

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 244**

51 Int. Cl.:

C04B 35/457 (2006.01)

C04B 35/632 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

C04B 35/636 (2006.01)

C02F 1/46 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

C23F 13/12 (2006.01)

C23F 13/16 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014** **E 14000964 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016** **EP 2918568**

54 Título: **Composiciones cerámicas y método de fabricación de electrodos cerámicos que comprenden dichas composiciones**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2017

73 Titular/es:

**SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-
ARAGONESA (100.0%)
Independencia 21, 3°
50001 Zaragoza, ES**

72 Inventor/es:

**CABALLERO LÓPEZ, MIGUEL ANGEL;
FERRANDO MOLINOS, FIDEL;
EJARQUE ESTEVE, SARA;
LORENTE AYZA, MAGDALENA y
SANCHEZ VILCHES, ENRIQUE**

74 Agente/Representante:

AZAGRA SAEZ, María Pilar

ES 2 601 244 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).

Composiciones cerámicas y método de fabricación de electrodos cerámicos que comprenden dichas composiciones

Descripción

La presente memoria descriptiva se refiere, como su título indica, a composiciones cerámicas que contienen un elevado porcentaje de óxido de estaño SnO_2 junto con algunos ingredientes para mejorar la sinterización o la conductividad eléctrica y aditivos orgánicos para mejorar la plasticidad. También se refiere a unos electrodos cerámicos de elevada conductividad eléctrica fabricados con dichas composiciones, así como al proceso específico para fabricarlos que comprende el conformado por extrusión y/o prensado, secado, sinterización, tratamiento térmico y mecanizado.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo tipo de composiciones cerámicas en las que se incluyen óxido de estaño y óxidos que mejoran la sinterización o la conductividad eléctrica y a los electrodos cerámicos para un uso preferente en aplicaciones de tratamiento y depuración de agua, obtenidos a partir de dichas composiciones. También se refiere al proceso de fabricación de dichos electrodos cerámicos.

Estado del Arte

En las últimas décadas, las cerámicas basadas en óxido de estaño (SnO_2) han sido estudiadas y desarrolladas para su utilización en numerosos campos de aplicación, tales como la electrónica, electrotecnia, electroquímica, catálisis, biotecnología, tecnología nuclear, tecnologías de la química, metalurgia, etc.

El SnO_2 es un semiconductor tipo n con una banda de energía prohibida ancha (3,6 eV) que presenta interesantes propiedades en función de las características microestructurales del material. Por un lado, los policristales de óxido de estaño de elevada porosidad presentan defectos estructurales que los hacen adecuados para su uso como catalizadores (por ejemplo, en síntesis orgánica) y como sensores semiconductores de gas. Por otra parte, las cerámicas densas de SnO_2 , debido a sus propiedades semiconductoras, tienen algunas aplicaciones estructurales, tales como electrodos de alta temperatura para diversos usos, como son la electrolisis de aluminio y la industria del vidrio.

La gran variedad de posibles aplicaciones hace necesario un estricto control de las propiedades y este control es posible dada la relación existente entre la composición, la estructura y las propiedades físico-químicas y mecánicas requeridas en cada caso.

Antecedentes de la invención

En el estado de la técnica actual se encuentran numerosos documentos referidos al diseño de composiciones cerámicas para la fabricación de los más diversos productos cerámicos, entre ellos, electrodos cerámicos. En algunas de estas propuestas, como por ejemplo se describe en la Patente CN102875142, se pretende, al igual que en la presente invención, la obtención de electrodos cerámicos basados en óxido de estaño, aunque la composición y el método de conformado difiere totalmente, ya que se realiza un conformado por prensado isostático.

También son conocidas otras realizaciones en las que los electrodos poseen diferentes configuraciones, como por ejemplo una capa recubriendo un soporte cerámico, tal y como se describe en KR20070103138 o en CN102701333, o bien una estructura en forma de núcleo, como se preconiza en GB1433075 o US4897853.

