



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 374 479**

②1 Número de solicitud: 201001071

⑤1 Int. Cl.:
C01F 7/32 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C04B 35/10 (2006.01)

①2

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **06.08.2010**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2012**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
17.02.2012

⑦1 Solicitante/s: **Universitat de València**
Avda. Blasco Ibáñez, 13
46010 Valencia, ES

⑦2 Inventor/es: **Bastida Cuairán, Joaquín;**
Ibáñez Puchades, Rafael;
Urquiola Casas, María del Mar y
Pardo Ibáñez, Pablo Rafael

⑦4 Agente: **No consta**

⑤4 Título: **Procedimiento de obtención de corindón nanocristalino a partir de alumbres naturales o sintéticos.**

⑤7 Resumen:

Procedimiento de obtención de corindón nanocristalino a partir de alumbres naturales o sintéticos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de corindón nanocristalino, caracterizado porque comprende una primera etapa de tratamiento térmico a presión ordinaria de la materia prima empleada en el procedimiento hasta una temperatura superior a la del último accidente endotérmico del registro de análisis térmico diferencial de la materia prima efectuado hasta 925°C; y una segunda etapa de enfriamiento brusco desde la temperatura máxima alcanzada en la etapa anterior hasta temperatura ambiente. Asimismo, la presente invención está referida al corindón nanocristalino obtenible a partir del procedimiento descrito, así como a múltiples usos de dicho corindón. Adicionalmente, este material puede desagregarse, por ejemplo mediante molienda de alta energía, para dar lugar a un árido fino que puede ser usado como abrasivo o como carga funcional en polímeros plásticos u otro tipo de materiales.

ES 2 374 479 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de corindón nanocristalino a partir de alumbres naturales o sintéticos.

5 **Campo técnico**

La presente invención pertenece al sector de la industria química. Más concretamente, se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de corindón (alfa-alúmina) nanocristalino a partir de alumbres naturales o sintéticos.

10 **Estado de la técnica anterior a la invención**

Existen diversas fases cristalinas (diferentes polimorfos) de composición Al_2O_3 , las cuales, además de su interés industrial para la obtención de aluminio, tienen un alto interés tecnológico dada su alta dureza, resistencia al desgaste, resistencia al ataque químico, estabilidad térmica y alto punto de fusión, propiedades en las que destaca el polimorfo alfa (alfa-alúmina o corindón) frente a los demás polimorfos de la alúmina (Kim *et al.*, 2008, "Influences of precursor and additive on the morphology of nanocrystalline alfa alumina", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 1521-1524). Como consecuencia de estas propiedades, entre sus principales aplicaciones se encuentra su empleo en abrasivos, refractarios, implantes ortopédicos y odontológicos, piedras preciosas o aplicaciones aeroespaciales, entre otras posibilidades.

En los últimos años, se vienen asimismo desarrollando aplicaciones específicas de la alúmina nanoestructurada como materia prima para la fabricación de monocristales, cargas especiales para polímeros, catálisis, ultrafiltración, etc. (Krell A, Ma H, 1999, Nanocorundum -Advanced synthesis and processing- NanoStructured Materials, 11, 8, 1141-1153).

El corindón (alfa-alúmina) se presenta como fase cristalina en pocas asociaciones minerales naturales y, con más frecuencia, en asociaciones artificiales. A su vez, puede encontrarse como constituyente cristalino único, o bien formando parte de asociaciones minerales integrantes de materiales cerámicos, refractarios, abrasivos, etc. Constituye asimismo un producto intermedio en la producción de aluminio por el método de fusión Hall-Heroult a partir de bauxitas procesadas por el método Bayer.

En general, es posible obtener corindón a presión ordinaria mediante métodos sol-gel, los cuales se basan en la obtención en primer lugar de polimorfos intermedios de alúmina a partir de hidróxido u oxi-hidróxido, siendo dichos polimorfos intermedios transformados posteriormente en polimorfo alfa al ser sometidos a un tratamiento térmico adicional. Según se describe en trabajos como los desarrollados por Kim *et al.* (anteriormente mencionados), dichos métodos sol-gel permiten obtener nanoalúminas laminares que presentan ventajas relevantes, principalmente, en aplicaciones funcionales y estructurales.

Básicamente, los métodos sol-gel constan de dos fases o etapas: una primera, en la que se produce corindón, y una segunda en la que se produce la desagregación del material. En la primera etapa, el corindón es obtenido empleando como materia de partida hidróxido de aluminio. Una vez preparado el sol correspondiente, se añaden al mismo fases cristalinas que operan como semillas de cristalización. A continuación, se practica una etapa de desecación y, eventualmente, un tratamiento térmico adicional a una temperatura relativamente baja, para posteriormente efectuar un tratamiento térmico a una temperatura más elevada hasta obtener alfa-alúmina. En la segunda etapa, la alfa-alúmina obtenida es desagregada, frecuentemente mediante el empleo de suspensiones que impiden la agregación de partículas, pudiéndose obtener el producto final a partir de procesos como la atomización, centrifugación o filtración a vacío, con o sin tratamiento superficial.

Así, por ejemplo, la solicitud US2004184984 se refiere a la producción de alfa-alúmina a partir de diversos precursores como el alumbre amónico. El procedimiento contempla la preparación de una suspensión del material precursor sembrado con "semillas" convenientemente dispersas en dicha suspensión. Una vez retirada el agua de la suspensión mediante filtrado y secado, el material es sometido a una etapa de calcinación a una temperatura comprendida entre 600 y 890°C hasta obtener, finalmente, alfa-alúmina.

Por su parte, la patente US7022305 describe la obtención de partículas primarias de corindón a partir de una solución acuosa de nitratos o cloruros de aluminio con semillas cristalinas, ulterior calcinación, separación de sales y nueva calcinación a 700-975°C, seguida de un proceso final de fraccionamiento.

En la literatura de patentes, es posible encontrar a su vez procedimientos de obtención de alúmina a partir de minerales. Así, en ES443069 se describe un procedimiento de obtención de alúmina a partir de arcillas y otros productos aluminosos, el cual consiste en someter sucesivamente el mineral a acondicionamiento (activación y molienda), desagregación en ácido sulfúrico diluido y dilución y separación de lodos, quedando un líquido claro que se enfría y satura con ácido clorhídrico para precipitar cristales de cloruro de aluminio hidratado que se calcinan para obtener alúmina.

A diferencia de los métodos anteriores, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de corindón de baja cristalinidad (nanocristalino) en la porción inferior del tramo de formación de corindón que se reconoce en la descomposición térmica de alumbres (empleando este término, en lo sucesivo, para denominar sulfatos que comprenden alúmina en su composición) en estado sólido a presión ordinaria (Apte NG *et al.*, 1988a, "Kinetic

Modelling of Thermal Decomposition of Aluminium Sulfate”, Chem. Eng. Communications, 74, 47-61; y Apte NG *et al.*, 1988b, “Thermal decomposition of aluminium-bearing compounds”, Journal of Thermal Analysis, 34, 4, 975-981). De este modo, mediante cocción directa a una temperatura adecuada (por encima de 900°C) a presión ordinaria, se consigue evitar la formación de los polimorfos de baja temperatura de la alúmina (denominados alúminas intermedias) que, en caso de haberse formado previamente, dan lugar a una fase alfa-alúmina (corindón) de mayor densidad.

Asimismo, el tratamiento térmico (o cocción) a temperaturas superiores a 900°C permite llevar a cabo el procedimiento evitando el empleo de tratamientos ácidos o alcalinos, previa o posteriormente a la obtención del producto sólido de cocción, diferenciándose así de los procedimientos tradicionalmente empleados en la obtención de alúmina a partir de alunitas (véase, por ejemplo, el descrito en la patente ES443069).

Otra particularidad del procedimiento de la invención frente a otros procedimientos del estado de la técnica es su sencillez, al permitir hacer uso de materias primas procedentes de depósitos minerales del grupo de los alumbres o productos derivados de su deshidratación (o fases artificiales de composición equivalente), o bien minerales como la alunita o natroalunita (o soluciones sólidas de dichos minerales), así como productos de su deshidratación y/o deshidroxilación parcial o total que, por procesamiento térmico por encima de 900°C a presión ordinaria, dan lugar a corindón. Estos depósitos minerales de alunita han sido empleados minoritariamente en la producción de alúmina y en la actualidad prácticamente no se utilizan ya que, como es sabido, la alúmina es obtenida prácticamente en su totalidad por el método Bayer. De este modo, a diferencia de otros procedimientos basados en el empleo de soluciones o procesos sol-gel, el presente procedimiento emplea materias primas (naturales o sintéticas) en estado sólido, las cuales no necesitan una especial molienda o ser previamente fundidas, pudiéndose incorporar directamente al tratamiento térmico en granza o pulverizadas. Esta simplicidad del procedimiento hace que sea más fácilmente adaptable a procesos industriales de producción en masa.

De manera adicional, el procedimiento de la invención permite obtener un producto de naturaleza nanocristalina, constituido por nanopartículas primarias en forma tabular o de placa en agregados microcristalinos y porosos, lo que facilita su proceso de desagregación ulterior en polvos con aplicación inmediata como abrasivos ultrafinos y como cargas (o fillers) en plásticos u otros tipos de materiales. Esta característica supone una ventaja importante del producto objeto de la invención, dado que el corindón compacto es un material duro y de difícil molienda.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere, por tanto, a un nuevo procedimiento para la obtención de corindón (alfa-alúmina) nanocristalino, caracterizado porque comprende:

- (a) una primera etapa de tratamiento térmico a presión ordinaria de la materia prima empleada en el procedimiento, hasta una temperatura superior a la del último accidente endotérmico, del registro de análisis térmico diferencial (ATD) de la materia prima, efectuado hasta 925°C;
- (b) una segunda etapa de enfriamiento brusco desde la temperatura alcanzada en la etapa (a), hasta temperatura ambiente.

La etapa (a) de tratamiento térmico o cocción de la materia prima empleada en el procedimiento se lleva a cabo mediante el empleo de cualquier proceso de calentamiento conocido y, preferentemente, mediante el empleo de hornos fijos o rotatorios, de modo continuo o discontinuo y sin necesidad de emplear atmósferas controladas. A la hora de llevar a cabo dicha etapa (a) de tratamiento térmico de la materia prima empleada en el procedimiento, es posible emplear los resultados de interpretación de análisis térmicos suministrados en los trabajos de Apte y colaboradores [Apte NG *et al.*, 1988a, “Kinetic Modelling of Thermal Decomposition of Aluminium Sulfate”, Chem. Eng. Communications, 74, 47-61 y Apte NG *et al.*, 1988b, “Thermal decomposition of aluminium-bearing compounds”, Journal of Thermal Analysis, 34, 4, 975-981]. Como puede observarse en dichos trabajos, en función de la composición de la materia prima empleada en el procedimiento, la temperatura del tratamiento térmico puede reducirse, siempre que se halle por encima de la correspondiente a la del último accidente endotérmico que se aprecie en el registro de análisis térmico diferencial (ATD), de la materia prima empleada en el procedimiento, realizado hasta 925°C, y con verificación por difracción de rayos X (DRX) de la desaparición de fases alumbre (caracterizándose éstas por comprender sulfato y alúmina). De manera general, dicha temperatura se encuentra comprendida entre 750°C y 925°C, en un intervalo de constancia de masa según se muestra en el registro termogravimétrico (masa-temperatura) de la figura 2 que acompaña a esta descripción.

