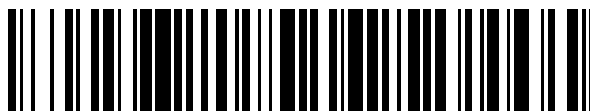


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 314**

51 Int. Cl.:

B01J 2/12 (2006.01)

C01B 31/36 (2006.01)

C01G 23/04 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2011** **E 11794160 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016** **EP 2648834**

54 Título: **Procedimiento de granulación por vía seca de partículas de tamaños nanométricos**

30 Prioridad:

10.12.2010 FR 1060379

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

12.09.2016

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

MASKROT, HICHAM

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 582 314 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 de granulación por vía seca de partículas de tamaños nanométricos

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a polvos de partículas inorgánicas de tamaño nanométrico y a su acondicionamiento en forma de gránulos inorgánicos de tamaños micrométricos o milimétricos.

- 10 A continuación, en la descripción, se hablará de nanopartícula para designar una partícula de tamaño nanométrico y de nanopolvo para designar un polvo constituido por nanopartículas.

Estado de la técnica anterior

- 15 Debido a sus propiedades específicas, las nanopartículas experimentan una popularidad creciente desde hace varios años. Efectivamente, las nanopartículas se usan como materia prima o como materia acabada en diversas industrias, tales como la aeronáutica (como nanocompuestos), la automovilística (para la realización de neumáticos, pinturas y catalizadores), la energética (nuclear, fotovoltaica, petroquímica), la cosmética (como agente estructural o de barrera de UV), la microelectrónica (componente, herramienta) y la agroalimentaria.

- 20 Sin embargo, las nanopartículas presentan igualmente numerosos inconvenientes.

- 25 Uno de estos inconvenientes es que las nanopartículas presentan la propiedad de ocupar espontáneamente el espacio disponible. Por tanto, tienen tendencia a ponerse en suspensión instantáneamente en el aire y pueden aerotransportarse por tanto fácilmente hacia las vías de entrada del cuerpo humano (orificios nasales, boca, orejas...).

- 30 De forma antagónica, pero no contradictoria, ciertos nanopolvos tienen igualmente tendencia a aglomerarse de manera espontánea debido a su alta energía superficial. Ahora bien, este estado particular de aglomeración espontánea confiere al polvo una muy mala fluidez.

Por otra parte, los nanopolvos deben almacenarse de manera cuidadosa con el fin de prevenir los riesgos de explosión, siempre presentes debido a la alta reactividad superficial de las nanopartículas.

- 35 Por todas estas razones (manipulación, almacenamiento y seguridad), las nanopartículas, una vez producidas, deben acondicionarse.

Existen dos grandes vías de acondicionamiento de nanopartículas:

- 40 - el acondicionamiento de nanopartículas en fase líquida, que consiste en poner en suspensión las nanopartículas en soluciones de diversas naturalezas (agua, alcohol, disolvente, polímeros), que se eligen en función de las transformaciones posteriores que se deseen aplicar a las nanopartículas; y

- 45 - la granulación de las nanopartículas, que consiste en formar gránulos de tamaños micrométricos aglomerando las nanopartículas entre ellos.

- 50 El acondicionamiento de los nanopolvos en forma de suspensión es interesante, pero no conviene a todas las industrias. Efectivamente, en ciertos procedimientos de elaboración de materiales, la introducción de materia debe hacerse por vía seca.

Por otro lado, la puesta en suspensión implica almacenar y transportar masas mayores de productos.

- 55 Finalmente, ciertos nanopolvos, como por ejemplo los polvos de carburos, reaccionan con el tiempo con los disolventes acuosos o alcohólicos.

Se prefiere por tanto en general acondicionar los nanopolvos procediendo a su granulación.

La granulación puede efectuarse por vía seca o vía húmeda.

- 60 En el transcurso de la granulación por vía seca, se obtienen gránulos sin usar humidificador (líquido o vapor).

- 65 Los procedimientos conocidos de granulación por vía seca se basan todos en el principio de compactación/trituración de nanopartículas (documento [1]) o, al menos, en el principio de precompactación de nanopartículas (documento [2]). Estos procedimientos necesitan por tanto el uso de piezas especialmente concebidas para resistir los diferentes esfuerzos mecánicos en la etapa de granulación.

La resistencia mecánica de los gránulos se asegura por el efecto conjugado de la disminución de la distancia entre las partículas y el aumento de su superficie de contacto, provocados por la compactación o precompactación. En el transcurso de la granulación por vía húmeda, se obtienen gránulos añadiendo un humidificador (líquido o vapor) a las partículas, que desempeña el papel de aglutinante y permite asegurar los enlaces entre las partículas.

5 Existen varios procedimientos de granulación por vía húmeda.

Los procedimientos de granulación por amasado consisten en mezclar un nanopolvo con un líquido. Estos procedimientos son muy poco usados, pues los productos intermedios deben secarse a continuación; ahora bien, esta etapa es larga y da muy a menudo productos que tienen una humedad residual demasiado alta.

Además, los gránulos obtenidos son a menudo demasiado duros y muy heterogéneos de tamaño y composición.

Finalmente, pueden encontrarse en la composición de gránulos disolventes y aglutinantes orgánicos. La composición de gránulos no es por tanto pura.

Actualmente, los procedimientos de granulación más usados son del tipo granulación mediante secado por pulverización ("spray drying" en inglés) (documentos [3] y [4]), del tipo granulación mediante enfriamiento rápido ("freeze drying" en inglés) (documentos [5] y [6]) y del tipo granulación en lecho fluidizado ("fluidized bed granulator" en inglés) (documentos [7] y [8]).

Estos tres procedimientos de granulación presentan sin embargo el inconveniente de ser complejos de aplicar.

Esta complejidad de aplicación está ligada, por una parte, a la gestión de los disolventes y gases que deben usarse o bien a temperaturas muy bajas (nitrógeno líquido a 50 °K) o bien a temperaturas muy elevadas (de 100 a 250 °C).

Por otra parte, estos procedimientos de granulación constan todos de una etapa de puesta en suspensión de las nanopartículas en un disolvente líquido que contiene eventualmente uno o varios aglutinantes orgánicos.

30 Se deduce que los gránulos así obtenidos presentan todos un contenido residual de disolvente no despreciable.

Además, a causa de este contenido residual de disolvente, los gránulos obtenidos no tienen, en ciertos casos, las propiedades mecánicas adecuadas: o bien son demasiado quebradizos para manipularse o bien demasiado duros debido a las fuerzas de capilaridad inducidas por la presencia de líquido residual.

35 Los documentos FR 1340498, US 3299132 y GB 759124 describen la granulación de materiales pulverulentos por vía seca.

40 A la vista de los inconvenientes de los procedimientos de granulación de la técnica anterior, el inventor se ha fijado como objetivo concebir un procedimiento de granulación que sea fácil de aplicar y que permita obtener gránulos de tamaño micrométrico o milimétrico.