La mayor parte de las realizaciones de electrodos utilizados en la actualidad están formadas por óxido de titanio en sustratos cementosos, tal y como se reivindica en EP0438839, EP0186334 o EP0443229.

Existen también propuestas que emplean el método de extrusión para conformar los electrodos, pero la mayor parte de ellas están basadas en electrodos de óxido de titanio, tal y como encontramos en JPS5569282, o en EP0047595. Únicamente en esta última se cita una capa de recubrimiento que puede ser óxido de estaño, pero éste se debe precalcinar a elevadas temperaturas previamente a su uso. Finalmente, en ninguna de las invenciones referidas se aumenta la conductividad eléctrica del electrodo mediante una etapa de tratamiento térmico en atmósfera reductora tras la sinterización.

Al analizar la literatura científico-técnica se aprecia que en ninguna de las propuestas revisadas se pretende fabricar electrodos cerámicos basados en óxido de estaño por extrusión y/o prensado uniaxial, principal objetivo de la presente invención. Tampoco en ninguna de ellas se realiza un proceso de secado rotatorio para mejorar el acabado final, así como un tratamiento térmico de los electrodos sinterizados en una atmósfera reductora con el objetivo de obtener electrodos de mayor conductividad eléctrica.

Descripción de la invención

Para solventar la problemática existente en la actualidad en la fabricación de electrodos, especialmente para tratamiento de aguas, se han ideado las composiciones cerámicas definidas en la reivindicación 1 y los electrodos obtenidos a partir de dichas composiciones cerámicas objeto de la presente invención, las cuales

5 contienen un elevado porcentaje de óxido de estaño, entre un 85 y un 99% en peso, junto con ingredientes para mejorar la sinterización, como el óxido de cobre y el óxido de zinc, y para mejorar la conductividad eléctrica, como el óxido de antimonio, y aditivos orgánicos para mejorar la plasticidad.

10 También se refiere a los electrodos cerámicos de elevada conductividad eléctrica fabricados con dichas composiciones, así como al procedimiento para fabricarlos, que comprende las siguientes etapas: conformado por extrusión y/o prensado, secado, sinterización en atmósfera de aire, seguido de un tratamiento térmico a menor temperatura en atmósfera reductora; y finalmente, un mecanizado de los electrodos que puede ser en seco (también denominado en crudo) y/o en cocido.

15 Las nuevas composiciones cerámicas de la presente invención aumentan la conductividad eléctrica de los electrodos cerámicos conformados, principalmente a través de las dos líneas de actuación siguientes:

- Mezclado en seco de los óxidos que conforman la composición y conformado mediante extrusión y/o prensado uniaxial, y/o secado lento rotatorio.
- Tratamiento térmico de los electrodos sinterizados en atmósfera reductora para aumentar su

20 conductividad eléctrica.

Esto permite obtener unos electrodos cerámicos conductores, de gran durabilidad y alta conductividad.

Ventajas de la invención

25 Estas composiciones cerámicas y los electrodos obtenidos a partir de dichas composiciones cerámicas que se presentan aportan múltiples ventajas con respecto a los electrodos disponibles en la actualidad, siendo la más importante que se consigue una importante mejora de la conductividad eléctrica del electrodo, que redunda en una mayor efectividad y un menor consumo de corriente durante su utilización.

30 Otra de las más importantes ventajas a destacar es que se consigue aplicar un proceso cerámico a la fabricación de electrodos, consiguiendo unos electrodos realizados en cerámica conductora, lo cual implica una gran mejora en la resistencia y durabilidad de los electrodos, disminuyendo notablemente su degradación, especialmente frente a los convencionales realizados con tecnología cementada.

