



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 822**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07765118 .0**

96 Fecha de presentación : **07.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2043954**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.04.2009**

54 Título: **Procedimiento para la producción de nanopartículas a partir de espinelas de aluminio y su aplicación.**

30 Prioridad: **13.07.2006 DE 10 2006 032 582**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.10.2011**

73 Titular/es: **CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED**  
**Citco Building Wickhams Cay**  
**P.O. Box 662**  
**Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es: **Roesch, Norbert**

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

ES 2 365 822 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

Procedimiento para la producción de nanopartículas a partir de espinelas de aluminio y su aplicación

5 La presente invención se refiere a la producción de nanopartículas consistentes en espinelas de aluminio, así como a su aplicación.

10 Las espinelas de aluminio se presentan de forma natural como materiales minerales, habiéndose descrito ya su producción en forma nanocrystalina así como el empleo para una pluralidad de sectores de aplicación. A los representantes más conocidos pertenecen la espinela de zinc  $ZnAl_2O_4$ , conocida como ghanita, y la espinela de magnesio  $MgAl_2O_4$ . Las espinelas de aluminio se emplean como materias primas para cerámica (S. K. Sampath, J. F. Cordano, J. Am. Ceram. Soc. 81, 649 (1998)), como catalizadores de oxidación (T. Ohgushi, S. Umeno, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60 (1987) 4457) y como pigmentos (E. DeBie, P. Doyen, Cobalt 15 (1962) 3). La espinela de zinc dispone, además, de un hueco de banda y, por lo tanto, muestra interesantes propiedades ópticas que cualifican al material para aplicaciones de electroluminiscencia (Hiroaki Matsui, Chao-Nan Xu, Yun Liu, Hiroshi Tateyama, Physical Review B 69, 235109 (2004)), tal como se exige en el caso de LEDs y display.

20 En la bibliografía se ha descrito ya la producción de espinela de zinc en forma de nanopartículas (J. of Sol-Gel Science and Technology, 35, p. 221-224, 2005). Para la producción se utiliza un alcoholato de aluminio  $Al(O^iOPr)_3$  especial y  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  como precursor y se calcina a temperaturas entre 450°C y 900°C. En "J. of Alloys and Compounds, 394 (2005), 255-258" se parte de nitrato de aluminio y nitrato de zinc con una adición de urea, y esta mezcla se calcina a 350-450°C. Otra vía de síntesis para los aluminatos del cobre, manganeso y zinc se describe en "J. of Alloys and Compounds, 315 (2001), 123-128". En esta vía, se parte de acetatos de metales, nitrato de aluminio y sustancias combustibles tales como hexametilтетрамينا, urea, carbohidrazida y glicina. Las mezclas se transforman en un horno de mufla a 500°C.

25 Los inconvenientes de los procedimientos según el estado conocido de la técnica consisten entonces en que se emplean costosos compuestos de partida o en que los rendimientos por unidad de tiempo son bajos en virtud de los procesos. Por lo tanto, los procedimientos conocidos no son adecuados para producir de forma rentable espinelas de aluminio a escala industrial.

30 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de espinelas de aluminio nanocrystalinas que proporcione elevados rendimientos en un corto tiempo con una aportación mínima de energía. El producto generado en este caso debería ser redispersable con medios sencillos y, con ello, debería poder proporcionar nano-suspensiones estables. Este problema se resolvió mediante el procedimiento descrito en lo que sigue, cuya característica particular consiste en que en este caso es suficiente una calcinación durante menos de 30 minutos.

35 Objeto de la invención es un procedimiento para la producción de nanopartículas a partir de espinelas de aluminio, en el que una disolución acuosa de hidrocioruro de aluminio se mezcla con una sal de un metal, cuyo óxido puede formar una red de espinelas con óxido de aluminio, a continuación se seca, se calcina en el espacio de menos de 30 minutos y, los aglomerados así resultantes se desmenuzan.

