

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 990**

51 Int. Cl.:

**C01F 7/02** (2006.01)

**C01F 7/44** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

**C09K 21/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2007 E 07004497 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 1840085**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una boehmita finamente cristalina**

30 Prioridad:

**15.03.2006 DE 102006012268**

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

**11.05.2017**

73 Titular/es:

**NABALTEC AG (100.0%)  
ALUSTRASSE 50-52  
92421 SCHWANDORF, DE**

72 Inventor/es:

**REIMER, ALFRED;  
SAUERWEIN, REINER;  
SORGALLA, MANFRED y  
EDENHARTER, LUDWIG**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 611 990 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de una boehmita finamente cristalina

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una boehmita finamente dividida con un diámetro de grano promedio D50 en el intervalo de 50 a 400 nm y una superficie BET en el intervalo de 10 a 40 m<sup>2</sup>/g por medio de cristalización hidrotérmica, autocatalítica.

Por el documento US 4.117.105 se conoce la transformación de trihidrato de aluminio en boehmita muy dispersable. Según el procedimiento conocido se calcina trihidrato de aluminio con una superficie BET de 0,2 a 15 m<sup>2</sup>/g a temperaturas de 200 °C a 800 °C durante de 2 a 17 horas hasta que la superficie BET haya aumentado hasta de 250 a 800 m<sup>2</sup>/g. Entonces se rehidrogena una suspensión del óxido de aluminio calcinado a una temperatura de 140 y 200 °C durante de 0,5 a 6 horas en un autoclave.

Una mezcla de plástico resistente a la inflamación y un procedimiento para la preparación de una carga se conoce por el documento DE 19812279 C1. La mezcla de plástico está constituida por del 55 % al 75 % de boehmita en una estructura cristalina ortorrómbica, oscilando las superficies BET entre 14,75 y 17,25 dependiendo de la conducción de la temperatura. Como carga se usa boehmita con un diámetro de grano de 0,5 a 3 μm.

Por el documento DE 69231902 T2 se conoce un procedimiento para hacer crecer cristales, en particular aquéllos de óxidos de metal con elevada velocidad. A este respecto se consiguen superficies BET en el intervalo de 40 m<sup>2</sup>/g con un tamaño de cristal de aproximadamente 50 nm. Durante el procedimiento se facilita una solución de nutrientes con un valor de pH de 3 a 11 para la deposición sobre un cristal germen, que comprende una especie de óxido de metal, que es suficientemente insoluble en el medio acuoso para formar un centro de crecimiento sólido. El tratamiento se realiza entonces en condiciones hidrotérmicas, añadiéndose el material de alimentación hasta el final del crecimiento del cristal.

En el documento JP 63265810 A se describe un procedimiento, en el que se obtienen esferas de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lisas a partir de hidrato de aluminio, sometiéndose el hidrato de aluminio con un valor de pH entre 1 y 4 a una molienda en húmedo. El α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtiene a continuación a de 1350 a 1500 °C mediante calcinación.

En la preparación del conductor de iones beta-óxido de aluminio se conoce, de acuerdo con el documento DE 3617115 A1, mezclar boehmita con agua y ajustar la mezcla por medio de ácido acético hasta un valor de pH de 4. La mezcla se muele entonces y se introducen mediante mezclado óxido de sodio y estabilizador de espinela en la mezcla molida en solución acuosa, a lo que le sigue una peptización, por ejemplo mediante nueva acidificación hasta un pH de aproximadamente 4 usando ácido acético y entonces a temperatura elevada (80 °C durante 20 minutos) se forma un gel. El producto puede moldearse preferentemente para dar un producto autoportante, que está compuesto de beta-óxido de aluminio, mediante compactación con presión isostática.

Un procedimiento para la preparación de boehmitas cuasi-cristalinas a partir de un precursor de boehmita usando cristales germen mediante tratamiento hidrotérmico se conoce por el documento DE 60015345 T2. Como cristales pueden usarse también boehmitas molidas, teniendo lugar la reacción hidrotérmica a valores de pH inferiores o iguales a 7. Además se describe en el documento DE 3879584 T2 la preparación de boehmita microcristalina y cuerpos cerámicos, en la que se usan un precursor de la boehmita y cristales germen de boehmita en condiciones hidrotérmicas con valores de pH de 8 o superior y a temperaturas por encima de 130 °C. Un procedimiento para la preparación de inoculadores finamente divididos se conoce por el documento US 189 H1. Con ayuda de este inoculador se prepara en un proceso de gel alfa-óxido de aluminio como inoculador en un gel de boehmita y a temperaturas relativamente bajas se transforma en alfa-óxido de aluminio finamente cristalino. Este material se usa para la fabricación en la industria eléctrica o como agente abrasivo.

El documento WO 2005/100244 describe un procedimiento hidrotérmico para la preparación de boehmita, en el que se tratan trihidróxido de aluminio como material precursor de boehmita e inoculador de boehmita en un autoclave a 180 °C. Para el ajuste del valor de pH se usan hidróxido de potasio y ácido nítrico. El producto de boehmita obtenido se seca y se tritura. Como alternativas para el ajuste del valor de pH pueden usarse también ácidos orgánicos como ácido fórmico. Como inoculador de boehmita se usa un producto que puede obtenerse comercialmente.

Para el uso en agentes ignífugos en plásticos se requiere una boehmita a ser posible finamente cristalina, que presenta una baja superficie y un bajo volumen de poros. El agente ignífugo debe poder introducirse mediante mezclado en los plásticos fácilmente con alto grado de relleno y a este respecto debe conseguir una clase de inflamabilidad alta. Además deben encontrarse los valores de resistencia mecánica, tales como resistencia a la tracción y alargamiento de rotura, a un alto nivel.

