

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 504**

51 Int. Cl.:

**C01F 17/00** (2006.01)

**C09G 1/02** (2006.01)

**C09K 3/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2007 PCT/EP2007/060549**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2008 WO08043703**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2007 E 07820926 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2081871**

54 Título: **Suspensión líquida de partículas de óxido de cerio y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

**09.10.2006 FR 0608838**

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

**03.08.2017**

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)  
40, rue de La Haie Coq  
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**CRINIÈRE, GUILLAUME**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 628 504 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**

Suspensión líquida de partículas de óxido de cerio y su procedimiento de preparación

5 La presente invención se refiere a una suspensión líquida de partículas de óxido de cerio, a un procedimiento de preparación de ésta y a su utilización en el pulido en particular.

10 El desarrollo de la industria de la electrónica necesita la utilización cada vez más importante de composiciones para el pulido de diversas piezas como los discos o los componentes dieléctricos. Estas composiciones se presentan en forma de suspensiones y deben responder a un cierto número de características. Por ejemplo, deben ofrecer un alto grado de eliminación de material que traduce su capacidad abrasiva. Deben también presentar una defectuosidad lo más baja posible, se entiende por defectuosidad en particular la cantidad de arañazos que presenta el sustrato una vez tratado por la composición.

15 Por razones de estabilidad y de facilidad de uso, estas suspensiones deben estar constituidas de partículas de dimensión submicrónica, es decir generalmente inferior a 300 nm. Además, la presencia de partículas demasiado finas en estas suspensiones disminuye sus capacidades abrasivas. Por otro lado, unas partículas demasiado gruesas pueden contribuir a un aumento de la defectuosidad. Por lo tanto, se necesitan suspensiones cuyas partículas sean monodispersas. Además, se debe señalar que para obtener unos rendimientos óptimos, esta monodispersabilidad debe aplicarse al mismo tiempo a las partículas primarias y a las partículas secundarias, es decir a los agregados constituidos por las partículas primarias.

Se comprende por lo tanto que la realización de estas suspensiones es un problema complejo.

25 Los documentos EP 1201725 y EP 0947469 describen una composición abrasiva a base de óxido de cerio, pero no describen la mejora de la monodispersabilidad de las partículas primarias. El documento EP 0875547 describe una suspensión de óxido de cerio, pero no menciona la obtención de partículas primarias de tamaño conveniente y monodispersas. El documento US 5,466,428 no describe tampoco unas partículas primarias monodispersas.

30 El objeto de la invención es proporcionar unas suspensiones que respondan a las condiciones descritas anteriormente, es decir unas suspensiones cuyas partículas sean monodispersas.

35 Con este objetivo, la suspensión de la invención es una suspensión de partículas de óxido de cerio en una fase líquida, y está caracterizada por que estas partículas (partículas secundarias) presentan un tamaño medio de como máximo 200 nm, estando estas partículas secundarias constituidas de partículas primarias cuyos tamaños presentan un valor medio de como máximo 100 nm con una desviación estándar cuyo valor es de como máximo el 30% del valor de dicho tamaño medio.

40 Otras características, detalles y ventajas de la invención aparecerán aún más completamente a partir de la lectura de la descripción siguiente, de los diversos ejemplos concretos, pero no limitativos, destinados a ilustrar así los dibujos anexos, en los que:

45 - la figura 1 es una fotografía obtenida por microscopía de transmisión electrónica de un producto según la invención;

- la figura 2 es una fotografía obtenida por microscopía de transmisión electrónica de otro producto según la invención;

50 - la figura 3 es una fotografía obtenida por microscopía de transmisión electrónica de un tercer producto según la invención.

55 En lo que sigue de la descripción, la expresión "suspensión de partículas de óxido de cerio" designa un sistema constituido de finas partículas sólidas de dimensión submicrónica a base de este óxido, dispersas de manera estable en una fase líquida, pudiendo dichas partículas eventualmente, además, contener unas cantidades residuales de iones unidos o adsorbidos tales como, por ejemplo, unos nitratos o unos amonios.