35 Otra importante ventaja es que, debido a la combinación de alta durabilidad, derivada de las características de la cerámica, y alta conductividad, conseguida por el uso de óxido de estaño, combinado con el tratamiento térmico de los electrodos sinterizados en atmósfera reductora, es posible utilizar estos electrodos en nuevos tipos de tratamientos de agua, como por ejemplo la electrolisis aplicada a la depuración de aguas, que en la actualidad no son posibles comercialmente más que con tratamientos convencionales con cloro.

40 Otra ventaja de la presente invención es que permite un proceso opcional de doble cocción, con el que se incrementa y mejora la ya de por sí elevada conductividad que se obtiene inicialmente en el electrodo.

Descripción de las figuras

45 Para comprender mejor el objeto de la presente invención, en la Figura 1 del dibujo anexo se ha representado un diagrama simplificado del procedimiento de fabricación del electrodo, mostrando las principales etapas que lo componen.

Las composiciones cerámicas objeto de la presente invención, comprenden básicamente:

- 50 - Óxido de estaño en una proporción entre el 85% y el 99% en peso, preferentemente entre el 95% y el 99 % en peso.
- Óxido de antimonio en una proporción entre el 0,2% y el 5% en peso, preferentemente entre el 0,2% y el 1,2% en peso.
- 55 - Óxido de cobre en una proporción entre el 0,1% y el 5% en peso, preferentemente entre el 0,1% y el 1% en peso.
- Óxido de zinc en una proporción entre el 0,5% y el 5% en peso, preferentemente entre el 0,5% y el 1,5% en peso.

- Un defloculante de la familia del metacrilato, en una proporción entre el 0 y 5% en peso, más preferentemente entre 0,5 y 1,5%.
- Un plastificante o mezcla de plastificantes, de la familia de la celulosa y/o de polímeros de base acrílica.
- Una base para regular el pH de la mezcla.

5 A lo largo de la presente memoria, y salvo que se indique otra cosa, los porcentajes se refieren al peso total de la composición.

10 La invención asimismo se refiere al procedimiento de fabricación de un electrodo cerámico (9), que, como puede apreciarse en el dibujo anexo, comprende las siguientes etapas:

- etapa de mezclado (3) de las materias primas (1), entre sí y con agua (2),
- etapa de conformado (4) por extrusión y/o prensado, siendo el prensado, en su caso, preferentemente uniaxial, obteniendo electrodos de diversas formas,
- 15 - etapa de secado (5) de las piezas, de manera rotatoria o de cualquier otra forma,
- etapa de sinterización (7) a temperaturas comprendidas entre 1200 y 1500°C, y
- etapa de tratamiento térmico (8) en una atmósfera reductora a temperaturas entre 500 y 1100 °C, realizada después de la etapa de sinterización (7).

20 Los electrodos que se obtienen pueden adoptar formas por ejemplo tubulares, cilíndricas, de cualquier sección, o placas planas.

25 Este procedimiento incluye una etapa de tratamiento térmico (8) en una atmósfera reductora a temperaturas entre 500 y 1100 °C, realizada después de la etapa de sinterización (7). La atmósfera reductora puede comprender monóxido de carbono en proporciones comprendidas entre el 0 y 40%, y nitrógeno en proporciones comprendidas entre el 100 y 60%.

30 Está previsto asimismo que este procedimiento comprenda una etapa opcional de mecanizado (6a,6b) de los electrodos obtenidos, con el fin de ajustar las medidas de los electrodos a las tolerancias dimensionales necesarias, en caso de que con las medidas obtenidas directamente del conformado por extrusión (4) y/o prensado uniaxial no se cumplieran, y para darle rectitud y planaridad en caso necesario.

Esta etapa opcional de mecanizado se puede realizar en crudo (6a), intercalada entre la etapa de secado (5) y la etapa de sinterización (7), o bien en cocido (6b), como etapa final, después de la etapa de sinterización (7) o de la etapa de tratamiento térmico (8) en su caso. Este mecanizado se puede realizar por cualquiera de los procedimientos comúnmente conocidos; fresado, torno, etc...