Por tanto es objetivo de la presente invención facilitar un procedimiento para la preparación de boehmita finamente cristalina con una baja superficie y un bajo volumen de poros, que pueda introducirse mediante mezclado fácilmente en plásticos con alto grado de relleno y permita una clase de protección frente a las llamas alta con al mismo tiempo buenos valores de resistencia mecánica.

Se solucionan los objetivos según las características técnicas de la reivindicación independiente.

Ciertas formas de realización preferentes se describen en las reivindicaciones dependientes.

5 De acuerdo con la invención se facilita una boehmita finamente cristalina, que presenta un diámetro de grano promedio de D50 en el intervalo de 50 - 400 nm, preferentemente 100 - 300 nm, de manera especialmente preferente 150 - 250 nm. Además presenta la boehmita finamente cristalina en cada caso una superficie BET en el intervalo de 10 - 40 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 15 - 35 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente de 15 - 30 m<sup>2</sup>/g. Además presenta la boehmita preparada de acuerdo con la invención un volumen de poros en el intervalo de 0,05 a 0,5 cm<sup>3</sup>/g, de manera especialmente preferente de 0,1 - 0,4 cm<sup>3</sup>/g.

10 De acuerdo con la invención se prepara la boehmita finamente cristalina, mencionada anteriormente con baja superficie a partir de una fuente de hidrato por medio del procedimiento conocido al principio de la cristalización hidrotérmica, autocatalítica. El procedimiento se describe aún a continuación. Es esencial de la invención en la realización del procedimiento el uso de un inoculador especial. Las propiedades del inoculador así como procedimientos para su preparación se describen a continuación.

15 Para la preparación del inoculador se parte de una fuente de monohidrato de aluminio. La fuente de monohidrato de aluminio (AlO(OH)) presenta a este respecto una estructura cristalina boehmítica y tiene tamaños de partícula adecuados con un D50 de aproximadamente 500 nanómetros y mayores así como una superficie BET de 20 m<sup>2</sup>/g o mayor. Las fuentes de monohidrato de aluminio de este tipo pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo con el nombre comercial APYRAL de Nabaltec GmbH, Alemania. A continuación se crea a partir de la fuente de monohidrato de aluminio una dispersión acuosa y ésta muele, preferentemente en un molino de bolas.

20 Sorprendentemente se mostró que con una molienda de la fuente de monohidrato de aluminio en una dispersión acuosa con un valor de pH en el intervalo de 2 a 4, preferentemente de 2,5 a 4,5 de manera especialmente preferente de aproximadamente 3 aumentan la superficie BET y el volumen de poros de manera más insignificante que con la molienda en dispersión neutra o ligeramente básica. Como especialmente adecuados se mostraron ácidos orgánicos, en particular ácido acético. Los inventores parten de que los ácidos orgánicos en la reacción triboquímica que tiene lugar durante la molienda entre el molino, el líquido de dispersión y la superficie de rotura de la boehmita recién producida favorecen adicionalmente, como medio reductor, la producción de superficies de rotura lisas.

30 El ácido acético mostró en ensayos de comparación una combinación óptima de constante de acidez, estabilidad, solubilidad de sus sales y miscibilidad con agua. Los ácidos más fuertes tales como ácido fórmico o ácido oxálico tendían a elevada temperatura de reacción a la descomposición, mientras que los ácidos orgánicos de cadena más larga, menos miscibles con agua tales como ácido pentanoico y ácido hexanoico reaccionan claramente de manera más lenta con formación de sales difícilmente solubles. Con el uso de ácido acético pudo realizarse con una temperatura de reacción mantenida entre 50 °C y 70 °C siempre una rápida reacción y molienda, sin que el ácido acético se disgregara o resultaran sales difícilmente solubles.

35 La figura 1 muestra el desarrollo de la superficie BET dependiendo de la duración de molienda para 3 boehmitas de partida cristalinas de acuerdo con la tabla 1.

40 Se han mostrado los resultados de una molienda según el estado de la técnica en dispersión acuosa, neutra. La concentración de sólidos ascendía al 10 %, con respecto a la fuente de monohidrato de aluminio boehmítica. La tabla 1 muestra el tamaño de grano promedio así como la superficie BET de las sustancias de partida usadas antes de la molienda. La determinación de la superficie BET se realizó según la norma DIN 66131 (igualmente a continuación).

Tabla 1:

D50 (nm)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Denominación
3000	10	AOH 103
1300	10	AOH 104
600	20	AOH 180

45 Tal como es evidente a partir de la figura 1, aumenta la superficie BET en todas las tres boehmitas de partida de acuerdo con lo esperado con duración de molienda creciente y el empujamiento asociado a ello de los cristales. Está representado el transcurso del desarrollo de la superficie BET con respecto a la duración de molienda con una duración de molienda máxima de aproximadamente 3 horas (180 minutos). La dispersión de las boehmitas de partida tiene un valor de pH de 9.

La figura 2 muestra una confrontación del desarrollo de la superficie BET dependiendo del tiempo de molienda durante un espacio de tiempo de 180 minutos, presentando una dispersión un valor de pH de 9 y la segunda

dispersión un valor de pH de 3. Es evidente a partir de la figura que el aumento de la superficie BET con la dispersión acidificada es claramente más bajo. En ambos ensayos de comparación se usó la boehmita del tipo AOH 180 de acuerdo con la tabla 1.