60 Todavía en lo que sigue de la descripción, se entiende por superficie específica, la superficie específica B.E.T. determinada por adsorción de nitrógeno conforme a la norma ASTM D 3663-78 establecida a partir del método BRUNAUER - EMMETT- TELLER descrita en el periódico "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Las partículas de la suspensión son a base de óxido de cerio, que es generalmente un óxido cérico cristalizado.

65 Las partículas que constituyen la suspensión de la invención y que presentan un tamaño medio de como máximo 200 nm se denominan en lo que sigue de la descripción "partículas secundarias". Estas partículas son unos agregados de otras partículas más finas, agregadas, denominadas en lo sucesivo "partículas primarias".

Según una característica importante de la invención, estas partículas primarias son finas y monodispersas. Presentan en efecto un tamaño medio de como máximo 100 nm con una desviación estándar cuyo valor es de como máximo el 30% del valor del tamaño medio de estas partículas primarias.

El valor medio del tamaño de las partículas primarias se determina por la técnica de difracción de los rayos X (DRX). El valor medido en DRX corresponde al tamaño del dominio coherente calculado a partir del ancho de las dos líneas de difracción más intensas y utilizando el modelo de Sherrer. Este valor se puede también determinar mediante la medición de la superficie BET.

La desviación estándar mencionada en la presente invención tiene el sentido habitual matemático, se trata de la raíz cuadrada de la variancia y se expresa por la fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

siendo n el número de partículas tenidas en cuenta en la medición,

siendo  $x_i$  el tamaño de una partícula i

siendo  $\bar{x}$  el valor medio del tamaño de las partículas ( $1/n \sum_i x_i$ )

La medición del tamaño de las n diferentes partículas se realiza a partir de una imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión (MET).

Esta desviación estándar puede ser preferentemente de como máximo un 20%, más particularmente de como máximo un 15% y aún más particularmente de como máximo un 10% del valor del tamaño medio de las partículas primarias.

Las partículas primarias pueden más particularmente tener unos tamaños que presentan un valor medio de como máximo 80 nm, aún más particularmente de como máximo 60 nm.

Estos tamaños de partículas primarias pueden, por otra parte, ser de al menos 10 nm, en particular de al menos 20 nm y más particularmente de al menos 30 nm. Según unos modos de realización particulares, estos tamaños medios pueden así estar comprendidos entre 10 nm y 100 nm, 20 nm y 80 nm, 20 nm y 30 nm y 30 nm y 60 nm.

Como se ha indicado anteriormente, estas partículas primarias forman unos agregados que constituyen así las partículas secundarias. Estas partículas secundarias pueden tener más particularmente un tamaño medio de como máximo 150 nm, más particularmente de como máximo 120 nm y aún más particularmente de como máximo 100 nm.

Por otro lado, según otra característica ventajosa de la invención, estas partículas secundarias son también monodispersas. Pueden presentar en efecto un índice de dispersión de como máximo 0,5. Este índice puede ser en particular de como máximo 0,4, más particularmente de como máximo 0,3 y aún más particularmente de como máximo 0,2.

Para el conjunto de la descripción que se refiere a las partículas secundarias, el tamaño medio y el índice de dispersión son los valores obtenidos utilizando la técnica de difracción láser utilizando un granulómetro láser (distribución en masa).

Se entiende por índice de dispersión, la relación:

$$\sigma/m = (d_{90}-d_{10})/2d_{50}$$

en la que:

-  $d_{90}$  es el tamaño o el diámetro de las partículas para el cual el 90% de las partículas tienen un diámetro inferior a  $d_{90}$ ;

-  $d_{10}$  es el tamaño o el diámetro de las partículas para el cual el 10% de las partículas tienen un diámetro inferior a  $d_{10}$ ;

-  $d_{50}$  es el tamaño o el diámetro medio de las partículas.