Exposición de la invención

45 Este objetivo se consigue gracias a un procedimiento de formación de gránulos inorgánicos de tamaños micrométricos o milimétricos mediante la aglomeración de partículas inorgánicas de tamaños nanométricos, que comprende la introducción de un conjunto de partículas inorgánicas de tamaños nanométricos en un recipiente que tiene una pared interior de sección circular o casi circular y la puesta en movimiento del conjunto de las partículas a lo largo de dicha pared interior mediante la puesta en rotación del recipiente según un eje de rotación que atraviesa dicho recipiente, caracterizado porque la puesta en movimiento de las partículas se realiza en seco y la rotación del recipiente se realiza en continuo según una velocidad constante durante varias horas consecutivas.

50 En el procedimiento de granulación según la invención, la granulación se realiza en seco, es decir, que el paso del estado de partículas al estado de gránulos se hace sin la adición de un humidificador (líquido o vapor) u otro aglutinante orgánico.

Cuando se pone en rotación el recipiente, las partículas se desplazan con relación a la pared interior del recipiente y "ruedan" sobre esta pared.

60 La velocidad ideal de rotación del recipiente va a permitir una rodadura satisfactoria de las partículas sobre la pared interior del recipiente.

65 Ha de observarse que, para que el conjunto de partículas se ponga en movimiento a lo largo de la pared interior del recipiente, es necesario evidentemente, como sabe el especialista en la materia, que se ponga en rotación en recipiente, pero es necesario además, como en el caso de la granulación por vía húmeda, que la velocidad de rotación sea inferior a una velocidad crítica (de la que se hablará más adelante en la descripción); esta velocidad

crítica depende a menudo de la naturaleza de las partículas introducidas en el recipiente (su composición) y por tanto debe determinarse de forma experimental.

Más allá de esta velocidad crítica, la fuerza centrífuga ejercida sobre las partículas es demasiado alta y no permite ya a las partículas moverse sobre la pared interior.

5 Se preferirá igualmente evitar elegir una velocidad en el intervalo de velocidades situado justo por debajo de esta velocidad crítica (intervalo de velocidades que el especialista en la materia sabrá determinar); efectivamente, para estas velocidades de rotación, las partículas tendrán efectivamente un movimiento a lo largo de la pared interior, pero no formarán un “conjunto” pues varias partículas tienen entonces tendencia a despegarse del conjunto y
10 después volver a caer, provocando una dispersión de las demás partículas y perturbando así el movimiento del conjunto de partículas.

De preferencia, la velocidad de rotación del recipiente se elige de modo que el conjunto de partículas se desplace de forma extendida a lo largo de la pared interior del recipiente con relación a la forma del conjunto de partículas
15 detenido.

De preferencia, la velocidad de rotación se elige de modo que el conjunto de partículas se extienda a lo largo de la pared interior del recipiente, pero de modo que las fuerzas de rozamiento de las partículas sobre la pared y sobre las demás partículas, así como la fuerza de gravedad, superen la fuerza centrífuga que se ejerce sobre las partículas.
20

Ventajosamente, la velocidad de rotación del recipiente está comprendida entre 25 y 40 % de la velocidad crítica correspondiente a la velocidad de rotación a partir de la cual el conjunto de partículas no se pone ya en movimiento a lo largo de la pared interior, aunque el recipiente siga en rotación. A la velocidad crítica, el conjunto de partículas no se desliza ya sobre la pared interior del recipiente, sino que gira en bloque con la pared.
25

Ha de observarse que anterior y posteriormente, el término “tamaño”, aplicado a partículas, designa la dimensión mayor de estas partículas; el término “nanométrico”, aplicado a partículas, significa que el tamaño es inferior a 100 nanómetros, el término “micrométrico”, aplicado a partículas, significa que el tamaño está comprendido entre 1 micrómetro y 1 milímetro (no incluido) y el término “milimétrico”, aplicado a partículas, significa que el tamaño está
30 comprendido entre 1 milímetro y 10 milímetros.

Para determinar el tamaño de las partículas elementales (polvo bruto), se puede proceder, por ejemplo, de la manera siguiente. En primer lugar, se mide la superficie específica de las partículas (o gránulos) mediante el procedimiento de BET (procedimiento de Brunauer, Emmet y Telier), que proporciona la relación superficie/peso (en unidades m^2/g^{-1}) de las partículas. Después, se mide la densidad de las partículas de polvo mediante el procedimiento de picnómetro de helio, que proporciona el peso de las partículas por unidad de volumen. El picnómetro de helio permite determinar la densidad de un material masivo, dividido o poroso a partir de la medida muy precisa del volumen en una muestra de masa conocida. Finalmente, se calcula el diámetro medio de las partículas considerando que cada partícula es esférica.
40

El tamaño de los granos, a su vez, se determina preferentemente a partir de observaciones de microscopia electrónica de barrido (MEB).

De preferencia, el eje de rotación del recipiente está situado en el centro de la sección circular o casi circular de la pared interior.
45

En lo referente a la elección del recipiente, puede convenir cualquier recipiente que posea una pared interior de sección circular o casi circular cuya pared interior sea de un material resistente a la abrasión de las partículas.

50 Ventajosamente, el recipiente puede ser así de metal, vidrio, cerámica o polímero.

Ventajosamente, el recipiente puede ser cualquier recipiente cuyo volumen interior sea de forma esférica o cilíndrica.

El recipiente puede ser un matraz de vidrio del tipo de aquellos usados corrientemente en los laboratorios de química (por ejemplo, un matraz de la marca Quickfit™) o un cilindro, por ejemplo, un frasco cilíndrico.
55

De preferencia, el recipiente es un recipiente cerrado, que impide así cualquier salida inoportuna de partículas fuera del recipiente. Preferentemente, el recipiente es igualmente estanco.

60 Según variantes de realización, el eje de rotación del recipiente puede estar inclinado con relación a la horizontal. Puede estar inclinado así un ángulo superior a 0 e inferior o igual a 90 °C con relación a la horizontal; de preferencia el ángulo de inclinación es inferior o igual a 80 °.

Se requiere que la puesta en rotación del recipiente pueda hacerse mediante cualquier medio técnico conocido que pueda poner un objeto en rotación según un eje de rotación; puede tratarse por ejemplo de un mezclador de rodillos sobre el que se dispondrá el recipiente (teniendo entonces el recipiente una forma cilíndrica o esférica), de un rotor
65

fijado en el recipiente...

Una de las ventajas del procedimiento de granulación según la invención es que puede aplicarse en los mismos dispositivos que los usados habitualmente para la granulación por vía húmeda, como dispositivos de tambor giratorio (tambor granulador) o también dispositivos de placa giratoria (plato giratorio).

En este caso, se tendrá cuidado, de preferencia, de tapar las entradas y salidas del dispositivo, una vez se introduzcan las partículas en el interior. Por ejemplo, para el plato giratorio, se podrá disponer una tapa encima del plato con el fin de que las partículas no puedan escapar.

Asimismo, en el caso de un plato giratorio constituido por una placa provista de un reborde, la placa del plato se inclinará con relación a la vertical con el fin de que el conjunto de partículas pueda ponerse en movimiento sobre el reborde, formando aquí el reborde la pared interior de sección circular o casi circular.