De manera preferida, es aconsejable el seguimiento del tratamiento térmico, mediante análisis por difracción de rayos X (DRX), de la composición mineralógica de los productos resultantes de dicho tratamiento, con el fin de seleccionar una temperatura y rampa de cocción tales que presenten como únicos productos corindón y sulfatos solubles. De manera general, la rampa de cocción puede desarrollarse en dos tramos: el primero y más rápido, donde se produce el secado o deshidratación de los alumbres empleados como materia prima, y un segundo tramo que puede desarrollarse a mayor o menor velocidad en función del desarrollo microestructural que se considere más adecuado de acuerdo al uso previsible del corindón nanocristalino obtenido en el procedimiento.

ES 2 374 479 A1

Por su parte, la etapa (b) de enfriamiento brusco (o “quenching”) del producto obtenido tras la etapa (a) es la responsable del carácter nanocristalino del producto final (corindón) del procedimiento, así como de su morfología final, generalmente, laminar o tabular.

5 De manera general, esta etapa (b) conlleva un descenso de temperatura desde una temperatura superior a la del accidente endotérmico de mayor temperatura registrado en el análisis térmico diferencial (ATD) de la materia prima empleada en el procedimiento, generalmente, comprendida entre 750 y 925°C, hasta temperatura ambiente. De manera particular, esta temperatura ambiente puede ser inferior a 55°C, encontrándose generalmente comprendida entre 20 y 30°C, al ser éste el intervalo de temperaturas habitual de laboratorios o plantas situadas en áreas de clima templado/cálido. No obstante, en condiciones especiales, es posible llevar a cabo el enfriamiento hasta temperaturas inferiores, incluso por debajo de 0°C.

10 En función de la técnica empleada para el enfriamiento, la velocidad a la que se lleva a cabo el enfriamiento brusco puede ser igual o superior a 0,2°C/s, preferentemente, igual o superior a 1,7°C/s y más preferentemente, igual o superior a 30°C/s.

15 En una realización preferida de la invención, dicha etapa (b) de enfriamiento brusco puede llevarse a cabo mediante extracción al aire, resultando suficiente una velocidad promedio igual o superior a 1,7°C/s desde la temperatura de cocción hasta una temperatura aproximada de 55°C y una velocidad promedio igual o superior a 0,2°C/s, desde la temperatura de cocción hasta una temperatura aproximada de 22°C.

20 Asimismo, en una realización aún más preferida de la invención, dicho enfriamiento brusco (o “quenching”) puede llevarse a cabo mediante extracción e inmersión en agua, preferentemente, a temperatura ambiente, pudiéndose alcanzar una velocidad igual o superior a 30°C/s. De manera preferida, la cantidad de agua empleada en la inmersión es la correspondiente a una relación en peso sólido-agua inferior o igual a un 1%. Adicionalmente, el enfriamiento mediante “quenching” por vertido en agua facilita la concentración del corindón, al permitir disolver en el agua de enfriamiento los co-productos solubles obtenidos en la etapa (a), según se describe más adelante, en caso de encontrarse estos presentes.

25 En realizaciones particulares adicionales de la invención, es posible llevar a cabo el enfriamiento de modo que se alcancen velocidades superiores de enfriamiento como, por ejemplo, mediante extracción e inmersión en mezclas de agua y hielo a 0°C, en soluciones acuosas en condiciones de descenso crioscópico de la temperatura de congelación, en gases licuados, o en cualquier otro fluido no inflamable que se encuentre a temperatura igual o inferior a la del ambiente. Asimismo, también es posible llevar a cabo el enfriamiento brusco mediante proyección del producto obtenido en la etapa (a) a alta temperatura sobre al menos una superficie fija o móvil de un material químicamente inerte, preferentemente, un material de alta conductividad térmica y más preferentemente, un metal. Dicha superficie puede ser empleada a temperatura ambiente o inferior, en caso de ser enfriada mediante un proceso adecuado.

30 Como materia prima del procedimiento es posible emplear alumbres, los cuales, como es sabido, se descomponen al ser sometidos a una temperatura suficientemente elevada dando lugar a alfa-óxido de aluminio (corindón).

35 En una realización preferida de la invención, el alumbre empleado como materia prima puede consistir en un alumbre seleccionado de un grupo que consiste, preferentemente, en alumbre potásico (sulfato de aluminio y potasio), sulfato de aluminio y potasio hidratado o hidroxilado, alumbre sódico (sulfato de aluminio y sodio), sulfato de aluminio y sodio hidratado o hidroxilado, alumbre potásico-sódico, sulfato de aluminio y amonio, y sulfato de aluminio y amonio hidratado o hidroxilado, así como cualquiera de sus combinaciones. Dicho alumbre puede consistir tanto en alumbres sintéticos como en alumbres naturales, así como cualquiera de sus combinaciones. Los alumbres sintéticos, obtenidos a partir de un proceso industrial de síntesis, pueden comprender asimismo sosa, potasa, amoníaco u otros componentes y pueden ser suministrados en grana o en polvo. Por otra parte, los alumbres naturales pueden consistir en al menos un mineral, preferentemente seleccionado entre alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), natroalunita ($\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), o mezclas de sulfatos que contienen alúmina y potasa, o alúmina y sosa, entre otras posibilidades, así como cualquiera de sus combinaciones.

40 De este modo, el procedimiento descrito es adecuado tanto para la obtención de corindón a pequeña o gran escala a partir de materias primas sintéticas, como para la obtención de corindón a gran escala utilizando alumbres naturales, entendiéndose como tales minerales cuya composición incluye aluminio catiónico y anión sulfato. De entre estos últimos, son especialmente preferidos los de composiciones próximas a la alunita [$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], al originar sulfatos de aluminio alcalinos por deshidroxilación a una temperatura variable entre 480 y 590°C, según el contenido de sodio presente en la alunita. Además, es de resaltar como ventaja adicional de la invención, la disponibilidad existente de alunitas, de las que existen importantes yacimientos, por ejemplo, en EEUU o en países de la antigua URSS, conociéndose también yacimientos menores en España.

45 Por otra parte, los alumbres naturales seleccionados pueden emplearse en mayor o menor grado de fragmentación. Asimismo, en caso de seleccionarse como materia prima materiales naturales de este tipo, es posible asegurar la eficacia del procedimiento mediante un control adecuado de su composición, evitando masas contaminadas con filosilicatos, silicatos y otros minerales inadecuados y, al mismo tiempo, llevando a cabo un control de las características microestructurales del producto final obtenido. Dicho control puede llevarse a cabo mediante el empleo de técnicas como análisis microestructural por difracción de rayos X o microscopía electrónica de emisión de campo.

ES 2 374 479 A1

En una realización particular de la invención es posible emplear, como materia prima, materiales procedentes de depósitos naturales de alunita, pudiendo contener dichos depósitos cuantías variables de impurezas como cuarzo y filosilicatos (siendo más frecuentes, entre estos últimos, minerales del grupo de la caolinita). Asimismo, la sustancia útil de estos depósitos puede estar constituida por uno o varios alumbres minerales, preferentemente seleccionados de entre los grupos de minerales que se indican a continuación:

• *Grupo de la alunita:*

10	Alunita	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Natroalunita	$NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Natrojarosita	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
15	Jarosita	$KFe_2(SO_4)_2(OH)_6$
	Amonio-jarosita	$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
20	Hidronio-alunita	$H_3O \cdot Al_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Minamiita	$Ca_{0,5}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$

• *Grupo del alum (alumbres):*

25	Tamarugita	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
	Mendocita	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 11H_2O$
30	Kalinita	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 11H_2O$
	Alumbre potásico	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
35	Alumbre sódico	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
	Alumbre amónico (tschermigita)	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

• *Grupo del alunógeno:*

40	Aluminita	$Al_2SO_4(OH)_4 \cdot 7H_2O$
	Alunógeno	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$
45	Lapparentita	$Al_2SO_2(OH)_2 \cdot 9H_2O$
	Basaluminita	$Al_2SO_4(OH)_{10} \cdot 5H_2O$
50	Felsobanyita	$Al_2SO_4(OH)_{10} \cdot 5H_2O$
	Paraluminita	$Al_2SO_4(OH)_{10} \cdot 5H_2O$

• *Otros:*

55	Melanterita	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
	Szomolnokita	$FeSO_4 \cdot H_2O$
60	Rhomboclasa	$FeH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
	Paracoquimbita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
65	Coquimbita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
	Jurbanita (*)	$AlOHSO_4$

De entre las distintas combinaciones posibles, resultan especialmente preferidas para el proceso de la invención las correspondientes a minerales del grupo del alum (o sus productos de deshidratación o deshidroxilación total o parcial) y las de alunita-natrolunita, admitiéndose diferentes grados de deshidratación y/o deshidroxilación de dichos minerales.

Dependiendo del tipo de materia prima empleada en el procedimiento, de manera adicional a la alúmina, es posible obtener al menos una fase soluble en agua, la cual no se obtiene en caso de que la materia prima se encuentre únicamente constituida por sulfatos de aluminio y amonio o sulfatos de aluminio y amonio hidratado o hidroxilado.

De este modo, en una realización particular de la invención en la que se generen como co-productos de la transformación térmica de la materia prima empleada en el procedimiento, sulfatos solubles en agua como, por ejemplo, sulfatos alcalinos (generalmente, sulfato potásico o sulfato potásico y sódico), el procedimiento puede comprender a su vez una etapa adicional de eliminación de dichos sulfatos. Esta etapa, que conlleva la concentración del producto final, puede llevarse a cabo, preferentemente, mediante disolución del producto obtenido tras la etapa de enfriamiento brusco en exceso de agua. De este modo, en una realización particular en la que la temperatura sea igual o superior a 20°C, la cantidad empleada de agua puede ser superior a 10 veces la de sulfato soluble, si éste es sulfato potásico, pudiendo practicarse una estimación de la cantidad necesaria de agua en función de la naturaleza del sulfato presente, de su cuantía y de la temperatura según datos disponibles, por ejemplo, en Lide D.R, editor, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 90ª Edición, Versión Internet 2010, páginas 8-114 y siguientes, CRC Press.

Tras la etapa de disolución, puede procederse a la eliminación de la solución por filtrado, centrifugación o cualquier otra técnica de separación líquido-sólido. De esta manera, es posible obtener, por un lado, el producto insoluble (corindón) y, por otro, la disolución de, al menos, un sulfato soluble que haya podido generarse como co-producto de la transformación térmica de la materia prima del procedimiento. Dicho sulfato puede a su vez recuperarse, preferentemente, por cristalización de la fase líquida.

La correcta eliminación de los sulfatos en el producto final de corindón nanocristalino, previamente a su secado, puede comprobarse fácilmente mediante la adición de al menos una sal de bario en las últimas aguas de lavado. De este modo, en caso de no generarse ningún precipitado de sulfato de bario, se puede considerar que la eliminación de los sulfatos ha finalizado.