La fase líquida de las suspensiones según la invención puede ser de diferente naturaleza. Puede ser en primer lugar agua. Puede también ser una mezcla agua/disolvente miscible en agua. Se puede citar como ejemplo de disolvente de este tipo, los alcoholes como el metanol o el etanol, los glicoles como el etilenglicol, los derivados acetatos de glicoles como el monoacetato de etilenglicol o los polioles. La fase líquida puede finalmente estar constituida por un disolvente orgánico. Como ejemplo de disolvente orgánico, se pueden citar los hidrocarburos alifáticos como el hexano, el heptano, el octano, el nonano, los hidrocarburos cicloalifáticos inertes tales como el ciclohexano, el ciclopentano, el cicloheptano, los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno, el etilbenceno, los xilenos, los naftenos líquidos. También son convenientes también las fracciones de petróleo de tipo Isopar o Solvesso (marcas depositadas por la compañía EXXON), en particular Solvesso 100 que contiene esencialmente una mezcla de metiletil- y trimetil-benceno, el Solvesso 150 que contiene una mezcla de alcoilbencenos en particular de dimetilbenceno y de tetrametilbenceno y el Isopar que contiene esencialmente unos hidrocarburos iso- y cicloparafínicos de C-11 y C-12. Se pueden citar también, como otros cortes petrolíferos, los de tipo Petrolink® de la compañía Petrolink o de tipo Isane® de la compañía Total.

Se pueden utilizar también como disolvente orgánico unos hidrocarburos clorados tales como el cloro- o el diclorobenceno, el clorotolueno. También se pueden considerar los éteres así como las cetonas alifáticas y cicloalifáticas, como por ejemplo el éter de diisopropilo, el éter de dibutilo, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, el óxido de mesitilo.

Se pueden utilizar unos ésteres, como los procedentes de la reacción de ácidos con unos alcoholes de C1 a C8 y en particular los palmitatos de alcoholes secundarios tal como el isopropanol. A título de ejemplo, se puede mencionar el acetato de butilo.

Por supuesto, la fase líquida puede ser a base de una mezcla de dos o varios hidrocarburos o compuestos del tipo descrito anteriormente.

Las suspensiones de la invención presentan un contenido global en óxido, es decir en óxido de cerio, que puede variar en amplios límites y que puede ser por ejemplo de como máximo un 40%, en particular de como máximo del 25% al 30% en masa de óxido.

Asimismo, el pH de estas suspensiones puede estar comprendido en un amplio intervalo. Así, el pH de las suspensiones procedentes de los procedimientos de preparación que se describirán más adelante está generalmente comprendido entre 2 y 6, más particularmente entre 2 y 5, permaneciendo las suspensiones estables, en el sentido dado a continuación, en este intervalo de pH. Sin embargo, la estabilidad puede ser mejorada o bien en el interior de estos intervalos de pH, o bien más allá del valor de 5 o de 6 de manera conocida, por adición a la suspensión de compuestos como unos polímeros o moléculas aniónicas o zwitteriónicas. Como compuestos de este tipo, se pueden citar los obtenidos por la polimerización de al menos un monómero seleccionado entre las entidades siguientes: un ácido o un anhídrido monocarboxílico o policarboxílico, lineal o ramificado, alifático, cíclico o aromático, de insaturación etilénica. A título de ejemplo, se puede citar el ácido poliacrílico o el ácido cítrico.

Se señala finalmente que las suspensiones de la invención son estables. Se entiende así que no se observa sobre estas suspensiones formación alguna de una torta de decantación antes de varios días, por ejemplo al menos 8 días. Además, la torta de decantación, si se forma, puede ser resuspendida por simple agitación.

Se va a describir ahora el procedimiento de preparación de las suspensiones de la invención. La suspensión de la invención puede ser preparada mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- (a) se prepara una solución de una sal de cerio III que comprende además cerio IV;
- (b) se pone en contacto bajo atmósfera inerte esta solución con una base mediante la cual se obtiene un precipitado;
- (c) se somete el medio obtenido en la etapa anterior a un tratamiento térmico bajo atmósfera inerte, llevándose a cabo al menos una de las etapas (a), (b) o (c) en presencia de iones nitratos;
- (d) se efectúa sucesivamente, pero en un orden cualquiera, una acidificación y un lavado del medio así obtenido, por lo cual se obtiene la suspensión.

La primera etapa (a) del procedimiento anterior consiste por lo tanto en preparar una solución de partida que es una solución de una sal de cerio III. Como sales de cerio III, se puede utilizar más particularmente el nitrato, el cloruro, el sulfato o el carbonato de cerio III así como mezclas de estas sales como mezclas nitrato/cloruro. De manera conocida esta solución inicial debe presentar la acidez conveniente para que el cerio esté totalmente presente en solución.