Por el contrario, si el fondo del plato tiene forma esférica, no será necesario entonces inclinar el plato.

Por otro lado, como en los procedimientos de granulación por vía húmeda, se evitará llenar demasiado el recipiente de partículas. De preferencia, el volumen interior del recipiente es al menos 5 veces superior al volumen del conjunto de partículas introducido en el recipiente.

Ventajosamente, las partículas introducidas en el recipiente son de material inorgánico.

Ventajosamente, el material inorgánico es un óxido, un metal o un carburo. El material inorgánico puede ser un óxido de titanio, un óxido de silicio, un óxido de aluminio, un carburo de silicio o un carburo de titanio.

El procedimiento de granulación según la invención permite obtener gránulos micrométricos o milimétricos particularmente interesantes.

Ventajosamente, el material inorgánico es un óxido, un metal o un carburo.

Ventajosamente, el material inorgánico es un óxido de titanio, un óxido de silicio, un óxido de aluminio, carburo de titanio o carburo de silicio (SiC). De preferencia, el material inorgánico se elige entre dióxido de titanio (TiO₂), dióxido de silicio (SiO₂) o alúmina (Al₂O₃).

Ventajosamente, el gránulo es esférico o casi esférico y consta de facetas de tamaños nanométricos.

Ventajosamente, el gránulo tiene una densidad aparente al menos dos veces superior a la densidad aparente de una cualquiera de las partículas introducidas en el recipiente. El polvo granulado presenta una densidad aparente al menos dos veces superior a la del polvo inicial no granulado, de preferencia netamente superior.

El procedimiento según la invención permite obtener una granulación de nanopulvos inorgánicos (óxido, metal y carburo) mediante un procedimiento por vía seca, sin adición de aglutinante, de disolvente (vapor o líquido) y sin compactación.

Además, no es necesaria ninguna modificación exterior de la temperatura o de la presión ambiental dentro del recipiente.

No es igualmente necesaria la introducción de gas neutro o reactivo dentro del recipiente.

Finalmente, no es necesario ningún medio de agitación tal como los encontrados en los mezcladores-granuladores de alta tasa de cizallamiento (bolas...).

El procedimiento de granulación según la invención permite obtener gránulos más o menos esféricos que constan de facetas nanoestructuradas.

Las características de los gránulos obtenidos al término del procedimiento según la invención van a depender esencialmente de los parámetros de granulación aplicados, a saber de las características fisicoquímicas y estructurales del nanopulvo inicial, de la relación "volumen de polvo/volumen interior del envase", de la velocidad de rotación del recipiente, del volumen interior del recipiente, del tipo de material que compone el recipiente, del tiempo de rotación, del ángulo de inclinación del eje de rotación y de la técnica usada para la puesta en rotación del recipiente.

Según los parámetros de granulación aplicados, los gránulos tienen una dispersión de tamaño más o menos amplia que va de varias decenas de micrómetros a varios milímetros (hasta 7 mm).

La densidad aparente del nanopulvo granulado es ajustable y es posible aumentar hasta 15 veces la densidad

aparente inicial.

El nanopolvo granulado obtenido conserva su superficie específica y los gránulos se dispersan fácilmente en un disolvente bajo sonicación

5

El nanopolvo granulado presenta una fluidez que permite su tamizado sin taponamiento del tamiz.

Finalmente, la tasa de humedad no es más elevada que la tasa de humedad inicial del nanopolvo bruto.

10 La simplicidad del procedimiento de granulación según la invención permite considerar una industrialización y una aplicación rápida y de bajo coste de este procedimiento con relación a otros procedimientos usados clásicamente en el campo de los nanopolvos.

15 Están en curso de realización ensayos de conformación de materiales masivos a partir de estos gránulos. Los resultados preliminares ponen en evidencia una ganancia significativa en términos de facilidad de manipulación, disminución del volumen de almacenamiento y simplificación del protocolo de conformación de los materiales.

20 Como se acaba de ver, la aplicación del procedimiento de granulación según la invención es muy sencilla, pero sería engañoso pensar que este procedimiento era evidente para un especialista en la materia.

25 Efectivamente, como se ha precisado anteriormente, los nanopolvos tienen tendencia natural a aglomerarse. Esta es la razón por la que, en el marco de la presente invención, el inventor hace la distinción entre un estado de aglomeración espontánea de los nanopolvos (o granulación espontánea) y un estado de granulación inducida. Es importante hacer esta distinción pues un gránulo es, por definición, sinónimo de aglomerados. Ahora bien, como se precisa anteriormente, las nanopolvos se presentan naturalmente en forma de aglomerados. Los gránulos o aglomerados resultantes de una granulación espontánea siguen siendo sin embargo pulverulentos y volátiles. En el marco de la invención, los gránulos obtenidos mediante el procedimiento de granulación según la invención son objetos de tamaño micrométrico o milimétrico cuyos contornos y formas son preferentemente esféricos.

30 Aunque los nanopolvos tengan tendencia natural a aglomerarse, tienen al mismo tiempo tendencia a ocupar todo el espacio disponible. Efectivamente, es conocido que los nanopolvos tienen tendencia a comportarse como un gas frente a la temperatura. En otros términos, la agitación térmica tiende a que los granos del nanopolvo ocupen el conjunto de un volumen dado.

35 Así, no era evidente pensar que la puesta en rotación de un nanopolvo en un recipiente pudiera permitir densificar los preaglomerados formados espontáneamente y aún menos aumentar sus tamaños con el fin de formar gránulos que tienen un tamaño de varios micrómetros.

40 Efectivamente, los nanopolvos tienen como regla general una densidad aparente muy baja; para la mayoría de los nanopolvos, esta densidad aparente es inferior a 100 g/l (o sea 0,1 g/cm³). A modo de ejemplo, el óxido de titanio TiO₂ de referencia P25 fabricado por la compañía Degussa, que es un nanopolvo de referencia muy extendido en el mundo de las nanociencias, tiene una densidad aparente (o "bulk density" en inglés) de 0,09 g/cm³.

45 Además de una baja densidad aparente, las fuerzas de atracción entre las partículas del nanopolvo son tales que la puesta en movimiento de un montón de polvo (es decir, de un conjunto de partículas) resulta difícil.

50 Por otra parte, la baja masa de las partículas elementales solo les confiere una baja energía cinética. Ahora bien, la energía cinética es necesaria para acercar las partículas y procurar que haya suficientes colisiones eficaces entre ellas para que se aglomeren.

55 En resumen, aunque las partículas tengan tendencia a aglomerarse espontáneamente, hay muchos otros fenómenos físicos que entran en juego, como se explicaba anteriormente. Esta es la razón por la que el especialista en la materia no había pensado nunca que una sencilla puesta en movimiento de las partículas mediante puesta en rotación de un lecho de nanopolvos pudiese permitir su granulación.

Al contrario, la comunidad de nanociencias ha buscado largo tiempo poner a punto procedimientos más o menos complejos de granulación de nanopolvos, sin considerar nunca la solución aquí descrita.