35 La invención asimismo se refiere a los electrodos (9) obtenidos con la composición y procedimiento anteriormente descritos.

40 Estos electrodos (9) así obtenidos presenta una densidad aparente superior a 6 g/cm³, una porosidad total inferior a 10% y una resistividad eléctrica inferior a 200 (Ω·cm).

Los usos y aplicaciones de estos electrodos son diversos, siendo los más destacados, los que se indican a continuación:

- Electro-cloración del agua de las piscinas.
- 45 - Protección catódica de las barras de refuerzo en el hormigón armado.
- Protección electro-osmótica contra la humedad.
- Conservación de alimentos mediante campos eléctricos pulsantes de alta intensidad.
- Tratamiento de depuración de aguas residuales.
- 50 - Tratamiento de agua para consumo humano.

EJEMPLOS

A continuación se exponen algunos ejemplos de la invención junto con los resultados obtenidos experimentalmente.

55 EJEMPLO 1

Mezclado enérgico de las materias primas en las siguientes proporciones (% molar):

- 98,4 % óxido de estaño
- 60 - 0,5 % óxido de antimonio
- 0,2 % óxido de cobre
- 0,9 % óxido de zinc

Las materias primas se mezclan con agua (19% en peso) y con aditivos para mejorar la plasticidad (mezcla de celulosa y de polímeros de base acrílica en un porcentaje del 1,2% en peso). Además, se adecua el pH (ligeramente básico) para minimizar la aglomeración de las partículas.

5 La mezcla se homogeniza durante 24 horas y a continuación se conforma mediante extrusión. El secado se realiza inicialmente a temperatura ambiente durante 24 horas, seguido de secado a 110°C con corriente de aire. Finalmente, se obtienen tubos de densidad aparente 3,10 g/cm³.

10 La sinterización de los tubos se realiza a 1350°C durante 21 horas en atmósfera oxidante, obteniéndose tubos con una densidad aparente de 6,52 g/cm³ y con una resistividad eléctrica de 76 k Ω·cm. A continuación, los tubos se someten a un tratamiento térmico en atmósfera reductora (CO/N₂) a 850°C durante 4 horas. Tras dicho tratamiento, la resistividad eléctrica de los tubos se reduce a 50 Ω·cm, quedando la densidad aparente inalterada.

EJEMPLO 2

15 Mezclado energético de las materias primas en las siguientes proporciones (% molar):

- 98,1 % óxido de estaño
- 0,6 % óxido de antimonio
- 0,3 % óxido de cobre
- 1,0 % óxido de zinc

20 Las materias primas se mezclan con agua (21% en peso) y con aditivos para mejorar la plasticidad (celulosa en un porcentaje del 1% en peso). Además, se adecua el pH (básico) para minimizar la aglomeración de las partículas.

25 La mezcla se homogeniza durante 24 horas y a continuación se conforman tubos mediante extrusión. El secado se realiza mediante secado rotatorio de los tubos (a velocidad lenta) a temperatura ambiente durante 24 horas, seguido de secado a 110°C con corriente de aire. Finalmente, se obtienen tubos de densidad aparente 3,20 g/cm³.

La sinterización de los tubos se realiza a 1350°C durante 21 horas en atmósfera oxidante, obteniéndose tubos con una densidad aparente de 6,63 g/cm³ y con una resistividad eléctrica de 7 k Ω·cm.

30 A continuación, los tubos se someten a un tratamiento térmico en atmósfera reductora (CO/N₂) a 850°C durante 4 horas. Tras dicho tratamiento, la resistividad eléctrica de los tubos se reduce a 120 Ω·cm, quedando la densidad aparente inalterada.

EJEMPLO 3

35 Mezclado energético de las materias primas en las siguientes proporciones (% molar):

- 98,2 % óxido de estaño
- 0,6 % óxido de antimonio
- 0,3 % óxido de cobre
- 0,9 % óxido de zinc

40 Las materias primas se mezclan con agua (20% en peso) y con aditivos para mejorar la plasticidad (celulosa en un porcentaje del 1% en peso).