En una realización particular de la invención en la que la etapa de enfriamiento brusco se lleve a cabo por vertido en agua, del producto de cocción o tratamiento térmico de la materia prima del procedimiento, la separación de los sulfatos solubles puede llevarse a cabo simultáneamente a dicha etapa de enfriamiento brusco (o "quenching"). De este modo, de manera adicional a la concentración del corindón en la fase sólida como consecuencia de la disolución en el agua de enfriamiento del posible sulfato o sulfatos obtenidos como co-productos del tratamiento térmico de la materia prima, el proceso de enfriamiento se ve favorecido por la propia absorción de calor al disolverse los co-productos solubles.

Una vez finalizado el proceso, el corindón nanocristalino es obtenido en forma de agregados porosos microcristalinos de nanopartículas primarias en forma tabular o de placa. Estos agregados porosos pueden presentar forma aproximada de esfera, más o menos deformada, frecuentemente perforada y a veces fragmentada.

De manera general, es posible controlar el crecimiento de las nanopartículas primarias de corindón en función de la velocidad de enfriamiento a la que se lleve a cabo el procedimiento. Así, es posible prolongar el crecimiento, en caso de llevar a cabo un enfriamiento lento, mientras que en caso de que el enfriamiento sea brusco, es posible bloquear el crecimiento y producir adicionalmente, por choque térmico, la fracturación de los agregados e incluso de las nanopartículas primarias.

El carácter poroso de los agregados microcristalinos de las nanopartículas primarias del corindón constituye una ventaja importante de la invención puesto que facilita su proceso de desagregación ulterior a diferencia de lo que ocurre con productos de corindón compacto que, por su naturaleza no porosa, resultan difíciles de moler como consecuencia de su dureza y tenacidad.

Con objeto de verificar el carácter nanocristalino del producto obtenido es conveniente emplear técnicas adecuadas, preferentemente, análisis microestructural por difracción de rayos X y microscopía electrónica de emisión de campo a alta magnificación.

Es, asimismo, un objeto adicional de la invención, el uso del corindón nanocristalino obtenido a partir del procedimiento descrito mediante una etapa de cocción adicional (que conlleva su recristalización) para obtener productos refractarios, conformados o no. Para ello, en una realización particular de la invención, el corindón nanocristalino puede ser vertido en al menos un soporte, preferentemente, a temperatura ambiente y, con él, o desplazándose sobre él, puede ser introducido inmediatamente en al menos un horno donde tiene lugar su recristalización a una temperatura superior a la temperatura ambiente e inferior a la temperatura de fusión, de modo que cuanto mayor sea la temperatura de recristalización, menor será el tiempo requerido para la recristalización. Este ciclo adicional de cocción puede llevarse a cabo con o sin desagregación, molienda y concentración previa del corindón y puede constituir una etapa intermedia de un proceso de producción de al menos un producto refractario, tanto conformado como no conformado. De este modo, en el lapso de su introducción al horno, el corindón puede ser comprimido mediante el empleo de un dispositivo adecuado previamente a la cocción, o bien puede ser comprimido en el interior del horno.

De manera adicional, es objeto de la invención el uso del corindón nanocristalino obtenido a partir del procedimiento descrito directamente como árido de corindón nanocristalino sin desagregación ulterior, susceptible de aplicaciones muy variadas como, por ejemplo, producción de morteros por adición directa a pastas de cemento u otros aglomerantes, incorporación a pastas cerámicas por vertido en barbotina, empleo como árido filtrante o como soporte para catálisis, etc. Adicionalmente, también puede ser empleado tras una etapa de desagregación parcial o total, dando lugar a polvo nanoparticulado de corindón. En este caso, la desagregación progresiva puede originar áridos finos, e incluso muy finos, donde las nanopartículas primarias se encuentran predominantemente sueltas.

Por tanto, en una realización adicional de la invención, el procedimiento descrito puede a su vez comprender una etapa posterior de desagregación y fraccionamiento granulométrico, preferentemente, mediante molienda de alta energía, dando lugar a nanopartículas de forma elongada (forma de tablón o tabular alargada), o de placa (tabular no alargada, con predominio de dos dimensiones respecto a una tercera correspondiente al espesor) o equidimensionales (sin predominio claro de ninguna dimensión). Dicha etapa de molienda puede llevarse a cabo por procedimientos de molienda vía seca, molienda vía húmeda, tratamiento de suspensiones a elevada cizalla, sonofragmentación u otros procedimientos similares. De manera general, las nanopartículas primarias de corindón obtenidas son de orden nanométrico, determinado por la presencia de espesores iniciales predominantes inferiores a 100 nm, presentándose en agregados microcristalinos que constituyen un árido fino cuya distribución granulométrica presenta preferentemente un contenido inferior al 10% de agregados de tamaño superior a 50 micras. En el caso de efectuarse el enfriamiento brusco mediante “quenching” en agua, el máximo de frecuencia en la distribución granulométrica se encuentra por debajo de 30 micras, sin efectuar molienda alguna, obteniéndose fácilmente por desagregación un árido fino con agregados de tamaño superior a 20 micras.

Es, asimismo, un objeto adicional de la invención, la aplicación de los referidos áridos finos como abrasivos ultrafinos o como cargas funcionales de polímeros plásticos u otro tipo de materiales, procurando a los mismos dureza y resistencia a la abrasión y disminuyendo su coeficiente de dilatación térmica.

Breve descripción de las figuras

Figuras relativas al ejemplo 1

- La figura 1 muestra difractogramas del alum empleado como materia prima, donde:
 - Rayas con etiqueta A - Ficha ICDD 018-0989: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 - Rayas con etiqueta B - Ficha ICDD 018-0990: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 - Rayas con etiqueta I - Ficha ICDD 007-0017: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
- La figura 2 muestra una gráfica DTG de la materia prima desecada.
- La figura 3 muestra la curva temperatura-tiempo correspondiente a la cocción y “quenching” ulterior en aire practicados en el ejemplo 1.
- La figura 4 muestra difractogramas de productos sucesivos de reacción y “quenching” (a 574, 900 y 1100°C), así como el producto de “quenching” a 1100°C tras disolución del coproducto soluble en agua:
 - Rayas con etiqueta A - Ficha 023-0767: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$,
 - Rayas con etiqueta B - Ficha 027-1337: $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3 / 1.5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_3$,
 - Rayas con etiqueta I- Ficha 044-1414: K_2SO_4 ,
 - Rayas con etiqueta C - Ficha 074-1081: Al_2O_3 -corindón.
- La figura 5 muestra cristales mayores reconocibles en el producto de “quenching” en aire desde 1100°C.
- La figura 6 muestra el aspecto nanoestructurado de los cristales mayores de corindón del producto de “quenching” en aire desde 1100°C, tras su separación del sulfato solubilizado.
- La figura 7 muestra el producto de “quenching” en aire desde 1100°C, tras separación del sulfato solubilizado, y molienda ulterior durante 6 segundos en molino de discos de alta energía con elementos de carburo de wolframio.
- La figura 8 muestra el aspecto nanoestructurado de los cristales mayores de corindón del producto de “quenching” en aire desde 900°C, tras la separación del sulfato solubilizado.
- La figura 9 muestra la granulometría de la muestra de corindón del producto de “quenching” en aire desde 1100°C, tras la separación del sulfato solubilizado.

ES 2 374 479 A1

• La figura 10 muestra la granulometría de la muestra de corindón del producto de “quenching” en aire desde 900°C, tras la separación del sulfato solubilizado.

5 Figuras relativas al ejemplo 2

• La figura 11 muestra la gráfica temperatura-tiempo del tratamiento térmico y “quenching” correspondientes al experimento descrito en el ejemplo 2.

10 • La figura 12 muestra difractogramas del producto del tratamiento térmico a 1100°C y “quenching” en agua del experimento adicional descrito en el ejemplo 2, donde:

• Rayas con etiqueta A - Ficha 044-1414: K_2SO_4 ,

15 • Rayas con etiqueta B - Ficha 074-1081: Al_2O_3 -corindón.

• La figura 13 muestra el aspecto nanoestructurado de los agregados de corindón del producto de “quenching” en agua desde 1100°C, tras la separación del sulfato solubilizado.

20 • La figura 14 muestra un detalle de las placas nanocristalinas de corindón del producto de “quenching” en agua desde 1100°C, tras separación del sulfato solubilizado.

• La figura 15 muestra un detalle de agregado con placas nanocristalinas de mayor tamaño en el producto de “quenching” en agua desde 1100°C, tras la separación del sulfato solubilizado.

25 • La figura 16 muestra un detalle del espesor de los cristales más frecuentes en el producto de “quenching” en agua desde 1100°C, tras la separación del sulfato solubilizado.

30 • La figura 17 muestra la granulometría de la muestra de corindón del producto de tratamiento térmico (o cocción) a 1100°C y “quenching” en agua, tras separación del sulfato solubilizado.

Figuras relativas al ejemplo 3

35 • La figura 18 muestra los resultados correspondientes al ejemplo 3. En concreto, corresponden a los difractogramas de la materia prima (natroalunita-alunita) y del producto de cocción a 1100°C con quenching en aire:

• Rayas con etiqueta I - Ficha 041-1467: Natroalunita, $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$,

40 • Rayas con etiqueta A - Ficha 072-1630: Alunita, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$,

• Rayas con etiqueta C - Ficha 20-0927: $KNaSO_4$,

• Rayas con etiqueta B - Ficha 010-0173 Al_2O_3 -corindón.

45

Ejemplos

A continuación se recogen, a modo de ejemplo y con carácter no limitante, una serie de realizaciones particulares del procedimiento de la invención. En particular, los procedimientos descritos en los ejemplos 1 y 2 fueron desarrollados para la separación de α alúmina a partir de alumbre potásico deshidratado, que puede ser sintético u obtenido a partir de materias primas naturales de las que pueden existir yacimientos importantes. No obstante, dichos ejemplos de realización pueden extenderse a la utilización como materias primas de otros alumbres, y particularmente a alumbre con sodio (ejemplo 3) que, como se ha indicado anteriormente, suele asociarse a la alunita en yacimientos minerales.

55

Ejemplo 1

El siguiente ejemplo pretende describir una realización particular del procedimiento objeto de la invención sin limitarlo, no obstante, a las condiciones de operación descritas.

60

Materia prima

65 Como materia prima del procedimiento se empleó sulfato de aluminio y potasio hidratado comercial, sometido a desecación en estufa de aire forzado a 35°C durante 24 horas. La figura 1 muestra los registros difractométricos de la materia prima comercial y la materia prima desecada a 35°C durante 24 horas en estufa de aire forzado, cuyos constituyentes predominantes son alumbre potásico hexahidrato y dodecahidrato ($KAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ y $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) y alumbre potásico trihidrato y dodecahidrato ($KAl(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ y $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$).

ES 2 374 479 A1

La figura 2 muestra el análisis termogravimétrico de la materia prima desecada, registrado entre temperatura normal y 12 00°C.

5 Procedimiento

1. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico, hasta una temperatura máxima de 1200°C, se llevó a cabo en un horno eléctrico de mufla de laboratorio.