60 La invención se comprenderá mejor a la luz del complemento de descripción siguiente, que se refiere a ejemplos de realización de gránulos según la invención y a la comparación de estos gránulos con los gránulos disponibles en el comercio.

65 Por supuesto, estos ejemplos solo se dan a modo de ilustraciones del objeto de la invención y no constituyen en ningún caso una limitación de este objeto.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa de manera esquemática un primer ejemplo de dispositivo que es posible usar para realizar la granulación según la invención

5 Las figuras 2a a 2c son fotografías obtenidas con la ayuda de un aparato fotográfico clásico que muestran respectivamente una pila de 100 mg del polvo bruto (figura 2a) usada en un primer ejemplo de realización del procedimiento según la invención y los gránulos obtenidos al cabo de 6 horas de rotación (figura 2b y 2c) en el dispositivo de granulación ilustrado en la figura 1

10 Las figuras 3a y 3b representan las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB) de gránulos obtenidos al cabo de 6 h según un primer ejemplo de realización.

La figura 4 representa de manera esquemática un segundo ejemplo de dispositivo que es posible usar para realizar la granulación según la invención.

15 Las figuras 5a a 5c representan las imágenes de gránulos observados por microscopia electrónica de barrido para diferentes tiempos de granulación según un segundo ejemplo de realización del procedimiento según la invención.

20 Las figuras 6a y 6b representan las imágenes de un gránulo obtenidas al cabo de 4 horas según el segundo ejemplo de realización del procedimiento según la invención y observadas por microscopia electrónica de barrido según dos aumentos diferentes.

25 Las figuras 7a a 7c representan las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido del polvo bruto y de los gránulos obtenidos según el segundo ejemplo de realización por el procedimiento según la invención al cabo de 22 horas y 100 horas de granulación, respectivamente.

Las figuras 8a a 8c representan las imágenes observadas por microscopia electrónica de barrido de gránulos obtenidos según el segundo ejemplo de realización por el procedimiento según la invención al cabo de 22 horas, 100 horas y 120 horas, respectivamente.

30 **Exposición detallada de modos de realización particulares**

La extrema pobreza de la bibliografía sobre la granulación de nanopulvos inorgánicos es prueba de la dificultad de acondicionarlos en forma de gránulos

35 Son raros los ejemplos de granulación de nanopulvos de óxidos (TiO_2 , SiO_2 y Al_2O_3) y ningún estudio, a nuestro saber, se ha valido de una granulación exitosa de carburo a partir de un nanopulvo de tipo carburo de silicio (excepto por compactación-trituración).

40 Con el fin de situar mejor la invención en su contexto, se van a describir ahora varios ejemplos de granulación y compararse con los muy raros gránulos de nanopulvos encontrados en la bibliografía.

45 Los polvos elegidos para realizar esta comparación son respectivamente el polvo de nanopartículas de óxido de titanio P25 proporcionado por Degussa y el polvo de nanopartículas de carburo de silicio sintetizado mediante un procedimiento físico (láser pirolítico).

En el caso del carburo de silicio, no podrá efectuarse ninguna comparación a causa de la ausencia de ejemplos de gránulos de tamaño micrométrico o milimétrico en el estado de la técnica.

50 **A. GRANULACIÓN DE ÓXIDO DE TITANIO P25**

El polvo de óxido de titanio P25 es un polvo constituido por partículas de óxido de titanio de tamaño nanométrico, teniendo estas partículas una superficie específica de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (± 15), un diámetro medio de 21 nm y una densidad aparente comprendida entre 0,09 y 0,11 g/cm^3 .

55 En la técnica anterior, se han encontrado dos estudios que ilustran dos técnicas diferentes de granulación de este polvo de óxido de titanio P25, a saber, una granulación mediante secado por pulverización ("spray drying" en inglés) en el estudio de Faure *et al.* (documento [4]) y en el estudio de Moritz *et al.* (documento [6]) y una granulación por efecto de congelación por pulverización ("spray freezing" en inglés) en el estudio de Moritz *et al.* (documento [6]).

60 Para granular este nanopulvo, Faure *et al.* empiezan por preparar una suspensión de nanopulvo de TiO_2 en agua usando una cantidad alta de dispersante (por ejemplo, Dispex N40). Las proporciones usadas son de 240 g de dispersante (peso seco) por 10 kg de polvo de TiO_2 en 18 l de agua.

65 Es necesaria una etapa de tamización de la suspensión así obtenida con el fin de eliminar los aglomerados gruesos que podrían taponar la boquilla de pulverización.

Se agita continuamente a continuación la suspensión tamizada hasta su introducción en un dispositivo secador por pulverización.

- 5 En estas condiciones, Faure *et al.* obtienen gránulos esféricos que tienen una gran dispersión de tamaños (de 11 a 87 μm) y un diámetro medio (D50) de 33 μm .

La tasa de humedad residual en estos gránulos es de un 2,5 %.

- 10 La densidad del nanopolvo después de la granulación ha pasado, a su vez, de 0,11 g/cm^3 a 0,69 g/cm^3 .

Los gránulos obtenidos se redispersan fácilmente en suspensión por ultrasonificación.

- 15 La casi totalidad del dispersante orgánico (Dispex 40) se encuentra en los gránulos. Puede concluirse por tanto que el dispersante sirve igualmente como aglutinante orgánico, lo que quiere decir en sentido contrario que, sin aglutinante, la granulación probablemente no habría tenido lugar.

Moritz *et al.* han trabajado a la vez sobre la granulación mediante congelación por pulverización y mediante secado por pulverización.

- 20 Trabajan con suspensiones que tienen cargas másicas de polvos que son diferentes (de 25 a 45 % en masa).

En ciertos casos, añaden un 4 % en masa de dispersante a las suspensiones.

- 25 Con las dos técnicas, Moritz *et al.* obtienen gránulos esféricos más o menos compactos.

Usando el procedimiento de granulación mediante congelación por pulverización y sin usar dispersante, obtienen un nanopolvo granulado que tiene una densidad que va de 0,18 a 0,3 g/cm^3 .

- 30 La adición de un dispersante (que desempeña igualmente el papel de aglutinante en fase seca) permite aumentar esta densidad hasta 0,44 g/cm^3 .

Los nanopolvos granulados obtenidos mediante secado por pulverización (con aglutinante) tienen una densidad mayor que la obtenida mediante el procedimiento de granulación mediante congelación por pulverización: es de 0,75 g/cm^3 .

- 35 Los gránulos esféricos obtenidos mediante secado por pulverización parecen ser más compactos y tener una superficie más lisa que los obtenidos mediante congelación por pulverización. Según Moritz *et al.*, esto se explica por el hecho de que el secado por pulverización favorece la aparición de fuerzas de capilaridad en la evaporación del líquido. Estas fuerzas aumentarían, según ellos, la cohesión de los gránulos. En el caso de la congelación por pulverización, estas fuerzas no están presentes y solo las fuerzas físicas débiles de tipo London/van-der-Waals permiten la cohesión de los gránulos.