40 Punto de partida del procedimiento de acuerdo con la invención es hidrocioruro de aluminio, al que se le asigna la fórmula  $Al_2(OH)_xCl_y$ , en donde x es un número de 2,5 a 5,5 e y es un número de 3,5 y 0,5, y la suma de x e y asciende siempre a 6. Preferiblemente, en este caso se parte de disoluciones acuosas al 50% del hidrocioruro de aluminio, tal como se encuentran comercialmente disponibles.

45 A esta disolución se le añade una sal de un metal que puede formar un entramado de espinelas con óxido de aluminio. Como sales de metales de este tipo entran en consideración todas las sales de metales divalentes tales como, por ejemplo, las sales divalentes del cobalto, zinc, manganeso, cobre, hierro, magnesio, cadmio, níquel. Las espinelas poseen la fórmula estructural  $MAl_2O_4$ , en donde M representa el metal divalente. A partir de esta fórmula empírica resulta automáticamente la cantidad de sal metálica que debe ser añadida de acuerdo con la invención a la disolución de hidrocioruro de aluminio. Dado que el entramado de espinelas puede contener también puntos defectuosos, en el caso de la cantidad de metal M o de la cantidad de sal metálica, referido a la matriz de  $Al_2O_3$ , puede apartarse uno también del valor estequiométricamente calculado. Por lo general, la cantidad de sal metálica asciende, referido a la matriz de  $Al_2O_3$ , a 30 hasta 80, preferiblemente a 50% en moles.

50 Preferiblemente, esta disolución se mezcla todavía con gérmenes de cristalización que fomentan la formación del entramado de espinelas. En particular, gérmenes de este tipo determinan una reducción de la temperatura para la formación del entramado de espinelas en el tratamiento térmico subsiguiente. En calidad de gérmenes entran en consideración espinelas muy finamente dispersas, por ejemplo espinela de zinc, con un tamaño medio de partículas

menor que 0,1  $\mu\text{m}$ . Por lo general, son suficientes 2 a 3% en peso de gérmenes, referido a la espinela resultante.

Esta suspensión a base de hidrocloreuro de aluminio y sal metálica, así como, eventualmente, gérmenes de cristalización, se concentra entonces por evaporación hasta su secado, p. ej. mediante secado por pulverización, liofilización, granulación o mediante secador de rodillos y se somete a un tratamiento térmico (calcinación). Esta calcinación tiene lugar en dispositivos adecuados para ello, por ejemplo en hornos de empuje, de cámara, tubulares o microondas, o en un reactor de lecho fluidizado. Son particularmente adecuados hornos rotativos tubulares que hacen posible una elevada producción con un tiempo de permanencia pequeño. Conforme a una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, se puede proceder también de manera que la suspensión acuosa a base de hidrocloreuro de aluminio y sal metálica se inyecta directamente en el equipo de calcinación sin una eliminación previa del agua.

La temperatura para la calcinación no debe rebasar 1100°C. El límite inferior de temperatura depende del rendimiento deseado de espinela de aluminio y del contenido en cloro residual deseado. La formación de espinelas se inicia ya, en función del tipo de espinela, a partir de aprox. 400°C, pero, con el fin de mantener bajo el contenido en cloro y alto el rendimiento en espinelas, se aplicarán sin embargo temperaturas algo más elevadas. Para la espinela de zinc, la temperatura preferida se encuentra, p. ej., en aprox. 850°C.

El tiempo para la calcinación se encuentra, por lo general, por debajo de 30 minutos y puede ascender, en función del tipo de espinela, a sólo unos pocos minutos.

