no muestra ninguna señal de gelificación ni siquiera después de 6 meses.

10 Ejemplo 4 (ejemplo de comparación): 52,0 kg de agua desionizada y 1,19 kg de ácido cítrico monohidrato se disponen en un recipiente para tandas de acero inoxidable con una capacidad de 60 l, y se ajusta a un pH de 5,6 con una solución al 25 por ciento de hidróxido de sodio (2,04 kg). Seguidamente, se succionan dentro de éste 25,5 kg de AEROXIDE® Alu C de Degussa Co., por medio del tubo de succión del aparato Ystral Conti-TDS 3 (rendijas del estator: corona de 4 mm y corona de 1 mm; intersticio entre el rotor y el estator aproximadamente 1 mm) en condiciones de cizalladura. Después de haberse completado la succión, el conector de succión se cierra y la cizalladura se continúa a 3.000 RPM durante 10 minutos adicionales. Después de la trituración, se añaden 85 g de Acticide® MV, (de THOR Co.) como agente conservante. Esta dispersión previa se hace pasar en dos pasadas a través del molino de alta energía Sugino Ultimaizer HJP-25050 a una presión de 2.500 bares y de unas toberas de diamante con un diámetro de 0,3 mm, y de esta manera se tritura intensamente de modo adicional.

20 El valor del pH es ajustado a 7,5 con 110 g de una solución acuosa al 25 por ciento de hidróxido de sodio. Incluso después de 48 horas, el pH estaba inalterado. El contenido de Al_2O_3 de la dispersión es de 31,5 % en peso. El tamaño medio de las partículas d_{50} es de 89 nm. La viscosidad es de aproximadamente 1.245 mPas a una velocidad de cizalladura de 10 s^{-1} y de aproximadamente 243 mPas a 100 s^{-1} . La dispersión se gelifica después de unos pocos días.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión de óxido de aluminio, que es estable en un intervalo de valores del pH de 5 a 9 y tiene un contenido de óxido de aluminio de por lo menos 40 % en peso, obtenible dispersando uno o varios polvos de óxido de aluminio con un área de superficie específica de 5 a 200 m²/g en una fase acuosa, en que se añaden a la fase acuosa uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos por lo menos dibásicos que se presentan disueltos en la dispersión, y por lo menos una sal de un hidrógeno fosfato de di-(metal alcalino) y/o un dihidrógeno fosfato de metal alcalino, en cada caso de una manera mutuamente independiente en una cantidad de 0,3 - 3 x 10⁻⁶ mol/m² de área de superficie específica del óxido de aluminio.
- 10 2. Dispersión de óxido de aluminio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el polvo del óxido de aluminio es de origen pirogénico.
3. Dispersión de óxido de aluminio de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque el polvo del óxido de aluminio en una dispersión al 4 por ciento exhibe un valor del pH de 3 a 5.
4. Dispersión de óxido de aluminio de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada porque las partículas del óxido de aluminio tienen un diámetro medio de los conglomerados d₅₀ de menos que 100 nm.
- 15 5. Dispersión de óxido de aluminio de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada porque ella está exenta de partículas con un diámetro de más que 1 µm.
6. Dispersión de óxido de aluminio de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada porque el contenido del óxido de aluminio es de 40 a 60 % en peso.
- 20 7. Dispersión de óxido de aluminio de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada porque el valor del pH es de 6 a 8.
8. Dispersión de óxido de aluminio de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada porque el potencial zeta es menor que -15 mV.
- 25 9. Dispersión de óxido de aluminio de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizada porque el ácido hidroxicarboxílico por lo menos dibásico, que está presente disuelto en la dispersión, es ácido cítrico o ácido tartárico.
10. Procedimiento para la producción de la dispersión de óxido de aluminio de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque
- 30 - se disponen primeramente en agua uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos por lo menos dibásicos, que se presentan disueltos en la dispersión, y por lo menos una sal de un hidrógeno fosfato de di-(metal alcalino) y/o un dihidrógeno fosfato de metal alcalino y en una cantidad de 0,3 - 3 x 10⁻⁶ mol/m² de área de superficie específica,
- las partículas del óxido de aluminio, correspondientes a la cantidad deseada, en la dispersión se añaden todas de una sola vez, en porciones o de manera continua,
- y se dispersan por una entrada de energía de más que 1.000 KJ/m³.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el dispersamiento se realiza en primer lugar con una entrada de energía de menos que 1.000 kJ/m³ con la formación de una dispersión previa, la dispersión previa se divide en por lo menos dos corrientes parciales, estas corrientes parciales se disponen dentro de un molino de alta energía bajo una presión de por lo menos 500 bares, se liberan a través de una tobera y se dejan chocar unas con otras en una cámara de reacción rellena con un gas o con un líquido y la trituración con alta energía se repite opcionalmente una vez o varias veces.
- 40 12. Uso de la dispersión de óxido de aluminio de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 9, para el revestimiento de superficies de vidrio, materiales cerámicos y metales, y para la producción de barnices.