En el ejemplo de obtención, 10 g de la citada materia prima, contenida en un crisol de porcelana, fueron tratados a las temperaturas consignadas en la Tabla 1, practicando la rampa de cocción y enfriamiento recogida en la figura 3. De este modo, una vez alcanzada la temperatura máxima de cocción, se practicó un enfriamiento brusco o “quenching” mediante extracción de la muestra del horno, encontrándose el exterior del horno a temperatura ambiente. La Tabla 2 recoge el registro de tiempos sucesivos de enfriamiento.

La figura 3 muestra la curva temperatura-tiempo de la cocción y enfriamiento practicado (donde el registro de cocción fue obtenido mediante un controlador Conatec 4801 del horno y el registro de enfriamiento mediante un lector de temperaturas Lufft C120 con termopar tipo K).

TABLA 1

Tiempos sucesivos desde inicio de calentamiento

Temperatura en la rampa de calentamiento (°C)	Tiempo transcurrido desde inicio de cocción (minutos)
570	3
900	48
1100	177

TABLA 2

Temperatura-tiempo de quenching en aire

Intervalo de temperatura (°C)	Tiempos sucesivos desde inicio de quenching (minutos)
1100-584	1
584-56	9
56-22	52

La figura 4 muestra la evolución de la composición mineralógica en tres puntos de control de la cocción practicada, mediante los difractogramas de polvo desorientado de los materiales obtenidos por “quenching” a las temperaturas de 570, 900 y 1100°C, según se indica en la Tabla 1.

Los registros de difracción fueron obtenidos por el método de polvo cristalino, utilizando un equipo de difracción de rayos X Bruker D8 trabajando bajo el sistema Difrac Plus que controla las condiciones de operación e incluye programas de evaluación de los registros, mantenimiento de la base de datos ICDD, identificación de fases y estimación semicuantitativa de las mismas.

A la temperatura de 1110°C, se aprecia que el producto de transformación térmica consta únicamente de sulfato potásico y corindón.

2. Selección de condiciones de procesamiento

Los difractogramas de la figura 4, muestran que a 570°C la única fase cristalina presente es el alum deshidratado [KAl(SO₄)₂]. Dicho punto de “quenching” (570°C) de la Tabla 1 representa bien la composición final alcanzada en el segundo tramo (200-600°C) del ATG de la figura 2, mientras que los puntos de “quenching” a 900 y 1100°C se sitúan ya en el escalón inferior de dicho ATG.

La temperatura de 900°C se encuentra por encima del máximo endotérmico de alta temperatura en el ATD del alum (figura 3B de Gad GM (1950), “Thermochemical changes in alunite and alunitic clays”, J. Amer. Ceram. Soc. 33, 6, 208-210) pero el pico endotérmico no concluye hasta una temperatura próxima a 950°C. Por ello, en el registro de difracción de “quenching” a 900°C se identifica la presencia de pequeñas cuantías de un sulfato conteniendo aluminio, mientras que ello ya no ocurre a 1100°C.

Los valores de FWHM (anchura a media altura del pico de difracción) a 900 y 1100°C, para la reflexión 104 del corindón (2,56Å; 35,1° (2θ) en radiación Cu Kα) son 0,281 y 0,214° (2θ) respectivamente, lo que refleja un aumento de cristalinidad. Dicha cristalinidad puede disminuirse mediante cocciones más cortas o a menor temperatura, pero superiores a la de finalización del máximo endotérmico.

En función de la velocidad de calentamiento, la presencia de sulfato potásico y corindón como únicas fases presentes, puede obtenerse a diferente temperatura, hecho que se puede testificar con registros difractométricos.

De modo análogo, se procedería con otros alumbres utilizables como materia prima, tomando como referencia las temperaturas de descomposición establecidas en los trabajos de Apte *et al.* [Apte *et al.*, (1988a), “Kinetic Modelling of Thermal Decomposition of Aluminium Sulfate”, Chem. Eng. Communications, 74, 47-61 y Apte NG *et al.*, (1988b), “Thermal decomposition of aluminium-bearing compounds”, Journal of Thermal Analysis, 34, 4, 975-981] y efectuando comprobaciones adicionales mediante análisis por difracción de rayos X de los productos de “quenching”.

3. Separación del corindón

El producto enfriado obtenido por cocción a 1100°C y “quenching” en aire, fue sometido a agitación (en agua destilada en una proporción en peso de 1%) durante sesenta horas a temperatura ambiente. A continuación, se practicó la separación de la solución mediante filtración a vacío sobre papel de filtro Albet (60 g/m²) (RM14034252).

El difractograma superior, etiquetado como “1100 disuelto” en la figura 4, corresponde al producto obtenido tras la separación del sulfato potásico solubilizado.

Puede observarse que el registro presenta las reflexiones características del corindón, apreciándose únicamente un pequeño pico correspondiente al espaciado de máxima intensidad del sulfato potásico, cerca de 30° (2θ), debido a la presencia de pequeñas cuantías de dicha fase (evaluadas como inferiores al 1% en peso por el método de las intensidades de referencia, aplicado con la herramienta de análisis semicuantitativo del programa Diffrac Plus, Paquete de Evaluación, EVA v.9, de Bruker AXS, 2003, utilizado para la evaluación de los registros difractométricos efectuados en un equipo Bruker D8).

Resultados

Las figuras 5 a 8 corresponden a imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) a alta magnificación (equipo Hitachi 4100, trabajando a un voltaje de 30 Kv y un potencial de extracción de 10 Kev; metalización del polvo en el portamuestras previa a la observación mediante baño de oro a vacío con equipo Biorad RC500) que ponen de manifiesto el carácter nanocristalino del corindón obtenido. La figura 5 muestra la textura del producto de “quenching” a 1100°C constituido por agregados microcristalinos con poros mayores en torno a los que se disponen plaquetas de corindón nanotexturadas como se aprecia en el detalle de la figura 6, correspondiendo a las mayores placas de corindón cuya arista mayor no excede 1000 nm y cuyo espesor máximo es inferior a 200 nm.

La figura 7 corresponde al material precedente sometido a una molienda rápida de alta energía (10 g de material de “quenching” sometidos a molienda durante 6 segundos en un molino vibratorio de disco oscilante Fristch Pulverisette 9, con elementos -jarra, tapa, corona y cilindro interno- de acero con revestimiento de carburo de wolframio).

Las partículas mayores muestran una dimensión mayor inferior a 200 nm, siendo predominantemente inferior a 70 nm.

La figura 8 corresponde al producto de “quenching” desde 900°C, mostrando placas de corindón de arista mayor inferior a 600 nm y espesores aparentes (determinados por aristas o líneas de exfoliación paralelas a las caras pinacoidales ({0001}) inferiores a 75 nm.

ES 2 374 479 A1

Ello pone de manifiesto la posibilidad de disminuir el tamaño de las placas de corindón según las condiciones de cocción (temperatura y tiempo) así como de reducir el tamaño de las partículas, en un proceso de molienda que se ve favorecido por la microporosidad de los agregados microcristalinos.

5 Métodos de caracterización microestructural por difracción de rayos X análogos a los utilizados en Pardo P. *et al.* (2009), "X-ray diffraction line broadening study on two vibrating, dry milling procedures in kaolinites", *Clays and Clay Minerals* 57, 1, 25-34 para el caso de agregados de caolinita nanocristalina, pueden usarse para el control del tamaño de cristalito del corindón nanocristalino producido por "quenching", así como de los ulteriores productos de fragmentación del mismo por distintas vías.

10 Las distribuciones granulométricas (obtenidas por difracción láser) recogidas en las figuras 9 y 10 muestran el estado de agregación de los productos a los que corresponden las figuras 6 y 8.

15 El producto obtenido, dada su distribución granulométrica (más del 97% por debajo de 75 μm), composición (corindón, alfa-alúmina) y textura (agregados de cristales nanométricos) puede considerarse como un filler de nanocorindón.

Ejemplo 2

20 El objeto de este experimento fue comprobar los resultados obtenidos mediante otro procedimiento de quenching consistente, en este caso, en extracción del horno e inmersión en agua del producto de cocción.

25 *Materia prima*

La materia prima de este ejemplo fue la misma que la descrita en el ejemplo 1.

30 *Procedimiento*

En este caso, se repitió el experimento del ejemplo 1, con la diferencia de que el enfriamiento brusco se efectuó por inmersión en agua, utilizándose una relación sólido/agua de 1%. La Tabla 3 recoge la secuencia temperatura-tiempo del enfriamiento (obtenida de igual modo que en el ejemplo 1).

35

TABLA 3

Temperatura-tiempo de quenching en agua

40

Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo desde inicio de "quenching" (segundos)
1100-38	35

45

50 *Resultados*

Una vez llevado a cabo el procedimiento anterior, se analizó directamente el producto sólido obtenido tras la filtración del material granular obtenido por filtración y secado, después de vertido del sólido en agua (relación en peso materia prima inicial/agua = 5%).

55

El difractograma del material obtenido según el procedimiento descrito pone de manifiesto que, como consecuencia del vertido en agua del producto sólido obtenido por cocción, tiene lugar la puesta en solución de una parte importante del sulfato producido (ver figura 12, donde se muestran menores intensidades del pico de sulfato potásico y mayores de corindón) respecto al producto obtenido por quenching en aire (representado también en la misma figura para su comparación).

60

El contenido en corindón del producto de "quenching" en agua es del 61,4% frente al 39% del producto obtenido por "quenching" en aire (estimaciones por igual procedimiento que el descrito en el ejemplo 1). Es de notar que en el caso del quenching en agua, el producto analizado ha sido el producto sólido secado al aire, tras decantación del agua empleada para el "quenching", y sin haber practicado lavado adicional para completar la disolución del co-producto soluble.

65

ES 2 374 479 A1

Las observaciones del corindón mediante FESEM se practicaron en concentrados obtenidos como se describe en el ejemplo 1, pero sin efectuar una ulterior molienda de alta energía.

5 La figura 13 muestra una imagen de FESEM que pone de manifiesto el aspecto general de los agregados de cristales de corindón obtenidos (nótese el carácter poroso de los agregados cristalinos, manifiesto en el orificio central de los agregados de forma globular).

10 Las figuras 14 y 15 recogen imágenes de FESEM correspondientes respectivamente a las placas de tamaño de cara pinacoidal más abundante y mayor, respectivamente. Los espesores aparentes de cristalito (medidos paralelamente al haz de electrones y perpendicularmente a las caras pinacoidales {0001}, según se muestra en la figura 16) se sitúan predominantemente en el intervalo 70-115 nm, similares a los descritos para “quenching” en aire en el ejemplo 1.

15 La distribución granulométrica del material examinado en FESEM (figura 17) pone de manifiesto un máximo de frecuencia de los agregados desplazado a un valor algo mayor (20 μm) respecto al observado para las muestras observadas de quenching desde 1100°C en aire, debido a que no se ha practicado molienda de alta energía.

Conclusión

20 A partir de los resultados de este ejemplo se concluye que es posible acoplar las etapas de “quenching” y concentración de corindón para obtener corindón nanocristalino practicando el quenching en agua. Asimismo, se aprecia como este enfriamiento, más brusco que el enfriamiento en aire practicado en el ejemplo 1, permite la obtención de cristalitos de corindón con espesor similar, con una diferencia escasa en cuanto al máximo de distribución de tamaño de los agregados obtenidos mediante “quenching” en aire, ulterior lavado y molienda de alta energía del experimento 1.