45 La mezcla se homogeniza durante 24 horas y a continuación se conforman tubos mediante extrusión. El secado se realiza a temperatura ambiente durante 24 horas, seguido de secado a 110°C con corriente de aire. A continuación, se realiza el mecanizado en crudo de los tubos, para disminuir el espesor del tubo y mejorar el acabado superficial. Finalmente, se obtienen tubos de densidad aparente 3,23 g/cm³.

La sinterización de los tubos se realiza a 1350°C durante 24 horas en atmósfera oxidante, obteniéndose tubos con una densidad aparente de 6,67 g/cm³ y con una resistividad eléctrica de 15 k Ω·cm.

50 A continuación, los tubos se someten a un tratamiento térmico en atmósfera reductora (CO/N₂) a 850°C durante 4 horas. Tras dicho tratamiento, la resistividad eléctrica de los tubos se reduce a 80 Ω·cm, quedando la densidad aparente inalterada.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición cerámica caracterizada porque comprende:
 - óxido de estaño en una proporción entre el 85% y el 99% en peso,
 - óxido de antimonio en una proporción entre el 0,2% y el 5% en peso,
 - óxido de cobre en una proporción entre el 0,1% y el 5% en peso,
 - óxido de zinc en una proporción entre el 0,5% y el 5% en peso,
 - 10 - un defloculante de la familia del metacrilato, en una proporción entre el 0 y el 5%,
 - un plastificante o mezcla de plastificantes, de la familia de la celulosa y/o de polímeros de base acrílica, y
 - una base para regular el pH de la mezcla.
- 15 2. Composición cerámica, según la reivindicación 1, caracterizada porque el óxido de estaño se encuentra en una proporción entre el 95% y el 99 % en peso.
- 20 3. Composición cerámica, según la reivindicación 1, caracterizada porque el óxido de antimonio se encuentra en una proporción entre el 0,2% y el 1,2% en peso.
- 25 4. Composición cerámica, según la reivindicación 1, caracterizada porque el óxido de cobre se encuentra en una proporción entre el 0,1% y el 1 % en peso.
5. Composición cerámica, según la reivindicación 1, caracterizada porque el óxido de zinc se encuentra en una proporción entre el 0,5% y el 1,5% en peso.
- 25 6. Composición cerámica, según la reivindicación 1, caracterizada porque el defloculante se encuentra en una proporción entre el 0,5% y el 1,5% en peso.
- 30 7. Procedimiento de fabricación de un electrodo cerámico a partir de una composición cerámica como la descrita en las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - etapa de mezclado (3) de las materias primas (1), entre sí y con agua (2),
 - etapa de conformado (4) por extrusión y/o prensado y obtención de electrodos de diversas formas,
 - etapa de secado (5) de las piezas,
 - 35 - etapa de sinterización (7) a temperaturas comprendidas entre 1200 y 1500°C, y
 - etapa de tratamiento térmico (8) en una atmósfera reductora a temperaturas entre 500 y 1100 °C, realizada después de la etapa de sinterización (7).
- 40 8. Procedimiento de fabricación de un electrodo cerámico según la reivindicación 7, caracterizado porque el prensado realizado en la etapa de conformado (4) es de tipo uniaxial.
- 45 9. Procedimiento de fabricación de un electrodo cerámico según la reivindicación 7, caracterizado porque la atmósfera reductora en la etapa de tratamiento térmico (8) comprende monóxido de carbono en proporciones comprendidas entre el 0 y 40%, y nitrógeno en proporciones comprendidas entre el 100 y 60%.
- 50 10. Procedimiento de fabricación de un electrodo cerámico según la reivindicación 7, caracterizado porque comprende una etapa de mecanizado (6a,6b) de los electrodos obtenidos.
- 55 11. Procedimiento de fabricación de un electrodo cerámico según la reivindicación 10, caracterizado porque la etapa de mecanizado (6a) de los electrodos se realiza en crudo, intercalada entre la etapa de secado (5) y la etapa de sinterización (7).
12. Procedimiento de fabricación de un electrodo cerámico según las reivindicaciones 7 y 10, caracterizado porque la etapa de mecanizado (6b) de los electrodos se realiza en cocido, como etapa final, después de la etapa de tratamiento térmico (8).
- 60 13. Electrodo cerámico fabricado mediante un proceso como el definido en las reivindicaciones 7 a 12.
- 65 14. Uso de un electrodo cerámico según la reivindicación 13, para una aplicación seleccionada del grupo formado por: electro-cloración del agua, protección catódica de las barras de refuerzo en el hormigón armado, protección electro-osmótica contra la humedad, conservación de alimentos mediante campos eléctricos pulsantes de alta intensidad, tratamiento y depuración de aguas residuales o de agua destinada a consumo humano.