La solución de partida comprende además cerio IV. El cerio IV se aporta por una sal. Puede ser, por ejemplo, el

nitrate de cerio IV. Generalmente, la cantidad de cerio IV es tal que la relación molar (CeIV/CeIII) en la solución de partida esté comprendida entre 1/5.000 y 1/50, más particularmente entre 1/2.000 y 1/50.

5 La solución inicial preparada en la etapa (a) puede ser previamente desgasificada por burbujeo de gas inerte. Por "gas inerte" o "atmósfera inerte" se entiende, para la presente descripción, una atmósfera o un gas libre de oxígeno, pudiendo el gas ser, por ejemplo, el nitrógeno o el argón.

La segunda etapa (b) del procedimiento consiste en hacer reaccionar la solución de partida con una base.

10 Como base, se pueden utilizar en particular los productos de tipo hidróxido. Se pueden citar los hidróxidos de alcalinos o de alcalinotérreos y el amoníaco. Se pueden utilizar también las aminas secundarias, terciarias o cuaternarias. Sin embargo, las aminas y el amoníaco pueden ser preferidos, en la medida en la que disminuyen los riesgos de contaminación por los cationes alcalinos o alcalinotérreos. La base puede también ser previamente desgasificada por burbujeo de un gas inerte.

15 Para llevar a cabo la reacción de la segunda etapa del procedimiento, la puesta en contacto puede realizarse en un orden cualquiera de introducción de los reactivos. Sin embargo, es preferible introducir la solución inicial en un medio que contenga la base. Esta segunda etapa debe ser llevada a cabo bajo atmósfera inerte, o bien en un reactor cerrado, o bien en un reactor semi-cerrado con barrido por el gas inerte. La puesta en contacto se lleva a cabo generalmente en un reactor agitado. Finalmente, esta segunda etapa se efectúa generalmente a temperatura ambiente (20°C-25°C) o a una temperatura de como máximo 50°C.

20 La tercera etapa (c) del procedimiento es un tratamiento térmico del medio de reacción obtenido al final de la etapa anterior. Este tratamiento consiste en calentar el medio y en mantenerlo a una temperatura que es generalmente de como máximo 95°C y más particularmente comprendido entre 60°C y 95°C.

25 La duración de este tratamiento puede estar comprendida entre algunos minutos y algunas horas. Este tratamiento se efectúa también bajo atmósfera inerte, aplicándose también aquí lo que se ha descrito a propósito de esta atmósfera para la segunda etapa. Asimismo, el tratamiento se lleva a cabo en un reactor agitado.

30 Según una característica del procedimiento de la invención, al menos una de las etapas (a), (b) o (c) debe ser llevada a cabo en presencia de iones nitratos. Generalmente, los iones nitratos se aportan por adición de ácido nítrico, más particularmente en la etapa (a), durante la preparación de la solución de cerio III. La cantidad de iones nitratos, expresada con la relación molar  $\text{NO}_3^-/\text{Ce}^{3+}$  está generalmente comprendida entre 1/3 y 5.

35 La última etapa del procedimiento, etapa (d) comprende en realidad dos operaciones sucesivas que pueden efectuarse en un orden cualquiera. Estas operaciones son, por un lado, una acidificación y, por otro lado un lavado.

40 Se describirá a continuación más precisamente estas operaciones en el caso de una cadena de acidificación y después de lavado. La acidificación tiene lugar generalmente después del enfriamiento del medio obtenido al final de la etapa (c) por adición de un ácido. Se puede utilizar cualquier ácido mineral u orgánico. Se utiliza más particularmente el ácido nítrico. La cantidad de ácido añadida es tal que el pH del medio, después de la acidificación, esté comprendida entre 2 y 5.

45 Esta operación puede ser llevada a cabo en aire, no es necesario trabajar más bajo atmósfera inerte en esta etapa del procedimiento. La acidificación está seguida de un lavado que tiene como objetivo eliminar de la suspensión las especies solubles, esencialmente unas sales.