30 El producto empleado para el examen en FESEM, dada su distribución granulométrica (más del 90% por debajo de 75 μm), composición (corindón o alfa-alúmina) y textura (agregados microcristalinos porosos de cristales nanométricos), obtenido con escasa molienda adicional (simple presión para facilitar la extensión sobre la cinta adhesiva del portamuestras) puede catalogarse como un árido muy fino (próximo a filler) de nanocorindón.

Ejemplo 3

35 *Materia prima*

40 En este tercer ejemplo se utilizó un alumbre natural suministrado por un proveedor de minerales para coleccionismo y museos, desecado en estufa de aire forzado a 35°C durante 24 horas. El difractograma inferior de la figura 18 corresponde al mineral utilizado como materia prima, que se ha identificado como una asociación de alunita y natroalunita.

Procedimiento

45 En este tercer ejemplo, se efectuó un tratamiento térmico análogo al descrito en el ejemplo 1, practicando asimismo “quenching” en aire y sin efectuar una concentración ulterior del corindón.

Resultado

50 Como se pone de manifiesto en el difractograma superior de la figura 18, el producto está exento de sulfatos conteniendo Al, constando únicamente de corindón y sulfato sódico-potásico (sal soluble en agua), lo que permite la concentración del corindón por lavado acuoso ulterior del sulfato sódico-potásico resultante como co-producto.

55 *Conclusión*

60 Se verifica así la posibilidad de obtener corindón por procesamiento térmico de un alumbre natural potásico-sódico, presentando un tipo de asociación mineral habitual en depósitos naturales de alunita-natroalunita.

65 En el caso de utilización de alumbres naturales, un aspecto relevante es efectuar un adecuado control de la materia prima con la finalidad de evitar contaminantes que no sean sulfatos solubles (muy frecuentemente, minerales arcillosos y cuarzo) que puedan estar presentes en el yacimiento. Materiales con tal tipo de impurezas deberían someterse a un tratamiento menos simple que incluirla, por ejemplo, una etapa preliminar de puesta en solución de los alumbres y sedimentación de los constituyentes no solubles, decantación de la solución y cristalización de la misma.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de corindón nanocristalino, **caracterizado** porque comprende:

- 5 (a) una primera etapa de tratamiento térmico a presión ordinaria de la materia prima empleada en el procedimiento hasta una temperatura superior a la del último accidente endotérmico del registro de análisis térmico diferencial de la materia prima efectuado hasta 925°C;
- 10 (b) una segunda etapa de enfriamiento brusco desde la temperatura máxima alcanzada en la etapa anterior hasta temperatura ambiente.

2. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 1, donde la etapa (b) de enfriamiento brusco se lleva a cabo a una velocidad de enfriamiento igual o superior a 0,2°C/s.

3. Procedimiento, de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 o 2, donde la etapa (b) de enfriamiento brusco se lleva a cabo mediante una técnica seleccionada de un grupo que consiste en extracción al aire, proyección sobre al menos una superficie inerte, extracción e inmersión en agua, extracción e inmersión en al menos una mezcla de hielo y agua y extracción e inmersión en al menos un fluido no inflamable a una temperatura igual o inferior a la temperatura ambiente, así como cualquiera de sus combinaciones.

4. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la materia prima empleada en el procedimiento consiste en al menos un alumbre seleccionado de un grupo que consiste en alumbre potásico, alumbre sódico, alumbre potásico-sódico, sulfato de aluminio y amonio y derivados hidratados o hidroxilados de los anteriores, así como cualquiera de sus combinaciones.

5. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la materia prima empleada en el procedimiento consiste en al menos un alumbre sintético obtenido a partir de un proceso industrial de síntesis y/o en al menos un alumbre natural.

6. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 5, donde cuando el alumbre consiste en un alumbre natural, dicho alumbre natural procede del tratamiento de al menos un mineral seleccionado de un grupo que consiste en alunita, natroalunita, sulfatos que contienen alúmina y potasa y sulfatos que contienen alúmina y sosa, así como cualquiera de sus combinaciones.

7. Procedimiento, de acuerdo a una de las reivindicaciones 5 o 6 donde, cuando la materia prima utilizada es un alumbre natural, el procedimiento comprende una etapa adicional inicial de adecuamiento o eliminación de impurezas presentes en la materia prima.

8. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde, cuando en la etapa (a) de tratamiento térmico se genera como co-producto del corindón al menos un sulfato soluble en agua, el procedimiento comprende a su vez una etapa adicional de eliminación de dicho sulfato soluble.

9. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 8, donde dicha etapa de eliminación se lleva a cabo mediante la disolución en agua del sulfato soluble, seguida de un procedimiento de separación de dicha disolución del sólido insoluble mediante una técnica de separación sólido-líquido.

10. Procedimiento, según la reivindicación 9, **caracterizado** porque comprende además una etapa de recuperación del sulfato soluble mediante cristalización.

11. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa de eliminación del sulfato soluble en agua se lleva a cabo simultáneamente a la etapa (b) de enfriamiento brusco, cuando la misma se lleva a cabo mediante extracción y vertido en agua.

12. Corindón nanocristalino obtenible a partir de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Corindón nanocristalino, de acuerdo a la reivindicación 12, **caracterizado** porque comprende nanopartículas primarias con formas tabulares o de placas de espesor mayoritariamente inferior a 100 nm, agregadas en un árido fino microcristalino cuya distribución granulométrica presenta un contenido inferior al 10% de agregados de tamaño superior a 50 micras.

14. Uso de un corindón nanocristalino, de acuerdo a la reivindicación 12 o 13, para la elaboración de productos de nanocorindón recristalizado mediante cocción ulterior.

15. Uso de un corindón nanocristalino, de acuerdo a la reivindicación 12 o 13, para la obtención de polvos nanoparticulados de corindón mediante una etapa adicional de desagregación.

ES 2 374 479 A1

16. Uso de un corindón nanocristalino, de acuerdo a la reivindicación 12 o 13, como abrasivo, con o sin desagregación o fraccionamiento mecánico adicional.

5 17. Uso de un corindón nanocristalino, de acuerdo a la reivindicación 12 o 13, como carga o árido funcional, con o sin desagregación o fraccionamiento mecánico adicional, en polímeros plásticos u otro tipo de materiales.

10 18. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque comprende una etapa adicional de desagregación del corindón, para dar lugar a un árido fino con un contenido inferior al 10% de agregados de tamaño superior a 20 micras.

15 19. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 18, donde dicha etapa de desagregación se lleva a cabo mediante molienda de alta energía.

20 20. Árido fino obtenible a partir de un procedimiento de acuerdo a una de las reivindicaciones 18 o 19.

25 21. Uso de un árido fino, de acuerdo a la reivindicación 20, como abrasivo o como carga funcional en polímeros plásticos u otro tipo de materiales.