5 La figura 3 muestra los resultados de la medición del desarrollo de los volúmenes de poros en el ensayo de acuerdo con la figura 2. Es evidente que el volumen de poros en la dispersión acidificada aumente solo de manera insignificante sorprendentemente con respecto al tiempo de molienda, mientras que el volumen de poros aumenta mucho con una dispersión preparada de manera convencional. La determinación del volumen de poros se realizó de acuerdo con la norma DIN 66134 mediante sorción de nitrógeno a 77 K con nitrógeno seco puro al 99,99 %; igualmente a continuación. A este respecto se determinó el volumen de poros a partir del sector de adsorción de nitrógeno o desorción de nitrógeno de las isotermas de acuerdo con el procedimiento según Gurwitsch.

Otros ensayos con concentración de sólidos variada de fuente de monohidrato de aluminio boehmítica confirman la situación ilustrada en la figura 3. Con una concentración de sólidos con respecto a la fuente de monohidrato de aluminio boehmítica en el intervalo del 5 % al 50 %, preferentemente del 10 % al 25 %, pudo encontrarse la modificación explicada del volumen de poros en la dispersión acidificada.

15 Durante la molienda se mantuvo además la temperatura de la dispersión en el intervalo de preferentemente 50 ° a 70 ° Celsius, de manera especialmente preferente 60 ° Celsius. El enfriamiento de la dispersión puede realizarse con dispositivos de enfriamiento conocidos. Si se evacúa el calor liberado durante la reacción de molienda a través del enfriamiento y se mantiene la temperatura entre 50 °C y 70 °C, entonces la cantidad de agua que evapora durante la molienda sigue siendo despreciablemente pequeña. Si durante la molienda se llega a picos de temperatura de 80 °C y más, entonces debe comprobarse el contenido en agua en un intervalo de 10 minutos y eventualmente debe rellenarse agua. Con una reacción de molienda a 60 °C puede molerse una dispersión durante varias horas, sin que debería rellenarse agua. Además con el uso de ácidos orgánicos a 60 °C es especialmente baja la cantidad de ácido liberado de modo que se evitan de manera segura mezclas de ácido/aire inflamables.

25 El producto obtenido se usa a continuación como inoculador para la síntesis hidrotérmica de boehmita. Tras finalizar la molienda puede usarse la dispersión directamente como dispersión de inoculador.

A continuación se explica el procedimiento para la preparación de la boehmita finamente cristalina con baja superficie por medio de cristalización hidrotérmica autocatalítica usando el inoculador de boehmita descrito anteriormente.

30 Para la realización de la cristalización hidrotérmica, autocatalítica se dispone una dispersión acuosa alcalina, que comprende una fuente de hidrato ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) adecuada así como el inoculador explicado anteriormente. La fuente de hidrato, a partir de la cual se crea la dispersión, tiene preferentemente una distribución de grano D50 de 0,5 a 100  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , en particular de 0,5 a 2  $\mu\text{m}$ . La concentración de la fuente de hidrato en la dispersión asciende de manera adecuada a de 10 a 500 g/l, preferentemente de 50 a 150 g/l, en particular de 90 a 110 g/l. La concentración de la solución de hidróxido de sodio en la dispersión puede ascender a de 4 a 50, en particular de 30 a 40 g/l, con respecto a  $\text{Na}_2\text{O}$  libre. La concentración de sólidos del inoculador asciende de manera adecuada a del 0,5 % al 50 %, preferentemente del 1 % al 20 %, en particular del 5 % al 15 %, en cada caso con respecto a la fuente de hidrato.

40 La cristalización hidrotérmica autocatalítica de la dispersión mencionada anteriormente se realiza en un autoclave adecuado. La temperatura de reacción se encuentra a este respecto en el intervalo de 110 ° a 180 ° Celsius, preferentemente de 120 ° a 150 ° Celsius, en particular de 125 ° a 135 ° Celsius. El tiempo de reacción asciende dependiendo de la velocidad de consumo de la fuente de hidrato a de 4 a 24 horas.

La preparación del inoculador así como sus ventajas con respecto al estado de la técnica así como la preparación de la boehmita por medio de cristalización hidrotérmica, autocatalítica usando el inoculador mencionado anteriormente se explica adicionalmente a continuación por medio de los ejemplos.

#### 45 Ejemplo 1

##### Preparación de un inoculador

50 Se dispersaron 300 g de un monohidrato de aluminio finamente cristalino con una superficie específica de 20  $\text{m}^2/\text{g}$  y un diámetro de grano promedio D50 de 500 a 600 nm (que puede obtenerse con el nombre comercial APYRAL AOH 180, de Nabaltec AG) usando un agitador de laboratorio en 3 l de agua. Esta dispersión se ajustó mediante adición de ácido acético hasta un valor de pH de aproximadamente 3 y se molió en un molino de bolas con agitador de laboratorio. Se usó un molino de bolas del tipo (PML H/V) de la empresa Drais. Como cuerpos molidores se usaron bolas para moler de carga de 300-400 micrómetros (óxido de zirconio estabilizado con ytrio). La dispersión se molió hasta 3 h. La temperatura se mantuvo hasta 60 °C.

55 Se midieron muestras de la sustancia de partida así como tras 30 min, 60 min, así como tras 180 min de proceso de molienda. La tabla 2 resume los parámetros más importantes de los productos resultantes.

Tabla 2

Duración de molienda	Denominación	Superficie BET en m <sup>2</sup> /g	Volumen de poros en cm <sup>3</sup> /g	Tamaño de partícula en nm* (D50)
Partida	ApAOH180	20	0,03	500-600
30 min	ApAOH180_0,5h_pH3	33	0,05	400-500
60 min	ApAOH180_1h_pH3	42	0,07	300-400
180 min	ApAOH180_3h_pH3	50	0,08	200-300
* ópticamente a través de registro REM				

## Ejemplo 2

## Ejemplo de comparación

- 5 Se dispersaron 300 g de un monohidrato de aluminio finamente cristalino con una superficie específica de 20 m<sup>2</sup>/g como del ejemplo 1 usando un agitador de laboratorio en 3 l de agua. Esta dispersión se molió en un molino de bolas con agitador de laboratorio con un valor de pH de por ejemplo 9. Como cuerpos molidores se usaron bolas para moler de carga de 300-400 micrómetros (óxido de zirconio estabilizado con ytrio). La dispersión se molió hasta 3 h.
- 10 Se midieron muestras de la sustancia de partida así como tras 30 min, 60 min, así como tras 180 min de proceso de molienda. La tabla 3 resume los parámetros más importantes de los productos resultantes.