En el caso de la calcinación resultan aglomerados de la espinela de aluminio en forma de cristalitas primarios casi esféricos, entendiéndose por el término "nano" un tamaño de partículas de, generalmente, 1 a 100 nm. Estos aglomerados se desaglomeran en una etapa subsiguiente, pudiendo emplearse todos los procedimientos de desaglomeración conocidos en cerámica tales como, por ejemplo, la molienda o aportación de energía de ultrasonidos, dado que en el presente caso se trata de aglomerados blandos que se pueden destruir de forma relativamente fácil. La desaglomeración tiene lugar, preferiblemente, a temperaturas de 20 a 100°C, de manera particularmente preferida a 20 hasta 90°C. Preferiblemente, para la desaglomeración sirve una molienda en húmedo o en seco, teniendo lugar la molienda en húmedo preferiblemente en un molino de atrición o en un molino de bolas con mecanismo agitador, mientras que la molienda en seco se lleva a cabo en un molino de chorro de aire. Dado que las nanopartículas a las que se aspira como producto en el caso de la molienda son extremadamente reactivas, antes o durante la molienda se añaden preferiblemente aditivos que impiden una aglomeración renovada de las nanopartículas. Por lo tanto, es particularmente ventajoso llevar a cabo la desaglomeración subsiguiente en forma de una molienda en húmedo. Para la molienda en húmedo se adecuan molinos de vibración, molinos de atrición, molinos de bolas, molinos de bolas con mecanismo agitador o dispositivos similares. En este caso, se ha mostrado particularmente ventajoso el empleo de molinos de bolas con mecanismo agitador. La duración de la molienda depende de la resistencia mecánica de los aglomerados y de la finura deseada y, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, se encuentra habitualmente entre 2 y 6 horas. La molienda en húmedo o desaglomeración se lleva a cabo ventajosamente en un medio acuoso, pero también pueden emplearse disolventes alcohólicos u otros disolventes orgánicos. Así, por ejemplo después de una molienda durante seis horas en agua, se obtiene una suspensión acuosa de espinela de aluminio nanocristalina con un valor  $d_{90}$  de aproximadamente 30 nm. La suspensión obtenida después de la molienda en húmedo puede transformarse en un polvo definido mediante secado por pulverización, secado en lecho fluidizado, granulación o liofilización.

Otra posibilidad consiste en modificar las superficies de la nanoespinela y, con ello, obtener una adaptación en disolventes orgánicos y masas de revestimiento.

Para la modificación de acuerdo con la invención de la superficie de estas nanopartículas con agentes de revestimiento tales como, p. ej., silanos o siloxanos, existen dos posibilidades. Conforme a la primera variante preferida, la desaglomeración puede realizarse en presencia de agentes de revestimiento, por ejemplo al añadir el agente de revestimiento al molino durante la molienda. Una segunda posibilidad estriba en destruir primeramente los aglomerados de las nanopartículas y, a continuación, tratar las nanopartículas con agentes de revestimiento, preferiblemente en forma de una suspensión en un disolvente.

En calidad de disolventes para la desaglomeración entran en consideración, como ya se ha mencionado antes, tanto agua como disolventes habituales, preferiblemente aquellos a los que se recurre también en la industria de los barnices tales como, por ejemplo, alcoholes  $C_1$ - $C_4$ , en particular metanol, etanol o isopropanol, acetona, tetrahydrofurano, acetato de butilo. Si la desaglomeración tiene lugar en agua, debería añadirse un ácido inorgánico u orgánico, por ejemplo HCl,  $HNO_3$ , ácido fórmico o ácido acético, con el fin de estabilizar las nanopartículas resultantes en la suspensión acuosa. La cantidad de ácido puede ascender a 0,1 hasta 5% en peso, referido al óxido mixto. A partir de esta suspensión acuosa de las nanopartículas modificadas en condiciones ácidas, se separa entonces mediante centrifugación preferiblemente la fracción de grano con un diámetro de partículas menor que 20

nm. A continuación, se añade el agente de revestimiento, preferiblemente un silano o siloxano, a temperatura elevada, por ejemplo a aprox. 100°C. Precipitan las nanopartículas así tratadas, se separan y se secan para formar un polvo, por ejemplo mediante liofilización.

- 5 Como agentes de revestimiento adecuados entran en consideración en este caso preferiblemente silanos o siloxanos y sus mezclas.

Además de ello, en calidad de agentes de revestimiento son adecuadas todas las sustancias que pueden unirse físicamente a la superficie de los óxidos mixtos (adsorción) o pueden unirse a la superficie de las partículas de óxidos mixtos mediante la formación de un enlace químico. Dado que la superficie de las partículas de óxidos mixtos es hidrófila y están disponibles grupos hidroxilo libres, en calidad de agentes de revestimiento entran en consideración alcoholes, compuestos con funciones amino, hidroxilo, carbonilo, carboxilo o mercapto, silanos o siloxanos. Ejemplos de agentes de revestimiento de este tipo son poli(alcohol vinílico), ácidos mono-, di- y tri-carboxílicos, aminoácidos, aminas, ceras, tensioactivos, ácidos hidroxycarboxílicos, organosilanos y organosiloxanos.