- 45 Para demostrar la eficacia del procedimiento según la invención, se ha usado el mismo polvo comercial, el polvo de óxido de titanio P25.

Ejemplo A1

- 50 El dispositivo usado para realizar la granulación según la invención en este ejemplo de realización se representa de manera esquemática en la figura 1.

Este dispositivo está compuesto por un estator 4 (parte fija (estática) de un motor eléctrico) y un rotor 3 (parte móvil del motor eléctrico). El recipiente 2 es aquí un matraz de vidrio. El matraz está fijado al extremo del rotor 3 y va a girar según el eje de rotación 5.

- 55 La cantidad de nanopolvo de óxido de titanio P25 que se introduce en el matraz de vidrio se calcula de tal modo que el nanopolvo ocupe aproximadamente un 25 % del volumen interior del matraz. El rotor permite poner en rotación el matraz según un eje de rotación.

- 60 El eje de rotación del rotor puede estar igualmente inclinado en un ángulo que va hasta 90° (incluido) con relación a la horizontal (en la figura 1, el matraz se encontraría entonces totalmente orientado hacia abajo).

En este ejemplo de realización, el matraz de vidrio usado tiene un volumen interior de 2 litros, un diámetro interior de aproximadamente 10 cm y la velocidad de rotación en modo de uso es de 50 rpm.

- 65 La masa de polvo introducida en el matraz es de 50 g.

La duración de la rotación del matraz se fija en 6 horas.

Las paredes del matraz ponen en movimiento el lecho de nanopolvos.

5 Las figuras 2a a 2c son tres fotografías que muestran respectivamente el polvo bruto (figura 2a) y los gránulos obtenidos al cabo de 6 horas de rotación en el dispositivo de granulación descrito anteriormente (figuras 2b y 2c).

10 En el caso del polvo granulado, es posible distinguir a simple vista dos poblaciones de gránulos: los gránulos "gruesos" (figura 2c), que representan aproximadamente un 10 % en masa de la totalidad de polvo granulado obtenido, y los gránulos "pequeños" (figura 2b), que representan el resto del nanopolvo obtenido, o sea aproximadamente un 90 % en masa del polvo granulado obtenido.

15 Es posible una separación con tamiz de las dos poblaciones.

Un aumento del tiempo de granulación (es decir, del tiempo de rotación del matraz de vidrio) permite disminuir el número de gránulos "gruesos".

20 Las figuras 3a y 3b representan imágenes de los gránulos obtenidos al cabo de 6 h observadas por microscopia electrónica de barrido (MEB).

25 La imagen presentada en la figura 3a es una imagen de un gránulo grueso. Muestra un gránulo de forma aproximadamente esférica de aproximadamente 2,7 mm de diámetro, que tiene una superficie irregular y que consta de una fisura en el centro.

Esta fisura es resultante del mecanismo de formación del gránulo. Efectivamente, al inicio de la granulación (primera hora), se observa la formación de gránulos muy gruesos de tamaños muy diferentes (cuyo diámetro puede ir hasta 1 cm), y después a lo largo del proceso los gránulos se rompen bajo el efecto de choques repetidos. Estos mismos choques permiten la densificación de los gránulos.

30 La imagen presentada en la figura 3b es una imagen de gránulos pequeños (90 % en masa del polvo granulado). Se comprueba que la distribución de tamaño de los gránulos pequeños se extiende de 600 μm a 1,2 mm. Además, mientras que los gránulos "gruesos" tienen más bien una forma esférica, los gránulos "pequeños" tienen una forma irregular.

35 Ejemplo A2

Para este modo de realización, se ha usado un dispositivo de granulación diferente del ejemplo anterior; se representa en la figura 4.

40 Como puede comprobarse, se ha usado un sencillo frasco estanco de forma cilíndrica como recipiente 2, en este caso un frasco estanco de polietileno de alta densidad de la marca Curtec™.

45 Su volumen es de 5 litros y la masa de nanopolvo que se introduce dentro es de 200 g (no representada).

El frasco se coloca sobre dos rodillos cauchutados 6. Uno de los rodillos es el motor y gira sobre sí mismo según el eje de rotación 7, mientras que el otro gira libremente. El rodillo motor va a arrastrar en rotación el frasco, que va a girar en rotación alrededor del eje de rotación 5, y el frasco va a arrastrar a su vez en rotación al otro rodillo 6.

50 La velocidad de rotación del rodillo motor se regula a 60 rpm.

55 En el transcurso de un primer experimento, se ha realizado el experimento durante 12 horas parando la rotación del frasco cada hora para observar el estado del polvo. Se ha comprobado así que una detención cada hora de la rotación del frasco, seguida de la apertura de este último para observar el polvo, tenía un efecto negativo sobre la granulación, incluso tras 12 ciclos de 1 hora. Efectivamente, aunque la densidad del polvo había aumentado por un factor de 2 al cabo de 12 horas con relación al polvo inicial, no obstante, no es posible observar gránulos en el sentido de la invención. El polvo obtenido es a la vez muy cohesivo (muy mala fluidez) y pulverulento, estado similar al polvo bruto.

60 Se han realizado cuatro experimentos idénticos, modificando únicamente el tiempo de granulación. Los tiempos de granulación se han fijado respectivamente en 4, 24, 48 y 72 horas.

Si la puesta en rotación no se interrumpe, se obtiene al cabo de 4 h un estado de granulación similar al observado en el primer modo de granulación sin los gránulos gruesos.

65 Las figuras 5a a 5c son imágenes de gránulos observadas por microscopio electrónico de barrido (MEB) a pocos

aumentos obtenidas al cabo de diferentes tiempos de granulación, a saber, al cabo de 24 horas (figura 5a; 23 aumentos), 48 horas (figura 5b; 50 aumentos) y 72 horas (figura 5c; 22 aumentos).

5 En primer lugar, se comprueba que la forma de los gránulos es similar a la obtenida con el primer modo de realización (aquel descrito en el ejemplo A1).

No obstante, se observa que los gránulos tienen una superficie que consta de más asperezas y detenciones más pronunciadas.

10 Se observa igualmente una reducción del tamaño de los gránulos y un refinamiento de la distribución de tamaño de los gránulos en función del tiempo de rotación. Efectivamente, la distribución de tamaño de los gránulos se extiende de 300 μm a 1 mm, de 100 μm a 700 μm y de 200 μm a 500 μm para tiempos de granulación de 24, 48 y 72 horas, respectivamente.

15 Se han tomado imágenes por MEB a dos aumentos diferentes (200 aumentos (figura 6a) y 50.000 aumentos (figura 6b)) de un gránulo obtenido según el procedimiento de la invención al cabo de 4 horas.

20 Al cabo de 4 horas, se obtienen gránulos dispersados y no aglomerados que tienen un tamaño de varios micrómetros, hasta de varias centenas de micrómetros. En la figura 6a se presenta una imagen por MEB de uno de estos gránulos de tamaño micrométrico.

Si se mira más de cerca, se observa que este gránulo está formado por granos aglomerados de tamaño nanométrico.