Tabla 3

Duración de molienda	Denominación	Superficie BET en m <sup>2</sup> /g	Volumen de poros en cm <sup>3</sup> /g	Tamaño de partícula en nm* (D50)
Partida	ApAOH180	20	0,03	500-600
30 min	ApAOH180_0,5h	40	0,10	400-500
60 min	ApAOH180_1h	54	0,14	300-400
180 min	ApAOH180_3h	83	0,23	200-300
* ópticamente a través de registro REM				

## Ejemplo 3

## 15 Ejemplo de comparación

Se dispersaron 300 g de un monohidrato de aluminio finamente cristalino con una superficie específica de 6 m<sup>2</sup>/g (que puede obtenerse con el nombre comercial APYRAL AOH 60 de Nabaltec AG) usando molino de bolas con agitador de laboratorio como en el ejemplo 1, sin embargo con un valor de pH de por ejemplo 9. Como cuerpos molidores se usaron bolas para moler de carga de 300-400 micrómetros (óxido de zirconio estabilizado con ytrio).

20 La dispersión se molió hasta 3 h.

Se midieron muestras de la sustancia de partida así como tras 30 min, 60 min, así como tras 180 min de proceso de molienda. La tabla 4 resume los parámetros más importantes de los productos resultantes.

Tabla 4

Duración de molienda	Denominación	Superficie BET en m <sup>2</sup> /g	Volumen de poros en cm <sup>3</sup> /g	tamaño de partícula en nm* (D50)
partida	ApAOH60	6	0,01	1000

(continuación)

Duración de molienda	Denominación	Superficie BET en m <sup>2</sup> /g	Volumen de poros en cm <sup>3</sup> /g	tamaño de partícula en nm* (D50)
60 min	ApAOH60_1h	44	0,09	600-700
120 min	ApAOH60_2h	65	0,14	400-500
180 min	ApAOH60_3h	78	0,17	200-300
* ópticamente a través de registro REM				

5 La confrontación de los ejemplos 1 a 3 muestra directamente las ventajas del inoculador molido de acuerdo con la invención así como su procedimiento de preparación. En el ejemplo 1 de acuerdo con la invención, partiendo de una boehmita comercial con un tamaño de grano D50 de 500 a 600 nm y una superficie BET de 20 m<sup>2</sup>/g se consigue un inoculador objetivo con el tamaño de grano objetivo de 200 a 300 nm, mientras que al mismo tiempo la superficie BET así como el volumen de poros aumenta solo de manera moderada. En comparación directa con el ejemplo de comparación 2, partiendo de la boehmita de partida idéntica, se obtiene según el estado de la técnica con el tamaño de grano objetivo deseado una superficie BET claramente más alta así como un volumen de poros esencialmente mayor.

10 También en tanto que se parta de una boehmita con superficie BET más baja, entonces en la preparación del inoculador según el estado de la técnica con el tamaño de grano objetivo deseado de 200 a 300 nm se consigue una superficie BET esencialmente más grande.

## Ejemplo 4

## 15 Ejemplo de comparación

Preparación de una dispersión de inoculador a base de una pseudo-boehmita comercial. En 1 l de agua se dispersaron 100 g de monohidrato de aluminio amorfo con una superficie específica de 261 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de partícula D50 de 37 μm así como un volumen de poros de 0,37 cm<sup>3</sup>/g (que puede obtenerse con el nombre comercial Plural SB, de Condea Chemie GmbH) usando un agitador de laboratorio en 3 l de agua. A continuación se ajustó la dispersión mediante adición lenta de ácido nítrico hasta un valor de pH de 2. No se realizó ninguna molienda. Los ejemplos 5 a 10 describen la preparación de las boehmitas mediante cristalización hidrotérmica, autocatalítica con el inoculador de acuerdo con la invención según el ejemplo 1 así como los inoculadores de comparación según los ejemplos 2 a 4.

Los siguientes ejemplos 5 a 9 se refieren a la preparación a escala de laboratorio.

25 Se juntaron 100 g de hidróxido de aluminio lo más finamente precipitado (APYRAL 40CD, de Nabaltec AG) y 10 g de inoculador (con respecto al peso seco) en dispersión, preparada según los ejemplos 1 a 4, usando un agitador de laboratorio en hidróxido de sodio diluido con aproximadamente 40 g/l de Na<sub>2</sub>O libre para obtener un volumen total de 1 l. El ejemplo 5 contiene el inoculador molido de acuerdo con la invención. Los ejemplos 6, 7 y 9 los respectivos inoculadores de comparación de los ejemplos de comparación 2, 3 y 4. En el ejemplo 8 se usó una boehmita no molida del tipo ApAOH180 de acuerdo con los ejemplos 1 o 2 como inoculador.

30 Las respectivas dispersiones se transfirieron a un autoclave de laboratorio (Parr Instrument Company 4520 Bench Top Reactor), se calentaron hasta 145 °C y se mantuvo a esta temperatura con agitación continua a 1125 rpm durante 24 h. Tras enfriar se separó por filtración la mezcla de reacción, se lavó y se secó en el armario de secado de laboratorio durante 24 h a 110 °C.