15 En calidad de silanos o siloxanos entran en consideración compuestos de las fórmulas



20 en donde representan

R, R', R'', R''' - iguales o diferentes uno de otro, un radical alquilo con 1-18 átomos de C o un radical fenilo o un radical alquilfenilo o fenilalquilo con 6-18 átomos de C o un radical de la fórmula general  $-(C_mH_{2m-O})_p-C_qH_{2q+1}$  o un radical de la fórmula general  $-C_sH_{2s}Y$  o un radical de la fórmula general  $-XZt-1$ ,

25 n un número entero con el significado  $1 \leq n \leq 1000$ , preferiblemente  $1 \leq n \leq 100$ ,  
 m un número entero  $0 \leq m \leq 12$  y  
 p un número entero  $0 \leq p \leq 60$  y  
 q un número entero  $0 \leq q \leq 40$  y  
 30 r un número entero  $2 \leq r \leq 10$  y  
 s un número entero  $0 \leq s \leq 18$  e  
 Y un grupo reactivo, por ejemplo grupos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados tales como grupos (met)acrilóilo, vinilo o alilo, grupos amino, amido, ureido, hidroxilo, epoxi, isocianato, mercapto, sulfonilo, fosfonilo, trialcóxilisililo, alquildialcoxilisililo, dialquilmonoalcóxilisililo, anhídrido y/o carboxilo, grupos imido, imino,  
 35 sulfito, sulfato, sulfonato, fosfina, fosfito, fosfato, fosfonato y  
 X un oligómero t-funcional con  
 t un número entero  $2 \leq t \leq 8$  y  
 Z de nuevo un radical

40  $R[-Si(R'R'')-O-]_n Si(R'R'')-R'''$  o ciclo- $[-Si(R'R'')-O-]_r Si(R'R'')-O-$  tal como se define precedentemente.

En este caso, el oligómero X t-funcional es preferiblemente un:

45 oligoéter, oligoéster, oligoamida, oligouretano, oligourea, oligo-olefina, haluro de oligovinilo, dihaluro de oligovinilideno, oligoimina, alcohol oligovinílico, éster, acetal o éter de alcohol oligovinílico, co-oligómero de anhídrido maleico, oligómero de ácido (met)acrílico, oligómero de ésteres del ácido (met)acrílico, oligómero de amidas del ácido (met)acrílico, oligómero de imidas del ácido (met)acrílico, oligómero de nitrilo del ácido (met)acrílico, de manera particularmente preferida oligoéter, oligoéster, oligo-uretano.

50 Ejemplos de radicales de oligoéteres con compuestos del tipo  $-(CaH_{2a-O})_b-CaH_{2a}-u$   $O-(CaH_{2a-O})_b-CaH_{2a}-O$ , con  $2 \leq a \leq 12$  y  $1 \leq b \leq 60$ , p. ej. un radical dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, un radical dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, un radical dibutilenglicol, tributilenglicol o tetrabutilenglicol. Ejemplos de radicales de oligoésteres son compuestos del tipo  $-CbH_{2b}-(C(CO)CaH_{2a}(CO)O-CbH_{2b})_c-u$   $-O-CbH_{2b}-(C(CO)CaH_{2a}(CO)O-CbH_{2b})_c-O-$ , con a y b diferentes o iguales a  $3 \leq a \leq 12$ ,  $3 \leq b \leq 12$  y  $1 \leq c \leq 30$ , p. ej., un oligoéster a base de hexanodiol y ácido adípico.

b) Organosilanos del tipo  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$   
 R = alquilo tal como metil-, etil-, propil-,  
 60 m = 0, 1-20  
 R' = metilo, fenilo,