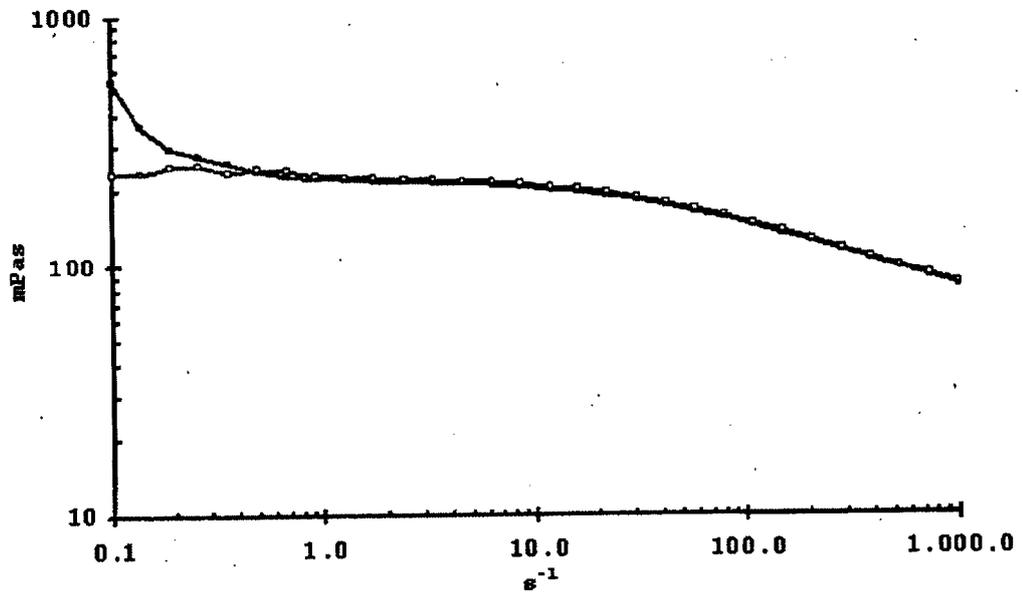


Figura 1

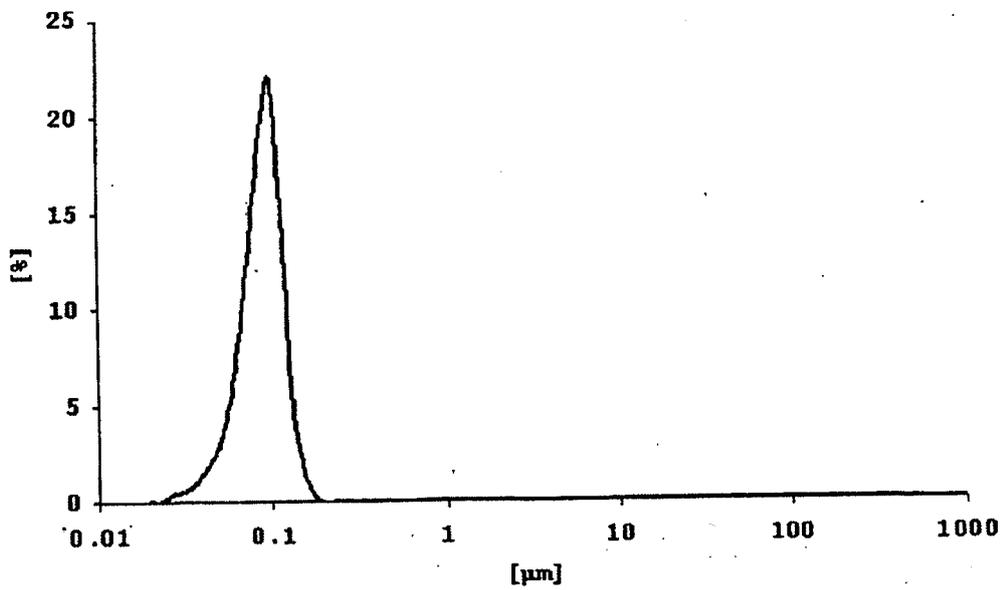


Figura 2