50 El lavado puede llevarse a cabo de diferentes maneras con o sin separación sólido/líquido. Se puede así efectuar separando las partículas sólidas de la fase líquida, por ejemplo por filtración frontal, decantación o centrifugación. El sólido obtenido se resuspende después en una fase acuosa. Se puede asimismo proceder por filtración tangencial. Este lavado puede ser eventualmente renovado, si es necesario, por ejemplo hasta la obtención de una conductividad dada de la suspensión, midiendo la conductividad el porcentaje de impurezas presentes en esta suspensión.

55 Como se ha indicado anteriormente, el orden de las operaciones puede ser invertido con respecto a lo que se acaba de describir. Así, al final de la etapa (c) y también generalmente después del enfriamiento del medio obtenido, se puede entonces proceder a un lavado de la manera descrita anteriormente. Al final del lavado, se efectúa después la acidificación del medio obtenido.

60 Al final de las etapas que se acaban de describir, es posible tratar la suspensión obtenida en un aparato de desaglomeración de tipo conocido, por ejemplo, un aparato de tratamiento por ultrasonidos, de tratamiento por chorro de doble impacto o un aparato de trituración húmeda.

65 Se obtiene al final de la etapa (d) una suspensión según la invención.

En el caso de una suspensión parcial o totalmente en medio disolvente orgánico diferente del agua, esta suspensión puede prepararse de manera conocida en sí a partir de una suspensión acuosa tal como se obtiene mediante el procedimiento que se acaba de describir y por puesta en contacto con el disolvente orgánico.

5 En esta etapa, puede ser ventajoso añadir en la fase orgánica un agente promotor cuya función es acelerar la transferencia de las partículas de la fase acuosa a la fase orgánica y mejorar la estabilidad de las suspensiones orgánicas obtenidas.

10 A título de agente promotor, se pueden utilizar los compuestos con función alcohol y muy particularmente unos alcoholes alifáticos lineales o ramificados que tienen de 6 a 12 átomos de carbono. Como ejemplos específicos, se pueden citar el etil-2-hexanol, el decanol, el dodecanol o sus mezclas.

15 La puesta en contacto puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, por ejemplo aproximadamente 20°C, pero también a una temperatura más elevada, por ejemplo en un intervalo que va de 60°C a 150°C.

La separación entre las fases acuosa y orgánica se lleva a cabo por ejemplo por destilación, por decantación o centrifugación en función de la naturaleza del disolvente orgánico.

20 A partir de la suspensión según la invención, es posible obtener un polvo redispersable de partículas de óxido de cerio por secado y después calcinación a una temperatura que puede ser, por ejemplo, de como máximo 300°C y en particular comprendida entre 100°C y 200°C, sobre una duración que puede variar entre algunos minutos y algunas horas. Este polvo tiene como característica el hecho de que después de la introducción en una fase líquida y redispersión en una fase líquida conduce a una suspensión según la invención, tal como se ha descrito anteriormente. La redispersión se realiza por simple agitación del polvo en la fase líquida.

25 El polvo se obtiene por lo tanto a partir de una suspensión según la invención, por secado y después calcinación a una temperatura que puede ser, por ejemplo, de como máximo 300°C, y en particular comprendida entre 100°C y 200°C, en una duración que puede variar entre algunos minutos y algunas horas.

30 La invención se refiere también a una suspensión para el pulido que comprende o bien una suspensión tal como se ha descrito anteriormente, o bien una suspensión tal como se obtuvo mediante los procedimientos descritos anteriormente. Esta suspensión se puede utilizar para el pulido de vidrio, por ejemplo en la industria de la vidriería, de la cristalería, del vidrio plano, de las pantallas de televisión, de gafas o también para el pulido de materias cerámicas u otros materiales de tipo vítreo. Esta suspensión se puede utilizar también muy particularmente para el pulido de tipo CMP en la industria de la electrónica y por lo tanto para el pulido de los sustratos metálicos que entran en la constitución de los microprocesadores pero también para el pulido de las capas aislantes de estos mismos procesadores, estando la suspensión de la invención particularmente adaptada para el pulido de éstas. Estas capas son generalmente de sílice (sílice dopada, sílice porosa).

40 Generalmente, tales suspensiones comprenden, además del compuesto con propiedad abrasiva como las partículas de óxido de cerio, unos aditivos como un dispersante o un oxidante.