-C4F9, 0CF2-CHF-CF3, C6F13, -O-CF2-CHF2  
 -NH2, N3, SCN, -CH=CH2, -NH-CH2-CH2-NH2,  
 -N(CH2-CH2-NH2)2  
 -OOC(CH3)C = CH2  
 -OCH2-CH(O)CH2  
 -NH-CO-N-CO-(CH2)5  
 -NH-COO-CH3, -NH-COO-CH2-CH3, -NH-(CH2)3Si(OR)3  
 -Sx-(CH2)3Si(OR)3  
 -SH  
 -NR'R''R''' (R' = alquilo, fenilo; R'' = alquilo, fenilo, R''' = H, alquilo, fenilo, bencilo,  
 C2H4NR'''' con R'''' = A, alquilo y R'''' = H, alquilo).

Ejemplos de silanos del tipo arriba definido son, p. ej., hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{CH}_3)_{2n+2}$ , en donde  $n$  es un número entero  $2 \leq n \leq 1000$ , p. ej., polidimetilsiloxano 200® fluid (20 cSt).

Hexametil-ciclo-trisiloxano, octametil-ciclo-tetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie  $(\text{Si-O})_r(\text{CH}_3)_{2r}$ , en donde

$r$  es un número entero  $3 \leq r \leq 12$ ,

dihidroxitetrametildisiloxano, dihidroxihexametiltrilosiloxano, dihidroxioctametiltetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie

$\text{HO}-(\text{Si-O})_n(\text{CH}_3)_{2n}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$  o

$\text{HO}-(\text{Si-O})_n(\text{CH}_3)_{2n}[\text{Si-O}]_m(\text{C}_6\text{H}_5)_2m-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$ , en donde

$m$  es un número entero  $2 \leq m \leq 1000$ ,

se prefieren los  $\alpha,\omega$ -dihidroxisiloxanos, p. ej. polidimetilsiloxano (grupos extremos OH, 90-150 cST) o polidimetilsiloxano-co-difenilsiloxano (grupos extremo dihidroxi, 60 cST).

Dihidrohexametiltrisiloxano, dihidrooctametiltetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie

$\text{H}-(\text{Si-O})_n(\text{CH}_3)_{2n}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$ , en donde

$n$  es un número entero  $2 \leq n \leq 1000$ , se prefieren los  $\alpha,\omega$ -dihidroxisiloxanos, p. ej. polidimetilsiloxano (grupos extremos hidruro,  $M_n = 580$ ).

Di(hidroxipropil)hexametiltrisiloxano, dihidroxipropil)octametiltetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_u[\text{Si-O}]_n-(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_u-\text{OH}$ , se prefieren los  $\alpha,\omega$ -dicarbinolpolisiloxanos con  $3 \leq u \leq 18$ ,  $3 \leq n \leq 1000$  o sus compuestos sucesores modificados con poliéter a base de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) en calidad de homopolímero o polímero mixto  $\text{HO}-(\text{EO/PO})_v-(\text{CH}_2)_u[(\text{Si-O})_t(\text{CH}_3)_{2t}]-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_u-(\text{EO/PO})_v-\text{OH}$ , se prefieren los  $\alpha,\omega$ -di(carbinolpoliéter)-polisiloxanos con  $3 \leq n \leq 1000$ ,  $3 \leq u \leq 18$ ,  $1 \leq v \leq 50$ .

En lugar de grupos  $\alpha,\omega$ -OH pasan a emplearse, asimismo, los correspondientes compuestos difuncionales con grupos epoxi, isocianato, vinilo, alilo y di(met)acrililo, p. ej. polidimetilsiloxano con grupos vinilo extremos (850 – 1150 cST) o TEGORAD 2500 de la razón social Tego Chemie Service.

También entran en consideración los productos de esterificación de trisiloxanos etoxilados/propoxilados y siloxanos superiores con copolímeros de ácido acrílico y/o copolímeros de ácido maleico en calidad de compuesto modificante, p. ej. BYK Silclean 3700 de la razón social Byk Chemie o TEGO® Protect 5001 de la razón social Tego Chemie Service GmbH.