35 El ejemplo 10 describe la preparación de acuerdo con la invención de la boehmita en un autoclave de producción.

## Ejemplo 10

40 En un autoclave con agitador de 8 m<sup>3</sup> se dispone 1 m<sup>3</sup> de solución de hidróxido espesa, que contiene 170 g/l de Na<sub>2</sub>O libre, y se junta con una dispersión que está constituida por 2800 l de agua, 500 l de dispersión acuosa de inoculador, que contiene 50 kg de inoculador de acuerdo con el ejemplo 1, y 500 kg de hidróxido de aluminio lo más finamente precipitado (APYRAL® 60 D, de Nabaltec AG). La mezcla de reacción se calentó hasta 145 °C y se mantuvo a esta temperatura con agitación continua a aproximadamente 900 rpm durante 21 h.

Tras el enfriamiento se separó por filtración la mezcla de reacción a través de un dispositivo automático de filtro de presión Larox y se lavó. La torta de filtro así obtenida se secó.

La tabla 5 muestra en confrontación los parámetros del producto de las boehmitas obtenidas con la cristalización

autocatalítica usando el inoculador de acuerdo con la invención según el ejemplo 5 así como el ejemplo 10 así como el inoculador de comparación según los ejemplos 6 a 9. El ejemplo 5 de acuerdo con la invención muestra a este respecto los resultados de la producción a escala de laboratorio, mientras que el ejemplo 10 muestra los resultados de la producción a escala técnica.

- 5 Únicamente los ejemplos de acuerdo con la invención conducen a un producto que tiene estructura cristalina boehmítica así como un tamaño de partícula con un D50 en el orden de magnitud de 200 nm, con superficie BET simultánea inferior a 30 m<sup>2</sup>/g así como un volumen de poros muy bajo.

- 10 El uso de los inoculadores de comparación de acuerdo con los ejemplos 6, 7 así como 9 conduce a un producto que presenta igualmente estructura boehmítica y de acuerdo con el orden de magnitud el tamaño de partícula deseado, sin embargo tiene una superficie claramente más grande. El uso de un inoculador no molido de acuerdo con el ejemplo 8 conduce a una boehmita con superficie suficientemente baja. El producto presenta sin embargo un tamaño de partícula esencialmente más grande y con ello no es adecuado. La fase cristalina se determinó por medio de XRD.

- 15 El producto preparado de manera hidrotérmica de acuerdo con la invención puede usarse por su parte de nuevo como inoculador. Las síntesis con dispersiones de inoculador con cristales germen procedentes de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con la invención en condiciones de reacción iguales dieron resultados que confirmaron las propiedades resumidas en la tabla 5.

Tabla 5

Parámetros del producto de las boehmitas preparadas según el ejemplo 5) - 10).							
Ejemplo	Inoculador	Reactor	Superficie BET en m <sup>2</sup> /g	Volumen de poros en cm <sup>3</sup> /g	Tamaño de partícula primaria en nm*(D50)	Fase XRD	Pérdidas por recocido en %
N.º 5 (E)	ApAOH180_3h_pH3	Labor-AK	29	0,08	200	boehmita	16,8
N.º 6 (V)	ApAOH180_3h	Labor-AK	45	0,11	200	boehmita	16,7
N.º 7 (V)	ApAOH60_3h	Labor-AK	45	0,11	200	boehmita	16,6
N.º 8 (V)	ApAOH180	Labor-AK	11	0,02	500-600	boehmita	16,8
N.º 9 (V)	Pural SB_pep	Labor-AK	78	0,19	300	boehmita	16,4
N.º 10 (E)	ApAOH180_3h_pH3	Prod.-AK	28	0,07	200	boehmita	16,9

\* ópticamente a través de registro REM  
 \*\* por medio de granulómetro de láser 1064 de Cilas  
 Labor-AK = autoclave de laboratorio, volumen 2 l  
 Prod.-AK = autoclave de producción, volumen 8 m<sup>3</sup>  
 (E) = ejemplo de acuerdo con la invención; (V) = comparación

Además se describe un uso de la boehmita preparada de acuerdo con la invención como agente ignífugo en plásticos.

Los ejemplos 11 - 13 muestran la aplicación de los productos preparados de acuerdo con la invención como agentes ignífugos en formulaciones de polímero sencillas y las ventajas que resultan de esto. Las formulaciones de plástico estructuradas de este modo se usan por ejemplo en cables eléctricos como masas de revestimiento y aislamiento de cables.

#### Ejemplo 11

La tabla 6 resume la composición y los datos característicos más importantes de materiales compuestos de plástico a base de un copolímero de EVA con un contenido en acetato de vinilo del 19 % en peso. Las formulaciones de comparación C1 y C2 contienen como único agente ignífugo un hidróxido de aluminio lo más finamente cristalino con una superficie específica de aproximadamente 4 m<sup>2</sup>/g (APYRAL<sup>®</sup> 40CD, Nabaltec GmbH) o 12 m<sup>2</sup>/g (APYRAL<sup>®</sup> 120E, Nabaltec GmbH) según BET. La composición C3 contiene además del hidróxido de aluminio adicionalmente la boehmita del tipo AOH180, tal como se ha descrito anteriormente.

La formulación C4 contiene la boehmita preparada de acuerdo con la invención del ejemplo 10 en combinación con hidróxido de aluminio. Todas las composiciones contienen una proporción de carga del 60 % en peso.

Las mezclas se prepararon en una amasadora de dispersión del tipo LDUK 1,0 de la empresa Werner und Pfeleiderer. Las probetas para los siguientes estudios se cortaron de placas que se prepararon en una prensa Schwabenthan tipo Polystat 300S en el procedimiento de prensado en masa fundida. Las pruebas mecánicas según la norma DIN 53504 se realizaron en una máquina de prueba de tracción del tipo Tiratest 2705. El índice de fluidez según la norma ASTM D 1238 se determinó por medio de Melt Flow Tester 6942, el índice de oxígeno según la norma ISO 4589 (ASTM D 2863) en un FTA de la empresa Stanton Redcroft.