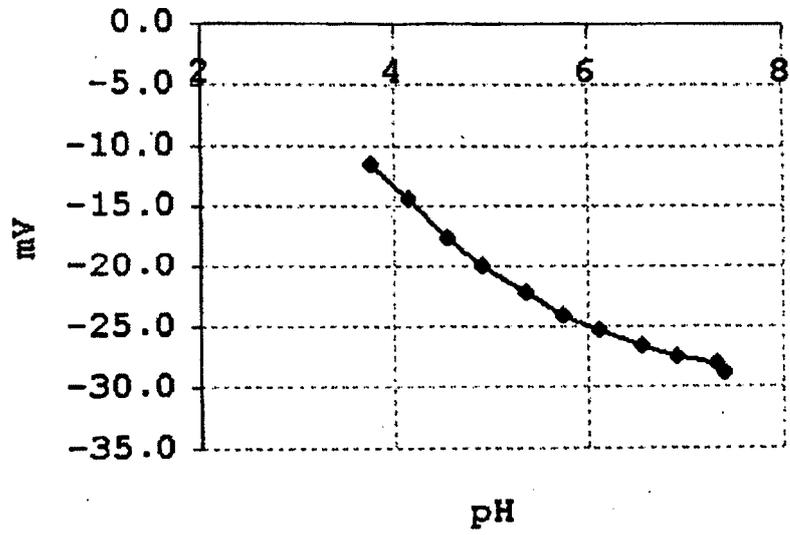


Figura 3

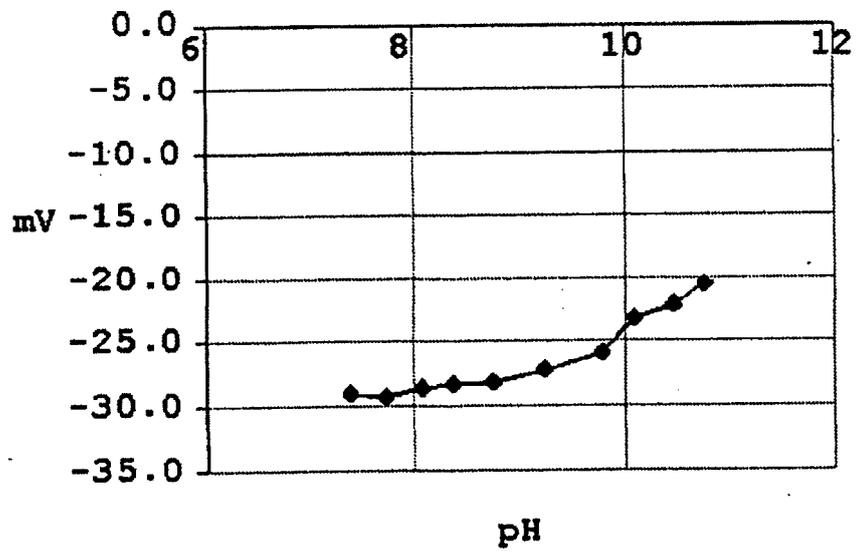


Figura 4