25 Estas dos imágenes por MEB muestran así la existencia de una organización a dos niveles dentro de los gránulos obtenidos según la invención.

30 La tabla siguiente agrupa las densidades aparentes obtenidas después de diferentes duraciones de granulación a velocidad constante, es decir a tiempo 0 y después de un tiempo de granulación respectivamente de 4, 30 y 72 horas.

Tiempo de granulación (horas)	0	4	30	72
Densidad aparente (g/cm^3)	0,09	0,4	0,6	0,75

Se comprueba que la densidad aumenta cuando aumenta la duración de la granulación.

35 El valor de 0,75 g/cm^3 obtenido al cabo de 72 horas es equivalente al obtenido por Moritz *et al.* en la granulación mediante secado por pulverización del nanopulvo de TiO_2 P25 con aglutinante.

B. GRANULACIÓN DE PARTÍCULAS DE CARBURO DE SILICIO SiC DE TAMAÑOS NANOMÉTRICOS

40 La técnica anterior no se vale de una granulación de nanopulvos de carburo, con más razón de carburo de silicio. Por esta razón, no ha sido posible comparar los resultados obtenidos con el procedimiento según la invención con los resultados de la técnica anterior.

45 El dispositivo usado para la granulación de SiC es similar a aquel usado en el Ejemplo A2 descrito anteriormente.

Se ha usado por tanto un frasco estanco de polietileno de alta densidad de la marca Curtec™, que tiene un volumen de 5 litros y se han introducido dentro 200 g de polvo de carburo de silicio de tamaño nanométrico sintetizado por láser de pirolisis.

50 La superficie específica del polvo es de 61 m^2/g y la densidad aparente es de 45 g/l (es decir, 0,045 g/cm^3).

Se coloca el frasco sobre dos rodillos cauchutados, de los que uno es el motor que hace girar el frasco y el otro gira libremente. La velocidad de rotación del rodillo motor se regula a 60 rpm.

55 Los tiempos de granulación se han fijado a 6, 22, 72, 100, 120 y 132 horas.

Al igual que para el óxido de titanio, se ha comprobado que la detención cada hora de la puesta en rotación y la apertura del frasco para observar el polvo tenían un efecto negativo sobre la granulación, incluso al cabo de 12 h.

60 Efectivamente, aunque la densidad del polvo había aumentado por un factor de 2, no ha sido posible observar gránulos en el sentido de la invención. El polvo obtenido era siempre a la vez muy cohesivo (muy mala fluidez) y pulverulento, estado similar al polvo bruto.

Por el contrario, si la puesta en rotación no se interrumpe, se obtiene un estado de granulación satisfactorio al cabo de 4 h.

Las figuras 7a a 7c representan respectivamente las imágenes por MEB del polvo bruto (figura 7a; 30 aumentos) y de gránulos obtenidos mediante el procedimiento según la invención al cabo de 22 horas (figura 7; 25 aumentos) y 100 horas de granulación (figura 7c; 25 aumentos).

A partir de la imagen presentada en la figura 7a, se observa que el polvo bruto está en un estado de aglomeración típico de los nanopulvos, a saber, una distribución de tamaño de aglomerados muy amplia (típicamente que va desde varios cientos de nanómetros a 300 micrómetros), una forma no definida de los aglomerados, una alta presencia de aglomerados de tamaños inferiores a 1 micrómetro, una densidad muy baja (inferior a 0,045 g/cm³), etc.

Referente a los polvos granulados obtenidos mediante el procedimiento según la invención al cabo de 22 horas y 100 horas de granulación, se observa una reducción del tamaño de los gránulos, así como un refinamiento de la distribución de tamaño de los gránulos a medida que aumenta el tiempo de rotación.

Efectivamente, la distribución de tamaño de los gránulos se extiende de 200 µm a 1,1 mm y de 100 µm a 700 µm, para tiempos de granulación respectivamente de 22 horas y 100 horas.

Por otro lado, la observación de las imágenes por MEB de los gránulos obtenidos según el procedimiento de la invención al cabo de 22 horas (figura 8a; 100 aumentos), 100 horas (figura 8b; 100 aumentos), 120 horas (figura 8c; 100 aumentos) de granulación evidencian una esferoidización de los gránulos con el aumento de la duración de la granulación.

La tabla siguiente agrupa las densidades aparentes obtenidas después de diferentes duraciones de granulación a velocidad constante.

Tiempo de granulación (horas)	0	6	22	72	100	120	132
Densidad aparente (g/cm ³)	0,045	0,27	0,36	0,50	0,51	0,55	0,53

Se comprueba que la densidad aparente de los gránulos aumenta cuando aumenta la duración de la granulación, para alcanzar un óptimo a las 120 horas. Se comprueba una ligera bajada de la densidad para una duración de 132 horas.

Los ensayos de tamizado han mostrado que el polvo de gránulos presenta una buena fluidez. Efectivamente, con un tamiz que tiene aberturas de 800 µm, no se ha observado ningún taponamiento.

Referente a la superficie específica de los polvos granulados, las medidas antes y después de la granulación han mostrado que no había una evolución significativa.

Antes de proceder a las medidas, se desgasifican las muestras de polvos durante 2 horas a 250 °C bajo barrido de nitrógeno.

Se ha conducido la granulación con un dispositivo similar al del ejemplo A1.

Para cada muestra, se mide a la vez la superficie específica y la tasa de humedad aparente, que corresponde a la pérdida de masa del polvo después de desgasificación a 250 °C.

Se agrupan los resultados en la tabla siguiente.

Tiempo de granulación (horas)	0	6	22
Superficie específica (m ² /g)	60 (±3)	61 (±3)	63 (±3)
Tasa de humedad aparente (%)	2	0,8	0,5

Se comprueba que la pérdida de masa del polvo disminuye cuando aumenta la duración de la granulación. Este último resultado no es no obstante criticable, pues a causa del aumento de la densidad aparente, la masa para desgasificar aumenta si se sigue a volumen, tiempo y temperatura constantes.

Bibliografía

[1] US 5.124.100

- [2] Katzer *et al.* "Residence time distribution in granulation drums on the example of industrial carbon black", Chem. Eng. Technol. (2004), 27, N°5
- 5 [3] Saederup *et al.* "Spray drying for processing of nanomaterials", Journal of Physics: Conference Series 170 (2009), International Conference on Safe production and use of nanomaterials
- [4] Faure *et al.* "Spray, drying of TiO₂ nanoparticles into redispersible granules", Powder Technology (2010)
- 10 [5] Nyberg *et al.* "Granulation of ceramic powders for pressing by spray freezing and freezing-drying", Euro-Ceramics II (1993), vol. 1, pag. 447-451
- [6] Moritz *et al.* "Preparation of super soft granules from nanosized ceramic powders by spray freezing", Journal of Nanoparticle Research 4 (2002), pag. 439-448
- 15 [7] Watano *et al.* "Microgranulation of fine powders by a novel rotating fluidized bed granulator", Powder Technology 131 (2003), pag. 250-255
- [8] Chen *et al.* "Granulation of cohesive Geldart group C powders in a Mini-Glatt fluidized bed by pre-coating with nanoparticles", Powder Technology 191 (2009), pag. 206-217