La determinación de la clase de inflamabilidad se realizó de acuerdo con la norma UL 94 V (UL = Underwriters Laboratories; una asociación industrial para la normalización). Para ello se fijó de manera perpendicular libremente una probeta rectangular con longitud alienada verticalmente. La longitud/anchura/espesor ascendía a 125 mm/13 mm/3,2 mm. La llama del mechero Bunsen se colocó durante 10 segundos con una altura de llama de 20 mm +/- 2 mm alrededor del extremo inferior libre de la probeta. Se registró el tiempo que ardió a continuación la probeta. Después se expuso la probeta de nuevo durante 10 segundos, tal como se ha descrito anteriormente, a la llama y de nuevo se midió el tiempo que ardió la probeta a partir de la separación de la llama. Los tiempos de combustión posterior se sumaron y se registraron para cada probeta. Se sometieron a ensayo en cada caso 5 probetas. Las muestras, en las que cada muestra individual ardía en total durante 10 segundos o menos y en las que el tiempo de combustión total de todas las 5 muestras ascendía a menos de 50 segundos y que durante la combustión no formaban gotas de llama, se clasificaron en la clase más alta UL 94 V0. Las muestras, en las que el tiempo de combustión de cada muestra individual ascendía a más de 10, sin embargo a menos de 30 segundos, que mostraban un tiempo de combustión total para todas las 5 muestras de cómo máximo 250 segundos e igualmente no formaban gotas de llama, se clasificaron en la clase UL 94 V1. Con tiempo de combustión más largo y/o formación de gotas de llama no puede realizarse ninguna clasificación.

Tabla 6

Composición	C1	C2	C3	C4
Escorene UL 00119	39,6	39,6	39,6	39,6
Dynasytan AMEO	0,4	0,4	0,4	0,4
Hidróxido de aluminio con 4 m <sup>2</sup> /g de superficie	60		55	55
Hidróxido de aluminio con 12 m <sup>2</sup> /g de superficie		60		
AOH180			5	
Producto del ejemplo n.º 10				5
Total	100	100	100	100

Tabla 7

Composición	C1	C2	C3	C4
Resistencia a la tracción (MPa)	13,2	14,4	14,1	14,9
Alargamiento de rotura (%)	210	165	194	209
LOI (% de O <sub>2</sub> )	35	40	36,5	39
clasificación UL94	ninguna	V-1	Ninguna	V-0
MFI (cm <sup>3</sup> /10 min); 21,6 kg /190 °C	5,1	0,9	4,3	3,7
BET-(m <sup>2</sup> /g) de la carga o de la mezcla de cargas	3,5	12	4,9	5,5

Scorene UL00119 es un copolímero de EVA de ExxonMobil.

Dynasytan AMEO es un aminosilano de Degussa AG

- 5 Resistencia a la tracción a partir de medición de tensión-alargamiento según la norma DIN 53504  
 Alargamiento de rotura a partir de medición de tensión-alargamiento según la norma DIN 53504  
 LOI *limiting oxygen index* (índice de oxígeno) según la norma ISO 4589  
 MFI *melt flow index* (índice de fluidez) según la norma ASTM D 1238

- 10 La comparación de los resultados representados en la tabla 7 del comportamiento de protección frente a las llamas según LOI y UL94V muestra que solo la formulación C4 que contiene la boehmita preparada de acuerdo con la invención consigue la clasificación más alta UL94V-0.

- 15 Con el uso de un hidróxido de aluminio con superficie específica más alta de acuerdo con C2 si bien puede elevarse el LOI en comparación con C1, sin embargo se consigue solo la clasificación según UL94V-1. En combinación con una boehmita según el estado de la técnica, tal como se representa en C3, si bien puede elevarse el LOI ligeramente, sin embargo no se logra una clasificación según UL94V. Con el uso de la boehmita preparada de acuerdo con la invención se logra conseguir no solo la mejor clasificación de protección frente a las llamas, al mismo tiempo se consiguen también valores mecánicos mejorados. La composición de acuerdo con la invención C4 muestra adicionalmente un alto índice de fluidez (MFI), lo que tiene como consecuencia una buena procesabilidad en procesos de masa fundida, tal como la extrusión.

- 20 Ejemplo 12

El ejemplo 12 muestra composiciones de plástico C5 y C6 con el producto preparado de acuerdo con la invención y grado de relleno total con obtención del valor LOI.

- 25 En la tabla 8 se ha expuesto como referencia otra vez la composición C1 del ejemplo 11. Además de esto se encuentran dos formulaciones C5 y C6 que presentan un contenido reducido en puntos del 2 o 5 % de carga inorgánica en comparación con C1.

Tabla 8

Composición	C1	C5	C6
Scorene UL 00119	39,6	41,6	44,6
Dynasytan AMEO	0,4	0,4	0,4
hidróxido de aluminio con 4 m <sup>2</sup> /g de superficie	60	48	45
producto del ejemplo 10		10	10
total	100	100	100
resistencia a la tracción (MPa)	13,2	14,8	14,7
alargamiento de rotura (%)	210	216	241
LOI (% de O <sub>2</sub> )	35,0	36,0	34,6

(continuación)

Composición	C1	C5	C6
MFI (cm <sup>3</sup> /10 min); 21,6 kg /190 °C	5,1	2,0	3,6
BET (m <sup>2</sup> /g) de la carga o de la mezcla de cargas	3,5	7,7	8,0

5 La composición C5 muestra que a pesar de la reducción del grado de relleno en puntos del 2 % puede conseguirse un valor LOI incluso algo más alto. Con C6 con grado de relleno reducido en puntos del 5 % puede mantenerse el LOI aproximadamente y al mismo tiempo debido al bajo grado de relleno y la presencia de la boehmita preparada de acuerdo con la invención se consiguen excelentes valores de resistencia y alargamiento de rotura.