30

35

40

45

50

55

60

65

FIGURA 1

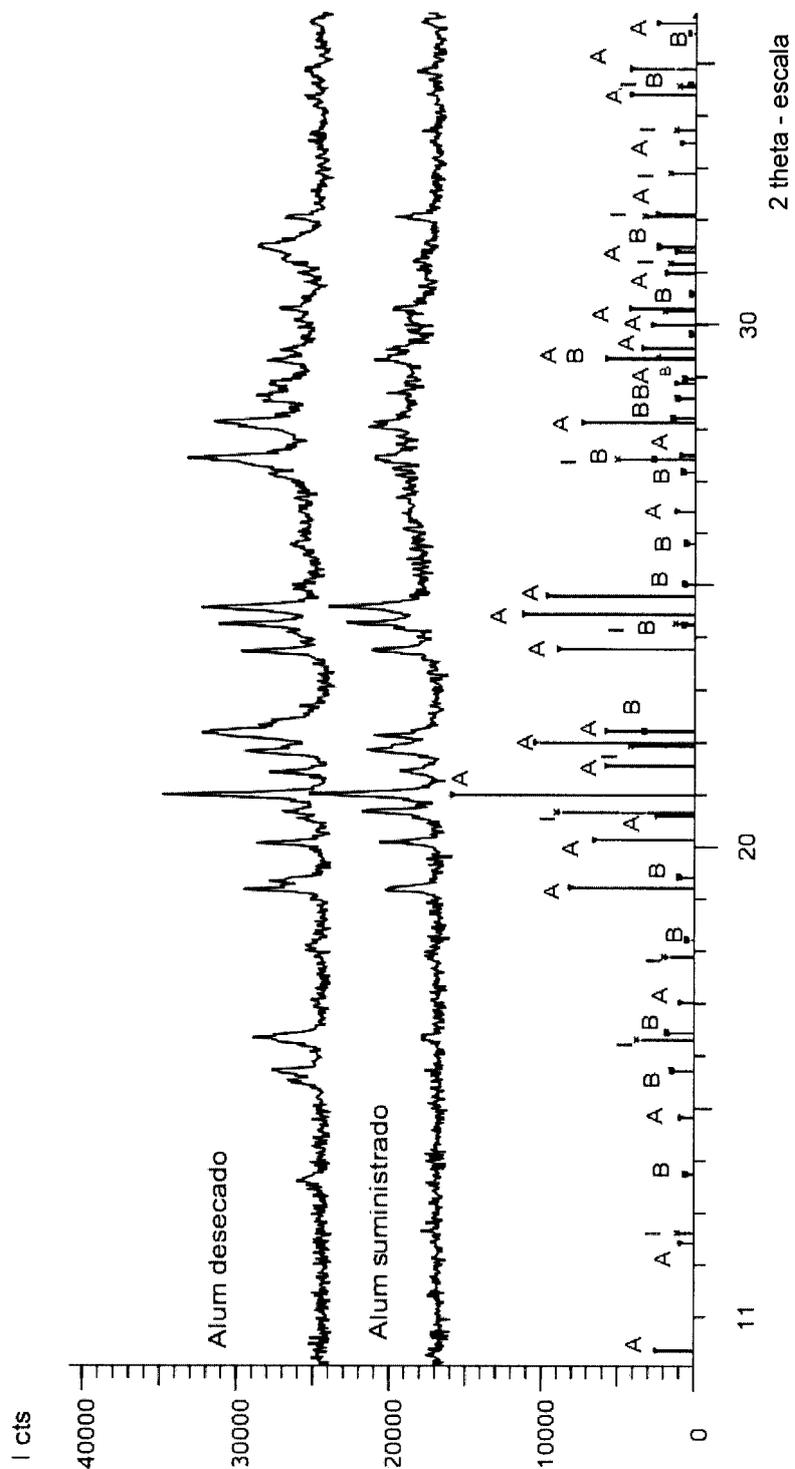


FIGURA 2

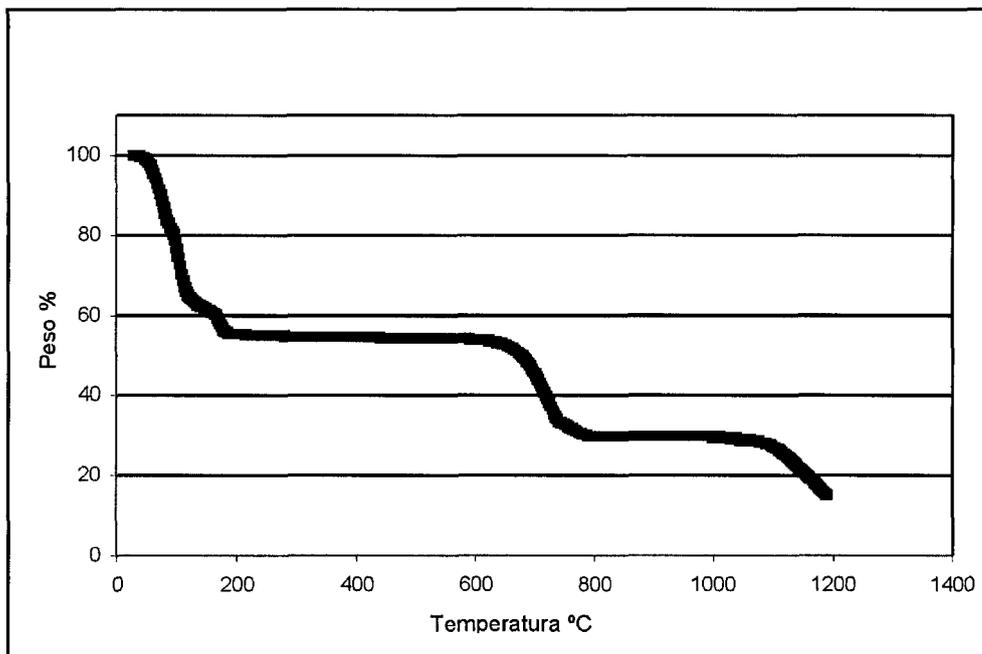


FIGURA 3

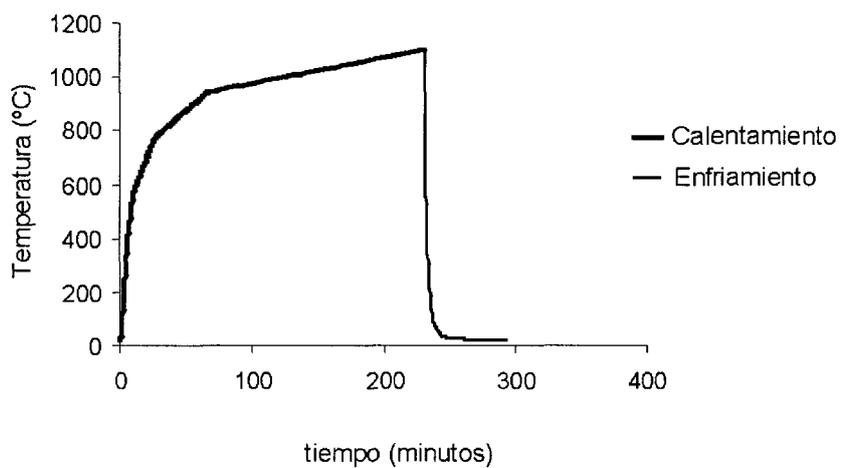


FIGURA 4

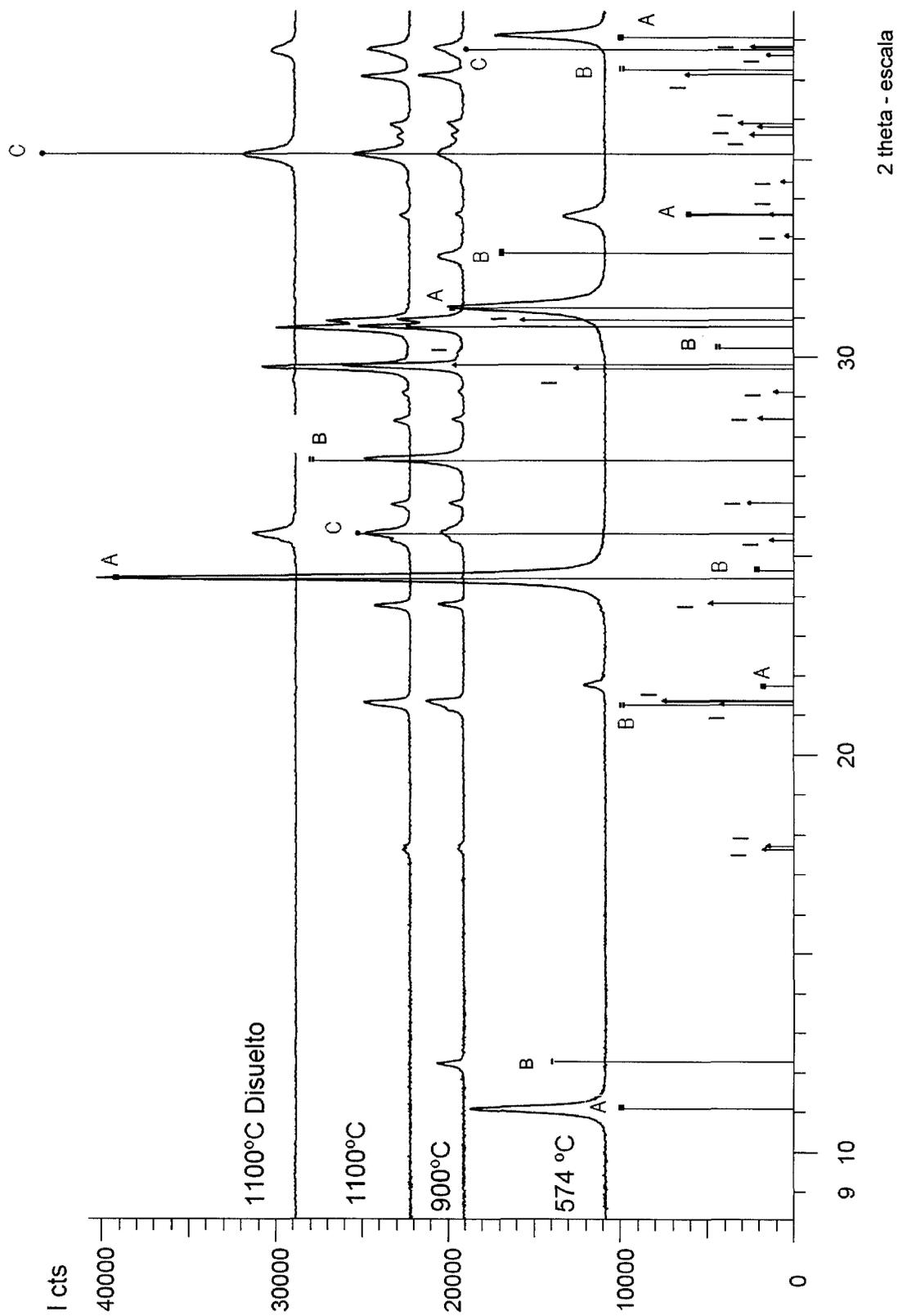


FIGURA 5

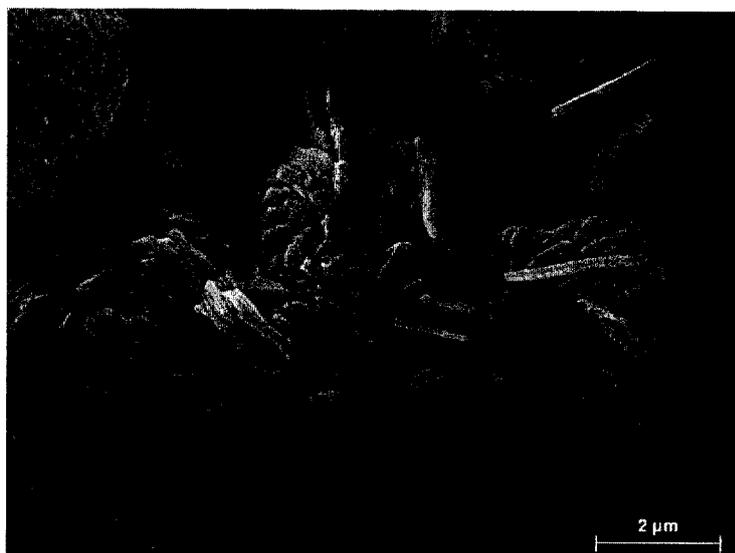


FIGURA 6



FIGURA 7

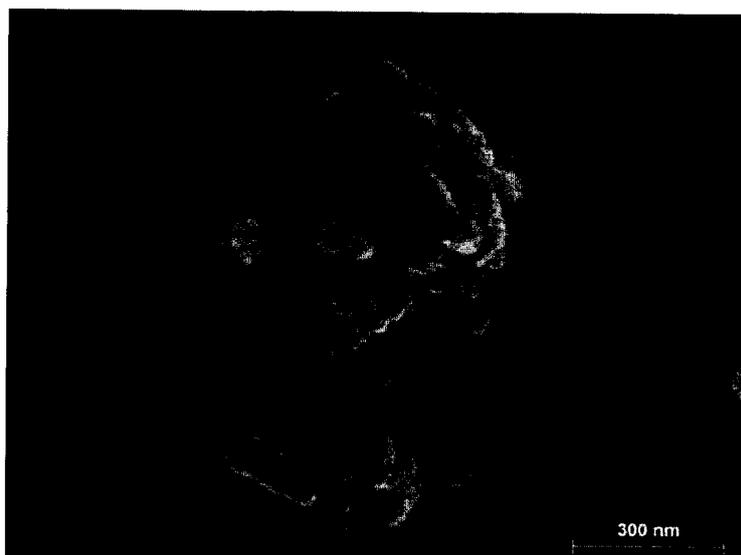


FIGURA 8

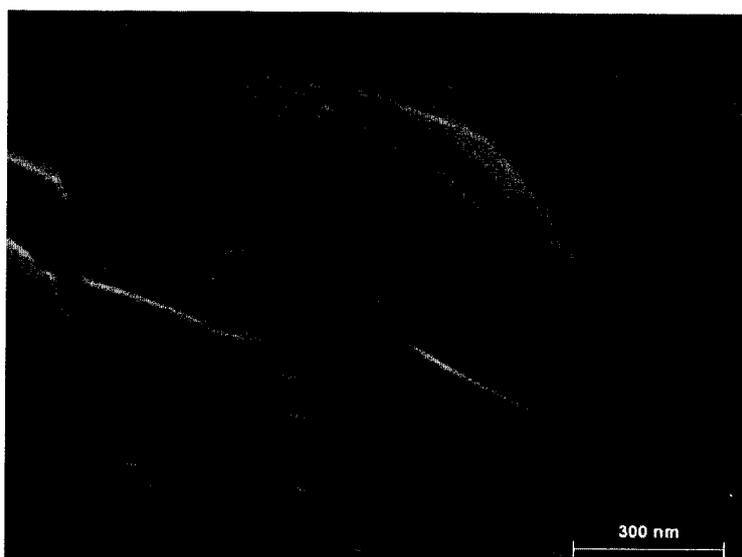


FIGURA 9

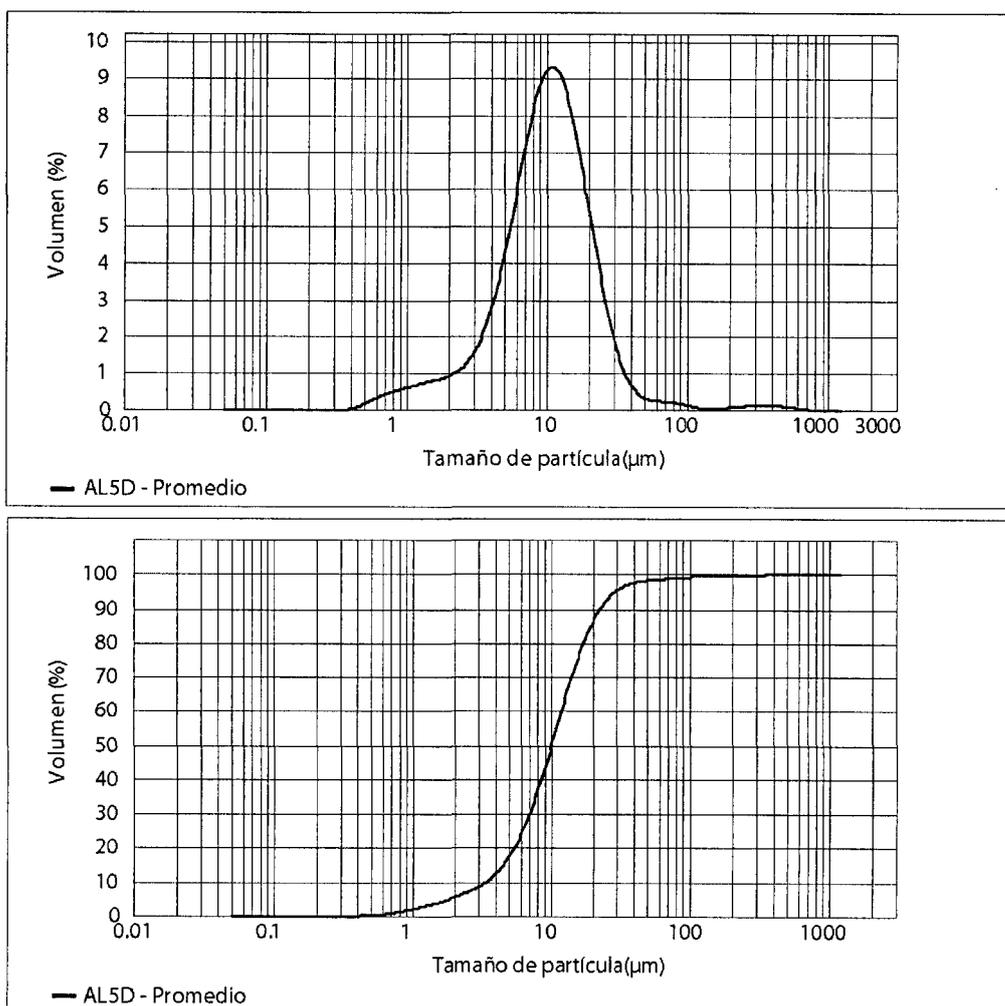


FIGURA 10

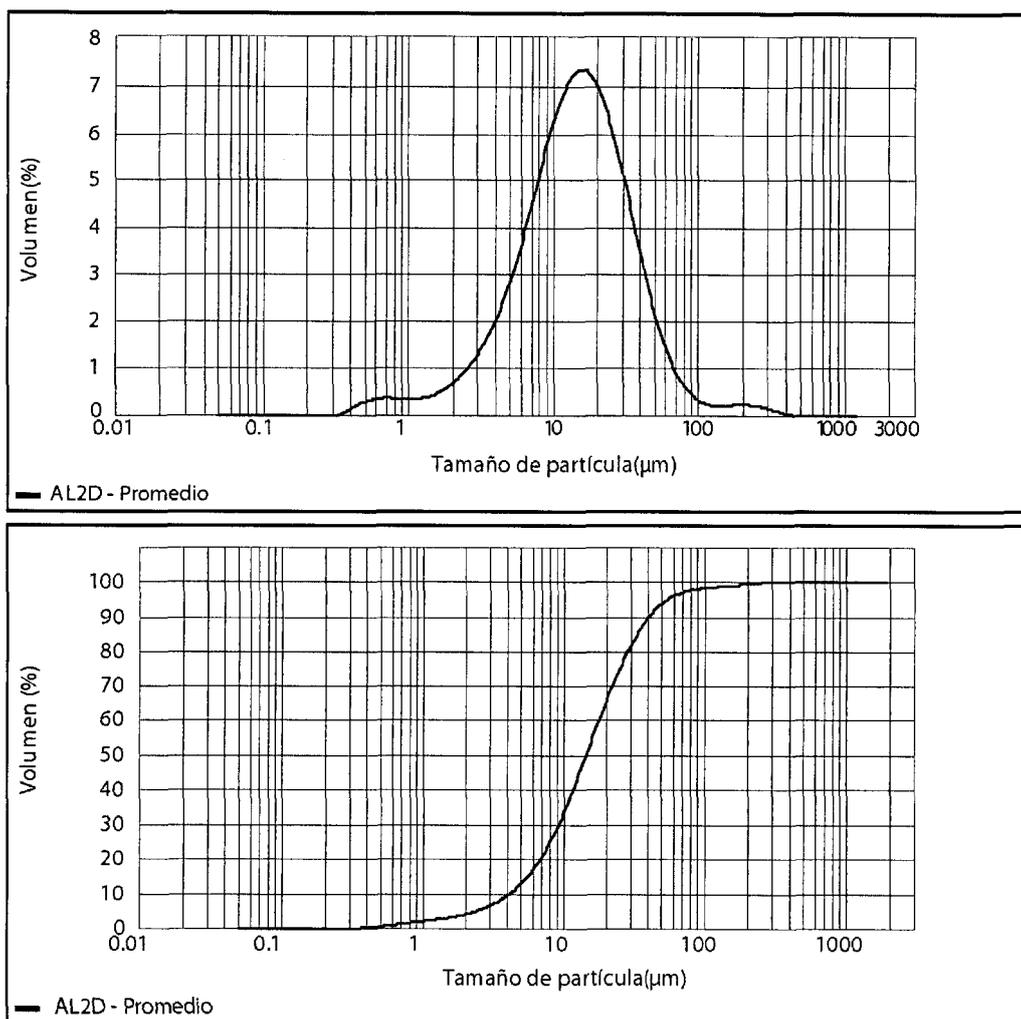


FIGURA 11

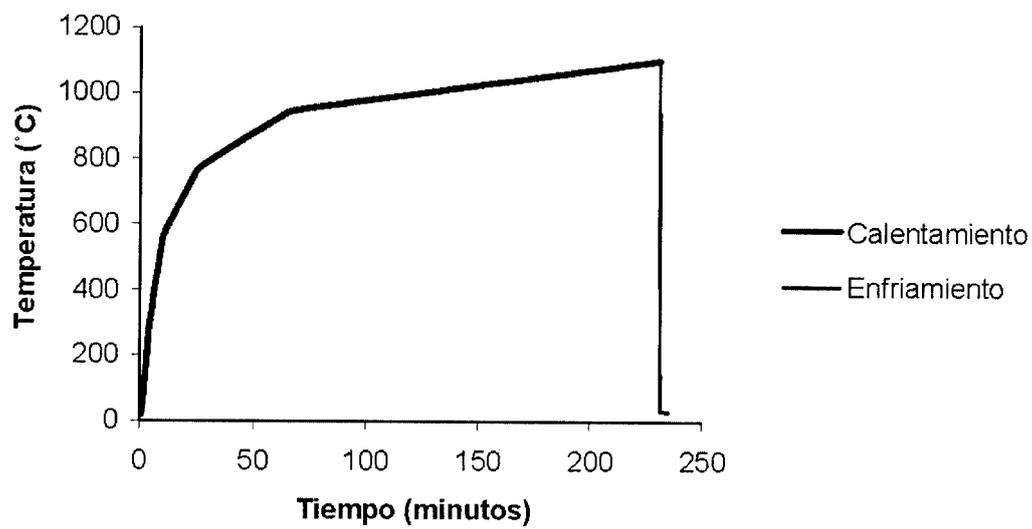


FIGURA 12

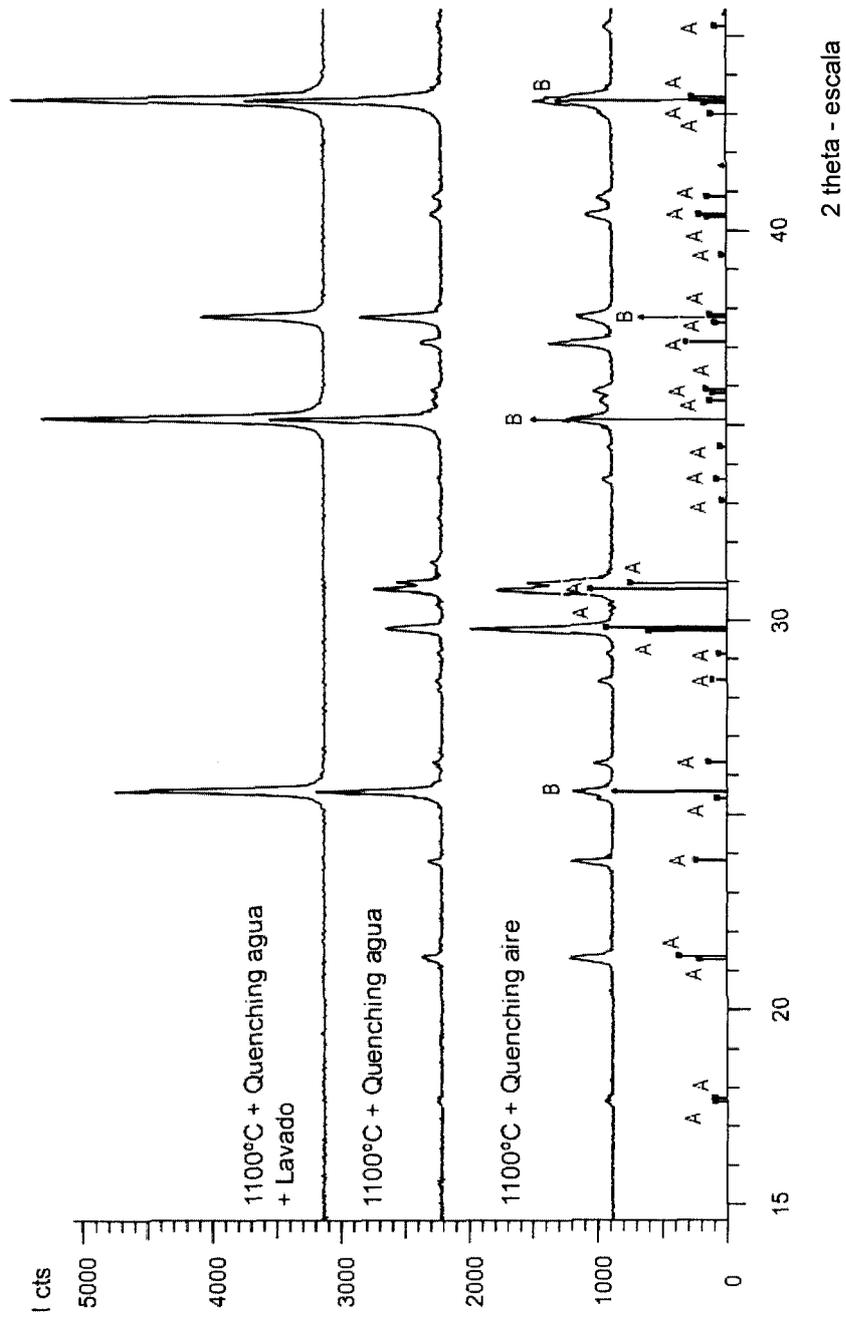


FIGURA 13

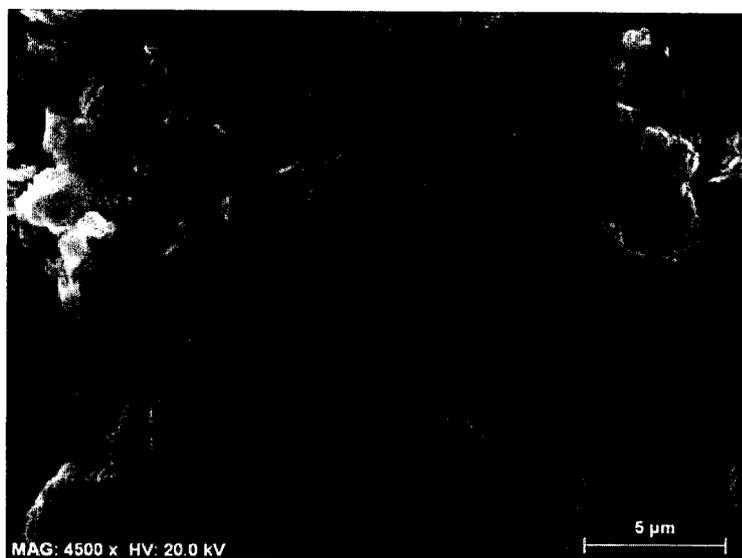


FIGURA 14



FIGURA 15



FIGURA 16



FIGURA 17

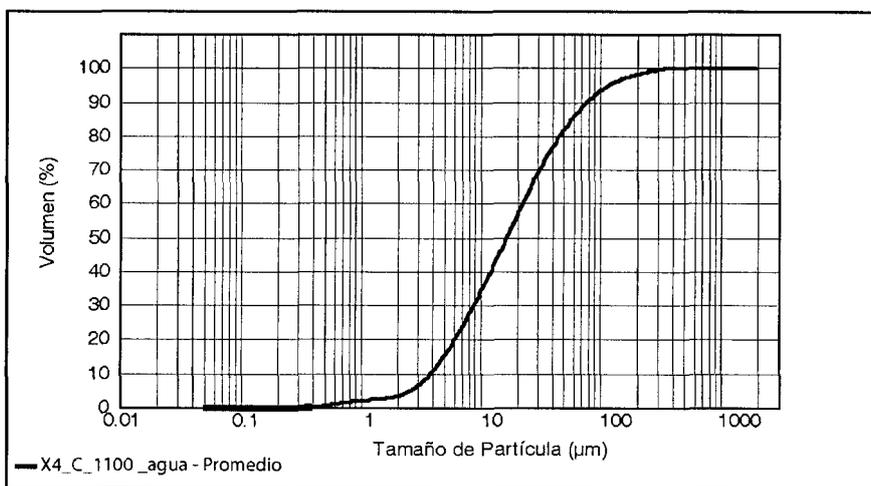
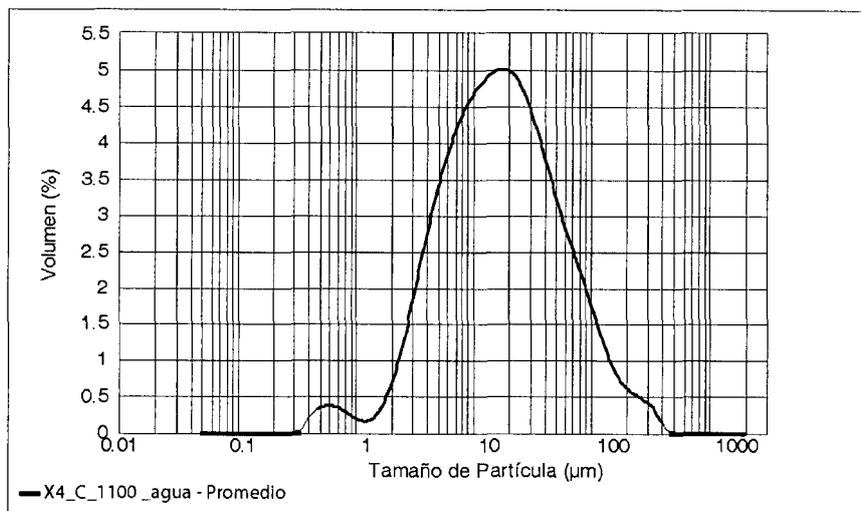
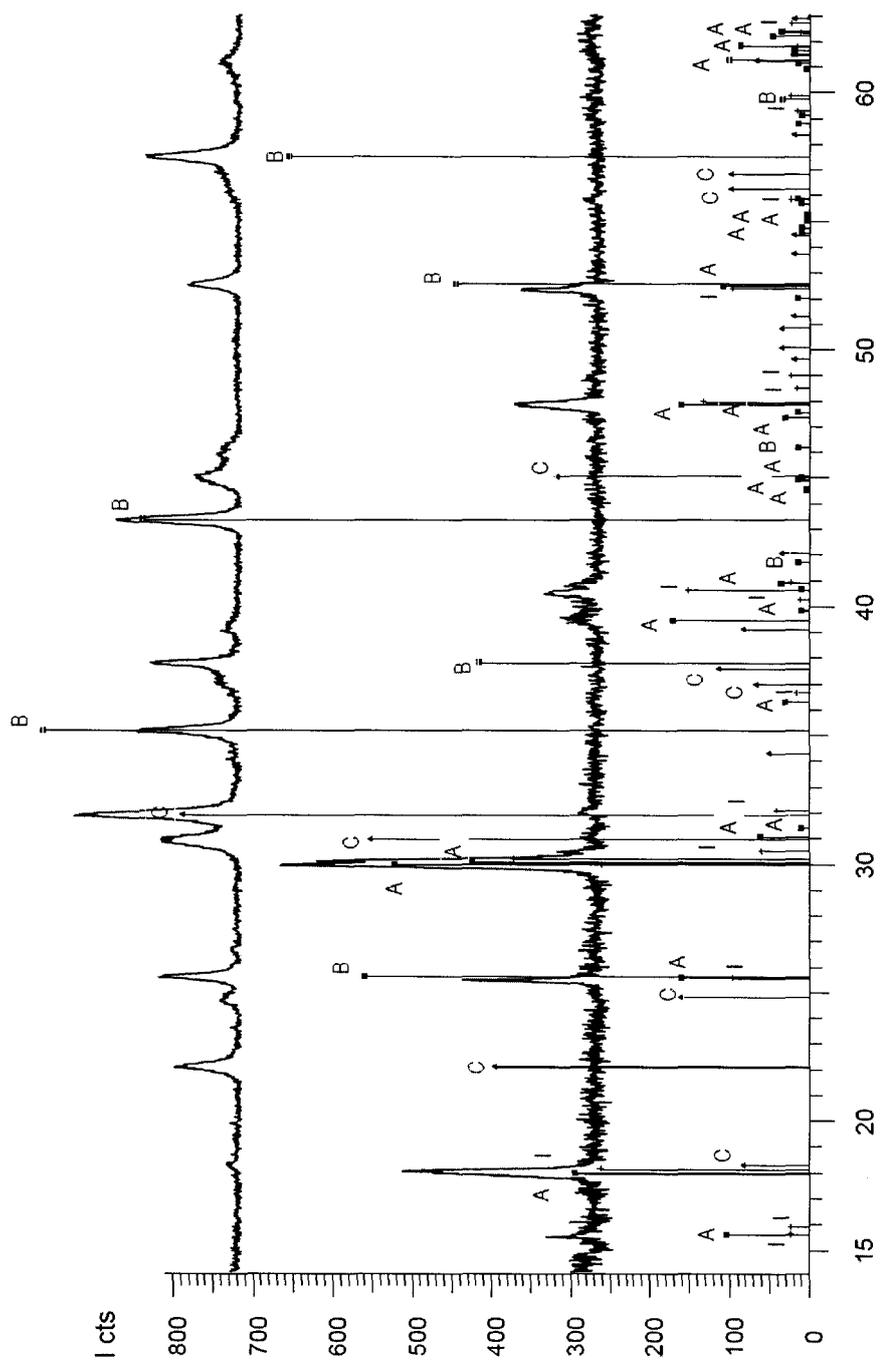


FIGURA 18



2 theta - escala



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201001071

②² Fecha de presentación de la solicitud: 06.08.2010

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5817588 A (BACHELARD et al.) 06.10.1998, ejemplo 1.	1,12,13