45 Como otras aplicaciones de las suspensiones de la invención, puede citarse la catálisis, en particular para post-combustión automóvil, en este caso, las suspensiones son utilizadas en la preparación de catalizadores. Las suspensiones pueden también ser utilizadas por sus propiedades anti-UV, por ejemplo en la preparación de películas de polímeros (del tipo acrílico o policarbonato por ejemplo), de pinturas, de papeles o de composiciones cosméticas, en particular en la preparación de cremas anti-UV.

50 Se darán ahora unos ejemplos.

#### Ejemplo 1 comparativo

55 Se prepara una solución de nitrato de cerio diluida mediante adición de 380,8 g de una solución de nitrato de cerio trivalente 2,88 M, de 163,0 mg de una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 110V y de 877,9 g de agua permutada. Esta solución, de relación molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ce de 1/450, se carga en un depósito semi-cerrado, después desgasificado bajo agitación vigorosa y bajo burbujeo de nitrógeno durante 2 horas.

60 Se prepara una solución de amoniaco diluida mediante adición de 839,5 g de agua permutada y de una solución de 233,2 g de amoniaco al 28%. Esta solución se carga en un reactor de doble camisa de 2l semi-cerrado, después se pone bajo agitación (agitador de cuatro palas inclinadas a 300 rpm), y bajo burbujeo de nitrógeno durante 2 horas.

La solución de nitrato de cerio diluida se añade después a temperatura ambiente en la solución de amoniaco diluida en 30 minutos, bajo la misma agitación y bajo barrido de nitrógeno.

65 La mezcla de reacción se aumenta después de temperatura a 80°C en ¼ de hora aproximadamente, después se mantiene a esta temperatura durante 4h todavía bajo la misma agitación y bajo barrido de nitrógeno.

## ES 2 628 504 T3

Al final de este tratamiento térmico, la mezcla de reacción se deja enfriar y después se acidifica a pH de 2 por adición de ácido nítrico al 68%. El barrido de nitrógeno se detiene y la suspensión finalmente se lava por centrifugación, eliminación de las aguas de centrifugación y resuspensión de la torta en el agua permutada. Después, se efectúan varios ciclos de lavado por centrifugación hasta la obtención de una conductividad inferior a 0,5 mS/cm.

La suspensión finalmente obtenida se ajusta al 10% en peso de CeO<sub>2</sub>.

La suspensión se observa en MET. Se constata bien que las partículas primarias son muy monodispersas y de tamaño centrado alrededor de 35 nm. En una foto de aproximadamente 150 partículas (figura 1) representativas de la suspensión, se contabilizan y se miden cada una de las partículas, por lo que se obtiene un tamaño medio de 33 nm con una desviación estándar de 3,9 nm, es decir un 12% del valor del tamaño medio.

Una parte de la suspensión se seca en horno a 200°C, lo que permite la obtención de un polvo de CeO<sub>2</sub> para el análisis DRX. El difractograma X de este polvo tiene la firma de CeO<sub>2</sub> cristalizado (ficha ASTM 34-394). El tamaño medio de la zona de coherencia calculada a partir del ancho a media altura de los picos de difracción situados a  $2\theta = 28,6^\circ$ ,  $47,5^\circ$  y  $56,4^\circ$  por aplicación del modelo de Scherrer da 40 nm. La superficie específica BET determinada por adsorción de nitrógeno es de 23,5 m<sup>2</sup>/g, lo que da un tamaño medio de las partículas primarias de 35 nm.

El tamaño de las partículas secundarias se mide a partir de un granulómetro láser de tipo Horiba LA910 considerando un valor del índice óptico de CeO<sub>2</sub> en agua de 1,7. El tamaño mediano d<sub>50</sub> es de 102 nm. El índice de dispersión  $\sigma/m$  calculado a partir de los valores d<sub>10</sub>, d<sub>50</sub> y d<sub>90</sub>, respectivamente de 81, 102 y 128 nm es de 0,23.