Ejemplo 13

10 El ejemplo muestra el efecto de la división fina sobre el LOI en poliamida (PA 6). La composición C7 contiene la boehmita cristalina comercial ApAOH60 del ejemplo de comparación 2, mientras que la composición C8 contiene la boehmita preparada de acuerdo con la invención de acuerdo con el ejemplo 10.

Tabla 9

Composición	C7	C8
Ultramid 5B	70	70
APYRAL© AOH60	30	
Producto del ejemplo 10		30
total	100	100
LOI (% de O <sub>2</sub> )	23,0	30,8
Ultramid 5B es una poliamida 6 de BAS FAG.		

Con el uso de la boehmita preparada de acuerdo con la invención puede conseguirse un LOI claramente más alto.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de una boehmita con un diámetro de grano promedio D50 en el intervalo de 50 a 400 nm, una superficie BET en el intervalo de 10 a 40 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros en el intervalo de 0,05 a 0,5 cm<sup>3</sup>/g, por medio de cristalización hidrotérmica autocatalítica, que comprende las etapas:
- 5 a. disponer una dispersión alcalina acuosa que contiene una fuente de hidrato y un inoculador, preparándose el inoculador mediante un procedimiento para la preparación de un inoculador para la cristalización hidrotérmica autocatalítica de boehmita que comprende las etapas:
- 10 aa. preparar una dispersión acuosa de una fuente de monohidrato de aluminio con estructura cristalina boehmitica y
- 10 bb. moler la dispersión, **caracterizado porque** se muele una fuente de monohidrato de aluminio con estructura cristalina boehmitica con una concentración de sólidos del 5 % al 50 % en dispersión acuosa junto con un ácido orgánico, ajustándose durante la molienda el valor de pH en un intervalo de 2 a 4, hasta que se obtiene un tamaño de grano objetivo de 200 a 300 nm;
- 15 b. calentar la dispersión en un autoclave hasta una temperatura en el intervalo de 110 a 180 °C hasta que se haya consumido esencialmente la fuente de hidrato,
- 15 c. secar el producto obtenido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el valor de pH en la etapa bb. se ajusta con ácido acético.
- 20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la dispersión en la etapa a) presenta un contenido de sólidos del 10 al 25 % en peso de la fuente de monohidrato de aluminio.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la etapa bb. se mantiene la temperatura de la dispersión en un intervalo de 50 a 70 °C.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la fuente de monohidrato de aluminio en la etapa bb. presenta un diámetro de grano promedio D50 de 500 nm o más así como una superficie BET de 20 m<sup>2</sup>/g o más.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la concentración de sólidos del inoculador asciende a del 0,5 al 50 %, preferentemente a del 1 al 20 %, con respecto a la fuente de hidrato.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la concentración de la disolución de hidróxido de sodio en la dispersión asciende a de 4 a 50 g/l, preferentemente a de 30 a 40 g/l, con respecto a Na<sub>2</sub>O libre.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la fuente de hidrato presenta una distribución de grano D50 de 0,5 a 100 μm, preferentemente de 0,5 a 10 μm y una concentración en la dispersión de 10 a 500 g/l, preferentemente de 50 a 150 g/l.