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de formación de gránulos inorgánicos de tamaños micrométricos o milimétricos mediante aglomeración de partículas inorgánicas de tamaños nanométricos, que comprende la introducción de un conjunto de partículas inorgánicas (1) de tamaños nanométricos en un recipiente (2) que tiene una pared interior de sección circular o casi circular y la puesta en movimiento del conjunto de partículas a lo largo de dicha pared interior mediante la puesta en rotación del recipiente según un eje de rotación (5) que atraviesa dicho recipiente (2), caracterizado porque la puesta en movimiento de las partículas se realiza en seco y la rotación del recipiente se realiza en continuo según una velocidad constante durante varias horas consecutivas.
2. Procedimiento de formación de gránulos según la reivindicación 1, en el que el eje de rotación (5) del recipiente (2) está situado en el centro de la sección circular o casi circular de la pared interior.
3. Procedimiento de formación de gránulos según la reivindicación 1, en el que la velocidad de rotación del recipiente está comprendida entre el 25 y 40 % de la velocidad crítica a partir de la cual el conjunto de partículas no se pone ya en movimiento a lo largo de la pared interior, aunque el recipiente siga en rotación.
4. Procedimiento de formación de gránulos según la reivindicación 1, en el que el recipiente es un recipiente cerrado.
5. Procedimiento de formación de gránulos según la reivindicación 1, en el que el eje de rotación (5) del recipiente está inclinado con relación a la horizontal.
6. Procedimiento de formación de gránulos según la reivindicación 1, en el que el volumen interior del recipiente es al menos 5 veces superior al volumen del conjunto de partículas introducido en el recipiente.
7. Procedimiento de formación de gránulos según la reivindicación 1, en el que el volumen interior del recipiente es de forma esférica o cilíndrica.
8. Procedimiento de formación de gránulos según la reivindicación 1, en el que las partículas introducidas en el recipiente son de un material inorgánico.
9. Procedimiento de formación de gránulos según la reivindicación 8, en el que el material inorgánico es un óxido, un metal o un carburo.
10. Procedimiento de formación de gránulos según la reivindicación 9, en el que el material inorgánico es un óxido de titanio, un óxido de silicio, un óxido de aluminio, un carburo de silicio o un carburo de titanio.
11. Procedimiento de formación de gránulos según la reivindicación 10, en el que el material inorgánico se elige entre dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de silicio (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3).

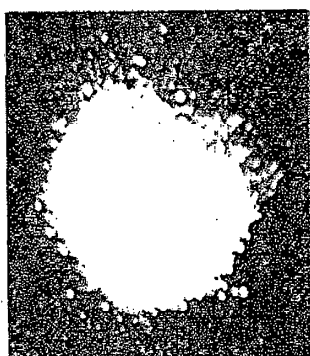
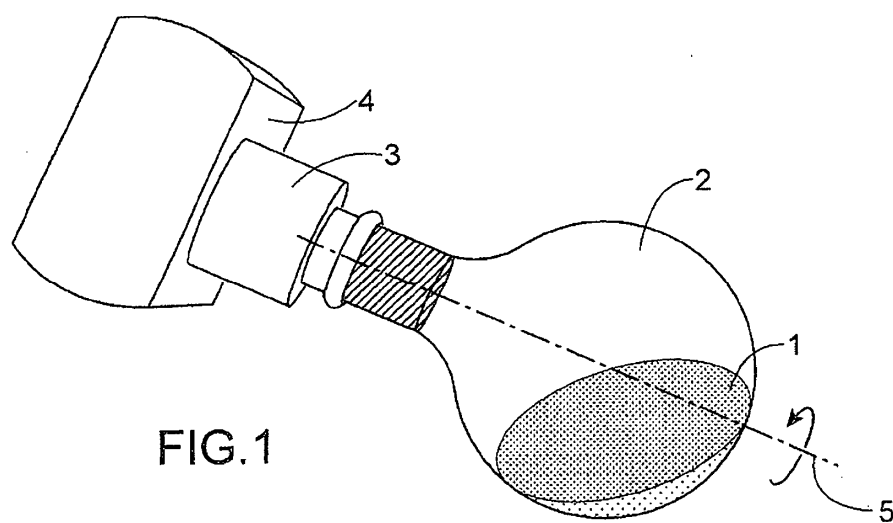