En lugar de grupos  $\alpha,\omega$ -OH pasan a emplearse asimismo los correspondientes compuestos difuncionales con  $-\text{NHR}''''$  con  $\text{R}'''' = \text{H}$  o alquilo, p. ej. los aceites de aminosilicona generalmente conocidos de las razones sociales Wacker, Dow Corning, Bayer, Rhodia, etc. que portan sobre su cadena polímera grupos (ciclo)-alquilamino o (ciclo)-alquilimino repartidos sobre la cadena de polisiloxano.

c) Organosilanos del tipo  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$  y  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ , en donde significan  
 R un alquilo tal como, p. ej. metilo, etil-, n-propil-, i-propilo, butil-,  
 n 1 a 20.

Organosilanos del tipo  $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$  y  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ , en donde significan

R un alquilo tal como, p. ej., metil-, etil-, n-propil-, i-propil-, butil-,

R' un alquilo tal como, p. ej. metil-, etil-, n-propil-, i-propil-, butil-,

R un cicloalquilo

n un número entero de 1 – 20

x+y 3

x 1 ó 2

y 1 ó 2.

Organosilanos del tipo  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$ , en donde significan

R un alquilo tal como p. ej. metil-, etil-, propil-,

5 m un número entre 0,1 – 20

R' metil-, fenilo, -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>; OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>,  
-SCN, -CH=CH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  
-OOC(CH<sub>3</sub>)C=CH<sub>2</sub>,

10 -OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>, -NH-CO-N-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, -NH-COO-CH<sub>3</sub>,

-NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,

-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>, -Sx-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>, -SH-NR'R''R''' (R' = alquilo,  
fenilo;

R'' = alquilo, fenilo; R''' = H, alquilo, fenilo, bencilo, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NR''''R''''' con

R'''' = A, alquilo y

15 R''''' = H, alquilo.

Silanos preferidos son los silanos recogidos en lo que sigue:

trietoxisilano, octadeciltrimetoxisilano,

metacrilatos de 3-(trimetoxisilil)-propilo, acrilatos de 3-(trimetoxisilil)-propilo,

20 metacrilatos de 3-(trimetoxisilil)-metilo, acrilatos de 3-(trimetoxisilil)-metilo,

metacrilatos de 3-(trimetoxisilil)-etilo, acrilatos de 3-(trimetoxisilil)-etilo,

metacrilatos de 3-(trimetoxisilil)-pentilo, acrilatos de 3-(trimetoxisilil)-pentilo,

metacrilatos de 3-(trimetoxisilil)-hexilo, acrilatos de 3-(trimetoxisilil)-hexilo,

metacrilatos de 3-(trimetoxisilil)-butilo, acrilatos de 3-(trimetoxisilil)-butilo,

25 metacrilatos de 3-(trimetoxisilil)-heptilo, acrilatos de 3-(trimetoxisilil)-heptilo,

metacrilatos de 3-(trimetoxisilil)-octilo, acrilatos de 3-(trimetoxisilil)-octilo,

metiltrimetoxisilanos, metiltriethoxisilanos, propiltrimetoxisilanos, propiltriethoxisilanos, isobutiltrimetoxisilanos,

isobutiltriethoxisilanos, octiltrimetoxisilanos, octiltriethoxisilanos, hexadeciltrimetoxisilanos, pentiltrimetoxisilanos,

feniltriethoxisilanos, tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctiltriethoxisilanos, tetrametoxisilanos, tetraetoxisilanos,

30 tetraetoxisilanos oligoméricos (DYNASIL® 40, razón social Degussa), tetra-n-propoxisilanos, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilanos,

3-glicidiloxipropiltriethoxisilanos, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilanos,

viniltrimetoxisilanos, viniltriethoxisilanos, 3-mercaptopropiltrimetoxisilanos, 3-aminopropiltrimetoxisilanos, 3-

aminopropiltriethoxisilanos, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilanos, propiltrimetoxisilanos triamino-funcionales

(DYNASYLAN® TRIAMINO razón social Degussa), N-(n-butil-3-aminopropiltrimetoxisilanos, 3-

35 aminopropilmetildietoxisilanos.