Fig. 1

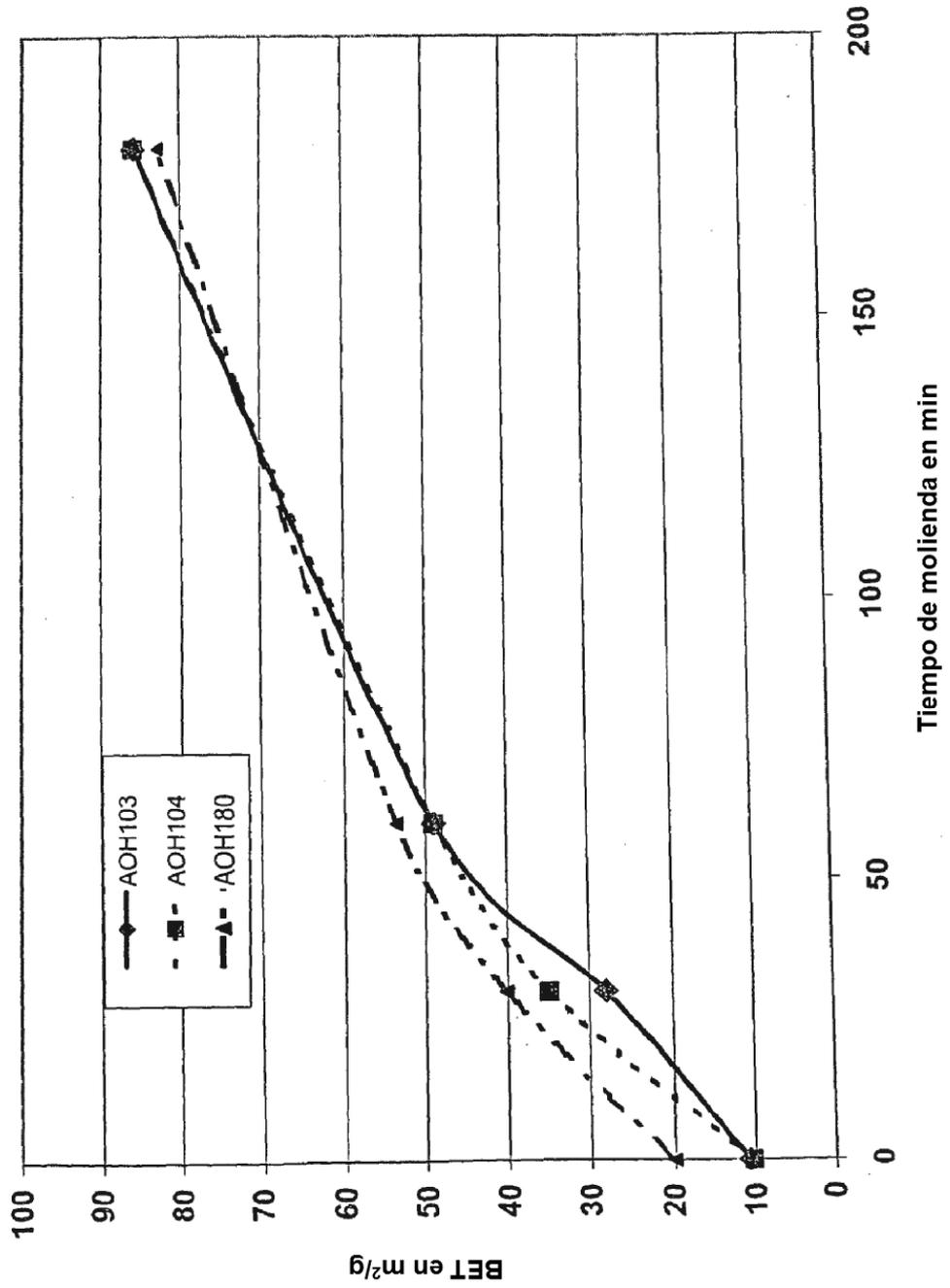


Fig. 2

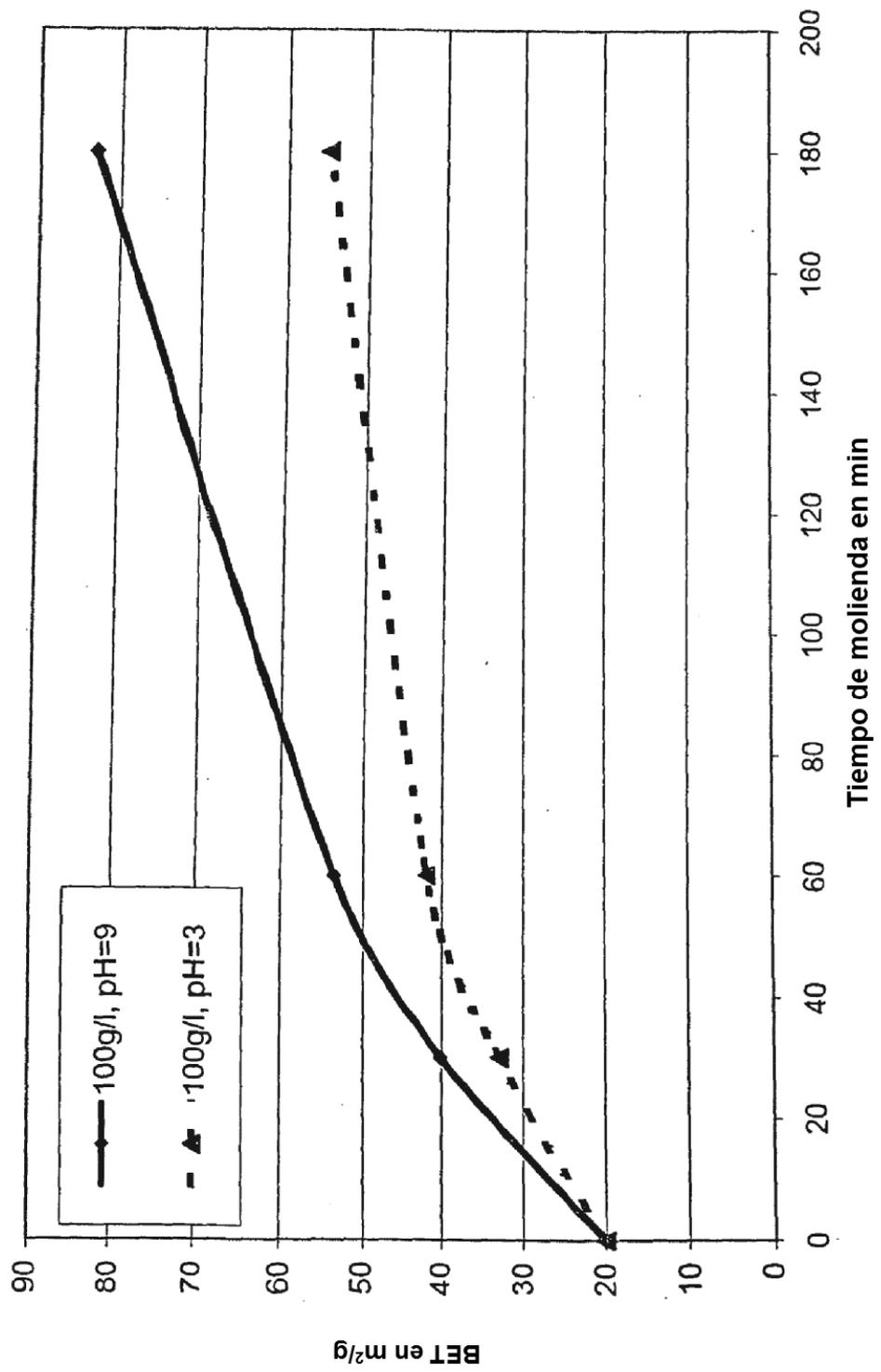


Fig. 3