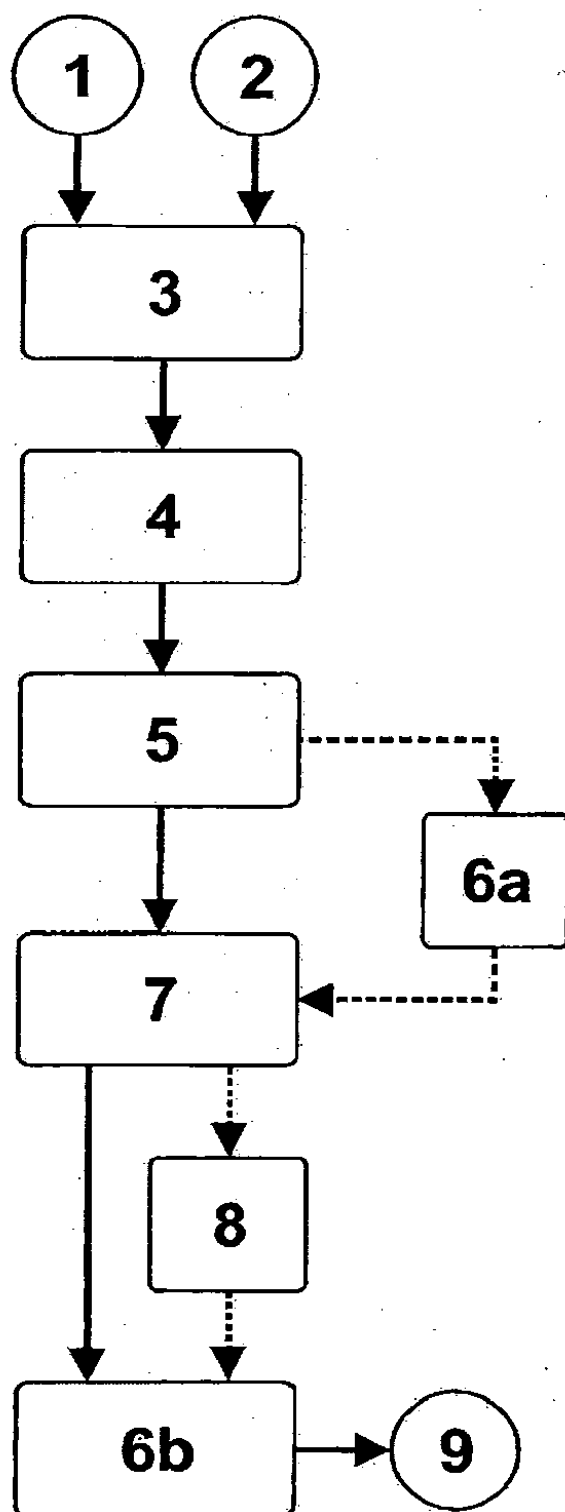


Fig. 1