Los agentes de revestimiento, en este caso en particular los silanos o siloxanos, se añaden preferiblemente en relaciones molares de nanopartículas de espinelas de aluminio a silano de 1:1 a 10:1. La cantidad de disolvente en la desaglomeración asciende, por lo general, a 50 hasta 90% en peso, referido a la cantidad total de nanopartículas de espinela de aluminio y disolvente.

40 La desaglomeración puede tener lugar mediante molienda y simultánea modificación con el agente de revestimiento, preferiblemente a temperaturas de 20 a 150°C, de manera particularmente preferida a 20 hasta 90°C.

45 Si la desaglomeración tiene lugar mediante molienda, la suspensión se separa a continuación de las perlas de molienda.

Después de la desaglomeración, la suspensión puede calentarse todavía hasta 30 horas para completar la reacción. A continuación, el disolvente se separa por destilación y el residuo remanente se seca. Puede ser también ventajoso dejar en el disolvente las nanopartículas de espinela de aluminio modificadas y utilizar la dispersión para aplicaciones posteriores.

50 También es posible suspender las nanopartículas de espinela de aluminio en los correspondientes disolventes y llevar a cabo la reacción con el agente de revestimiento después de la desaglomeración en una etapa ulterior. Las espinelas de aluminio producidas de acuerdo con la invención pueden emplearse de muchas maneras tal como se ha descrito al comienzo. La espinela de zinc se adecua, en virtud de su hueco de banda, como absorbedor de UV en revestimientos. En masas de revestimiento, la espinela de zinc ofrece la ventaja de la absorción UV con el aumento simultáneo de la resistencia al rayado y a la abrasión, condicionados por la dureza Mohs de 8.

60 Además, el material nanoestructurado puede utilizarse como material catalizador o como material semiconductor para diodos luminosos y displays.

La espinela de cobalto ya se ha descrito como un pigmento estable a alta temperatura. Con el procedimiento de

acuerdo con la invención pueden formularse nano-suspensiones de forma sencilla y eficaz. La incorporación en sistemas aglutinantes y formulaciones es posible sin problemas. De manera particular, la espinela de cobre se adecua, en virtud de la gran superficie activa y debido al ion cobre, como material catalíticamente activo.

## 5 Ejemplos

### Ejemplo 1:

Una disolución acuosa al 50% de hidrocloreto de aluminio se mezcló con cloruro de zinc, de forma que después de la calcinación, la relación de óxido de aluminio a óxido de zinc ascendía 50:50. Después de homogeneizar la disolución mediante agitación, tiene lugar el secado en un evaporador rotatorio. La mezcla de hidrocloreto de aluminio - cloruro de zinc sólida se desmenuzó en un mortero, resultando un polvo tosco.

El polvo se calcinó en un horno rotativo tubular a 850°C. El tiempo de contacto en la zona caliente ascendió a como máximo 5 min. Se obtuvo un polvo blanco, cuya distribución del grano correspondía al material de entrega.

Un análisis de la estructura por rayos X demostró que se trata de espinela de zinc. El contenido en cloro residual se encuentra por debajo de 100 ppm. Las imágenes de la REM (microscopía de electrones reticulada) de alta resolución muestran cristalitas de < 10 nm, que se presentan en forma aglomerada.

En otra etapa, se suspendieron 40 g de espinela de zinc en 160 g de agua. La suspensión se desaglomeró en un molino de bolas con mecanismo agitador vertical de la razón social Netzsch (tipo PE 075). Las perlas de molienda empleadas consistían en óxido de zirconio (estabilizado con itrio) y presentaban un tamaño de 0,3 mm. El valor del pH de la suspensión se controló cada 30 min y se mantuvo en un pH de 4 - 4,5 mediante la adición de ácido nítrico diluido. Al cabo de 6 horas, la suspensión se separó de las perlas de molienda y se caracterizó con ayuda de una centrífuga de disco analítica de la razón social Brookhaven en relación con la distribución del grano. En este caso, se encontró una d90 de 55 nm.