FIG. 2a

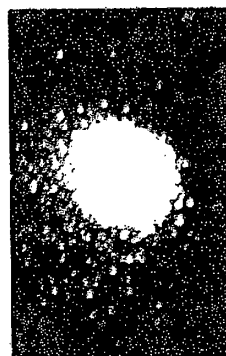


FIG. 2b

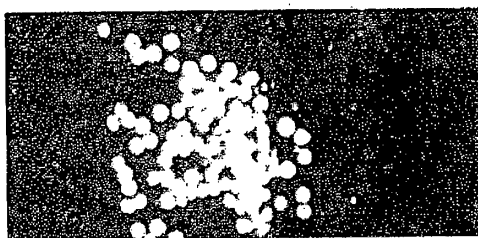


FIG. 2c

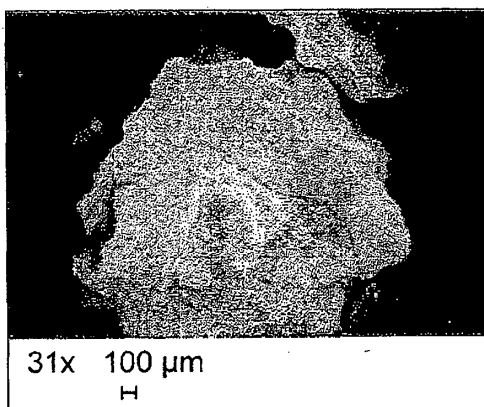


FIG.3a

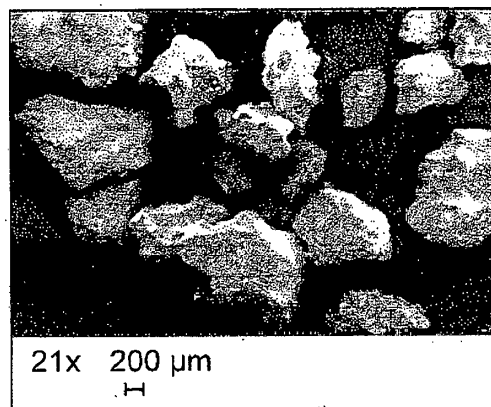


FIG.3b

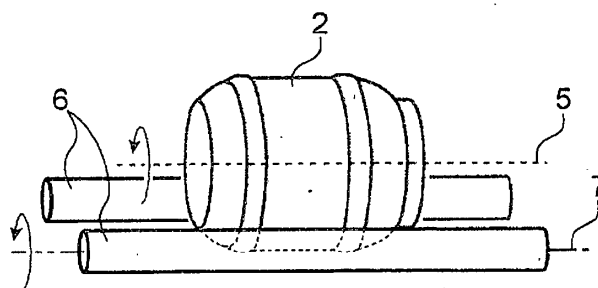


FIG.4

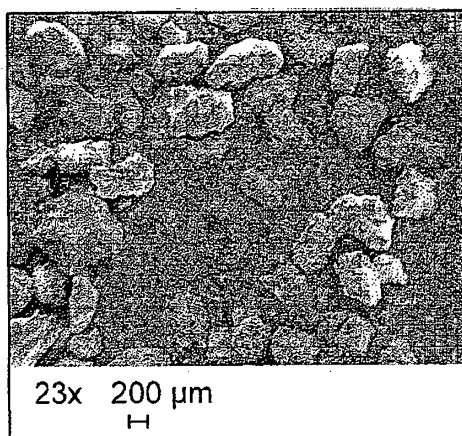


FIG.5a

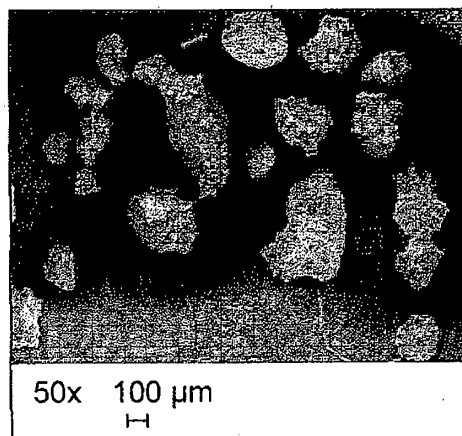


FIG.5b

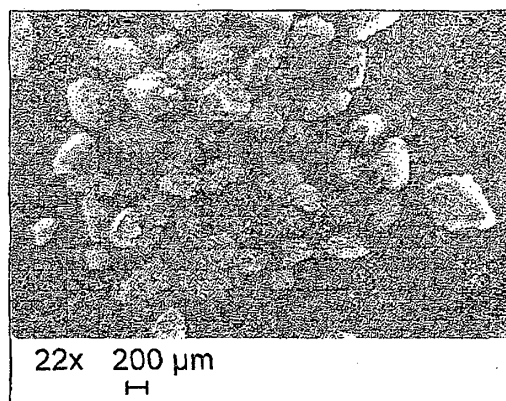


FIG.5c

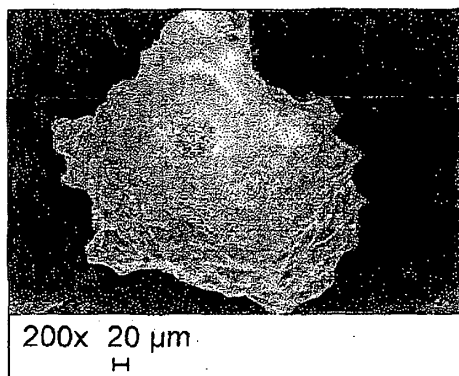


FIG.6a

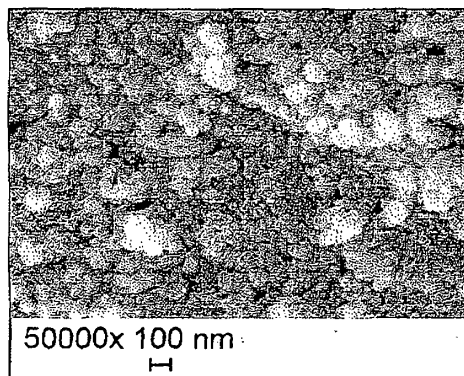


FIG.6b

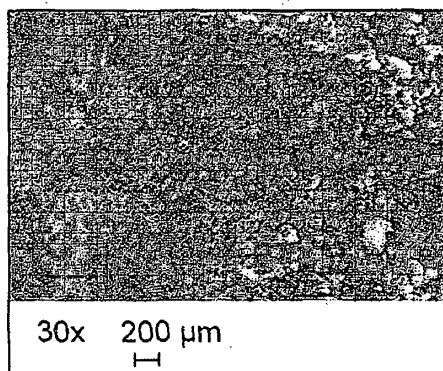


FIG.7a

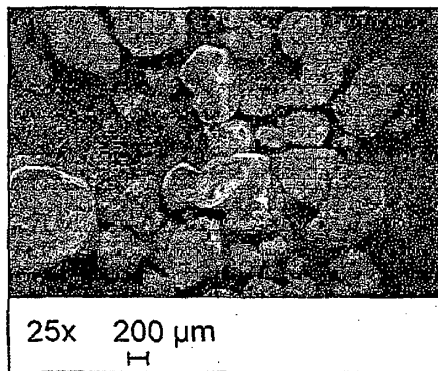


FIG.7b

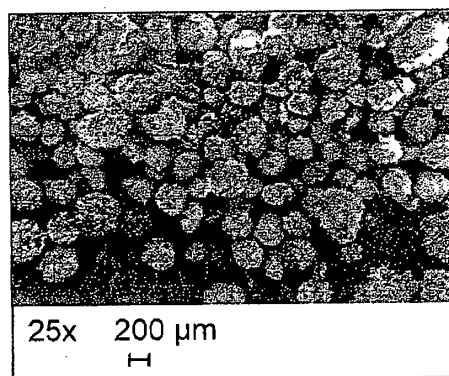


FIG.7c

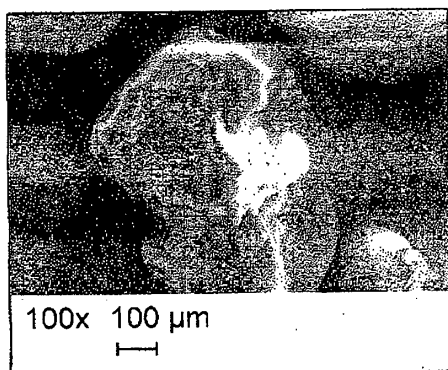


FIG.8a

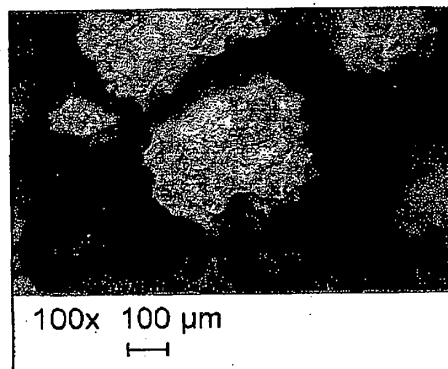


FIG.8b

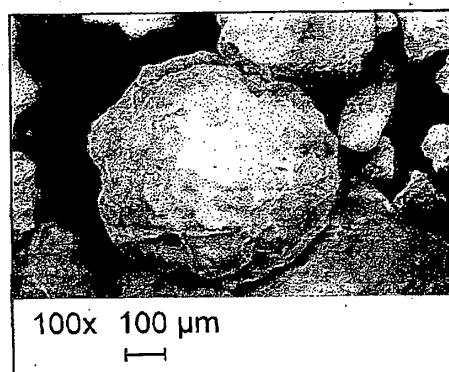


FIG.8c