X	US 2004198584 A1 (WANG) 07.10.2004, párrafos [0008],[0053],[0054],[0057].	12,13
A	US 2010159226 A1 (SUCHANEK et al.) 24.06.2010, párrafos [0002],[0012],[0054],[0055].	1-20
A	US 2003098529 A1 (DRUMM et al.) 29.05.2003, párrafos [0008],[0014],[0017],[0019],[0021].	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
15.04.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01F7/32 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C04B35/10 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01F, B82Y, C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.04.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-11, 14-20	SI
	Reivindicaciones 1, 12,13	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-11, 14-20	SI
	Reivindicaciones 1, 12,13	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5817588 A (BACHELARD et al.)	06.10.1998
D02	US 2004198584 A1 (WANG)	07.10.2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de corindón nanocristalino, el corindón resultante de dicho procedimiento y los distintos usos del mismo.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de láminas hexagonales de corindón monocristalinas que comprende una etapa de tratamiento térmico a presión atmosférica y una temperatura de 980°C y a continuación una etapa de enfriamiento a temperatura ambiente. Las láminas resultantes presentan un diámetro medio de 7 micrómetros y un espesor de 500nm (ejemplo 1)

En el documento D02 se describe un corindón nanométrico y nanoporoso que presenta un diámetro medio inferior a 100nm y una amplia distribución de agregados de partículas policristalinas con tamaños comprendidos entre 500nm y 100 micras (párrafos [0008], [0053], [0054] y [0057]).

Así por tanto, el objeto de las reivindicaciones 1, 12 y 13 deriva directamente y sin equívoco de los documentos D01 y D02. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.).

Ninguno de los documentos citados ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento de obtención de corindón nanocristalino a partir de alumbres naturales o sintéticos que comprenda una etapa de enfriamiento brusco a una velocidad igual o superior a 0,2°C/s para su uso como abrasivo o como carga o árido funcional en polímeros. Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 2-11 y 14-20 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.