### Ejemplo 2:

Una disolución acuosa al 50% de hidrocloreto de aluminio se mezcló con cloruro de cobalto-II, de modo que después de la calcinación, la relación de óxido de aluminio a óxido de cobalto ascendía a 50:50. Después de homogeneizar la disolución mediante agitación, tiene lugar el secado en un evaporador rotatorio. La mezcla de hidrocloreto de aluminio - cloruro de cobalto-II sólida se desmenuzó en un mortero, resultando un polvo tosco.

El polvo se calcinó en un horno rotativo tubular a 1000°C. El tiempo de contacto en la zona caliente ascendió a como máximo 5 min. Se obtuvo un polvo azul oscuro, cuya distribución del grano correspondía al material de entrega. Un análisis de la estructura por rayos X demostró que está presente un entramado de espinelas.

En otra etapa, se suspendieron 40 g de la espinela de cobalto en 160 g de agua. La suspensión se desaglomeró en un molino de bolas con mecanismo agitador vertical de la razón social Netzsch (tipo PE 075). Las perlas de molienda empleadas consistían en óxido de zirconio (estabilizado con itrio) y presentaban un tamaño de 0,3 mm. El valor del pH de la suspensión se controló cada 30 min y se mantuvo en un pH de 4 - 4,5 mediante la adición de ácido nítrico diluido. Al cabo de 6 horas, la suspensión se separó de las perlas de molienda y se caracterizó con ayuda de una centrífuga de disco analítica de la razón social Brookhaven en relación con la distribución del grano. En este caso, se encontró una d90 de 60 nm, una d50 de 34 nm y una d10 de 15 nm.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de nanopartículas a partir de espinelas de aluminio, caracterizado porque se mezcla una disolución acuosa de hidrocloreuro de aluminio con una sal de un metal, cuyo óxido puede formar un entramado de espinelas con óxido de aluminio, a continuación se seca, se calcina en el espacio de menos de 30 minutos y, los aglomerados, así obtenidos, se desmenuzan.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de hidrocloreuro de aluminio se emplea un compuesto de la fórmula química  $Al_2(OH)_xCl_y$ , en donde x es un número entre 2,5 y 5,5 e y es un número entre 3,5 y 0,5, ascendiendo la suma de x+y siempre a 6.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sal de metal para la formación del entramado de espinelas se emplean sales de cobalto, zinc, manganeso, cobre, hierro, magnesio, cadmio o níquel.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea 30 a 80% en peso de sal de metal referida a la matriz de  $Al_2O_3$ .
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la calcinación se lleva a cabo a temperaturas por debajo de 1100°C.
- 20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión acuosa a base de hidrocloreuro de aluminio y sal de metal se inyecta directamente en el equipo de calcinación sin previa eliminación del agua.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aglomerados formados durante el tratamiento térmico se desmenuzan en una etapa subsiguiente mediante una molienda en húmedo o en seco.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aglomerados formados durante el tratamiento térmico se desmenuzan en una etapa subsiguiente mediante una molienda en húmedo, en el que, durante o después de la molienda en húmedo, se añaden a la suspensión resultante acrilatos, poli(alcoholes vinílicos), polietilenglicoles, estearatos o emulsiones de ceras.
- 30 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aglomerados formados en el tratamiento térmico se desmenuzan en una etapa subsiguiente mediante una molienda en húmedo, y la suspensión obtenida se somete a un secado por pulverización, liofilización o granulación.
- 35 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque los aglomerados se desaglomeran y, al mismo tiempo, se modifica la superficie de los nanopigmentos con agentes modificantes, preferiblemente con un silano o siloxano.
- 40 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque los aglomerados se desaglomeran mediante molienda en molinos de bolas con mecanismo agitador.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque los aglomerados se desaglomeran mediante molienda o mediante la acción de ultrasonidos a 20 hasta 90°C.
- 45 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la desaglomeración se efectúa en un alcohol  $C_1-C_4$  en calidad de disolvente.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la desaglomeración se lleva a cabo en acetona, tetrahidrofurano, acetato de butilo y demás disolventes empleados en la industria de los barnices.
- 50 15.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la relación molar de nanopartículas a agentes de revestimiento es de 1:1 a 10:1.