### Ejemplo 2

Una solución de nitrato de cerio diluida se prepara por adición de 6,4 kg de una solución de nitrato de cerio trivalente 2,88 M (d=1,715), de 1,0 kg de una solución de HNO<sub>3</sub> al 68%, del 4,8 kg de agua permutada y de 8,87 g de nitrato de cerio tetravalente 1,39 M (d=1,440). Esta solución, de relación molar Ce<sup>4+</sup>/Ce<sub>total</sub> de 1/1250, se carga en un depósito semi-cerrado y después se desgasifica bajo vigorosa agitación y burbujeo de nitrógeno durante 2 horas.

Se prepara una solución de amoníaco diluida por adición de 22,6 kg de agua permutada y de una solución de 4,6 kg de amoníaco al 28%. Esta solución se carga en un reactor de doble envoltura de 40 l semi-cerrado, después se pone bajo agitación (agitador de cuatro palas inclinadas a 400 rpm) y bajo burbujeo de nitrógeno durante 2 horas.

La solución de nitrato de cerio diluida se añade después a temperatura ambiente en la solución de amoníaco diluida en 30 minutos, bajo la misma agitación y bajo barrido de nitrógeno.

La mezcla de reacción se aumenta después de temperatura a 83°C en  $\frac{3}{4}$  de hora aproximadamente, después se mantiene a esta temperatura durante 4h todavía bajo la misma agitación y bajo barrido de nitrógeno.

Al final de este tratamiento térmico, la mezcla de reacción se deja enfriar y después se acidifica a pH de 2 por adición de ácido nítrico al 68%. El barrido de nitrógeno se detiene y la suspensión finalmente se lava por centrifugación, eliminación de las aguas de centrifugación y resuspensión de la torta en el agua permutada. Después, se efectúan varios ciclos de lavado por centrifugación hasta la obtención de una suspensión finalmente ajustada al 10% en peso en CeO<sub>2</sub> que tiene un pH de 3,2 y una conductividad iónica de 0,38 mS/cm.

La suspensión se observa en MET. Se constata que las partículas primarias son muy monodispersas y de tamaño centrado alrededor de 60 nm. En una fotografía de varios centenares de partículas (figura 2) representativas de la suspensión, se calcula y se miden cada una de las partículas, por lo que se obtiene un tamaño medio de 65 nm con una desviación estándar de 5,8 nm es decir un 9% del valor del tamaño medio.

Una parte de la suspensión se seca en estufa a 200°C, lo que permite la obtención de un polvo de CeO<sub>2</sub> para el análisis DRX. El difractograma X de este polvo tiene la firma de CeO<sub>2</sub> cristalizado (ficha ASTM 34-394). El tamaño medio de la zona de coherencia calculada a partir del ancho a media altura de los picos de difracción situados a  $2\theta = 28,6^\circ$ ,  $47,5^\circ$  y  $56,4^\circ$  por aplicación del modelo de Scherrer da 70 nm. La superficie específica BET determinada por adsorción de nitrógeno es de 13,0 m<sup>2</sup>/g, lo que da un tamaño medio de las partículas primarias de 64 nm.

El tamaño de las partículas secundarias se mide a partir de un granulómetro láser de tipo Horiba LA910 considerando un valor del índice óptico de CeO<sub>2</sub> en agua de 1,7. El tamaño mediano d<sub>50</sub> es de 112 nm. El índice de dispersión  $\sigma/m$  calculado a partir de los valores d<sub>10</sub>, d<sub>50</sub> y d<sub>90</sub>, respectivamente de 84, 112 y 157 nm es de 0,32.

### Ejemplo 3

Una solución de óxido de cerio se prepara según el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, pero con una relación molar Ce<sup>4+</sup>/Ce<sub>total</sub> en la solución de nitrato de cerio diluida de 1/1000 en lugar de 1/1250.

La suspensión se caracteriza por una concentración del 10% en peso de  $\text{CeO}_2$  que tiene un pH de 3,5 y una conductividad iónica de 0,18 mS/cm. El tamaño medio de la zona de coherencia calculada a partir del ancho a media altura de los picos de difracción situados a  $2\theta = 28,6^\circ$ ,  $47,5^\circ$  y  $56,4^\circ$  por aplicación del modelo de Scherrer da 54 nm. La superficie específica BET determinada por adsorción de nitrógeno es de  $19,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que da un tamaño medio de las partículas primarias de 44 nm. El tamaño de las partículas secundarias se mide a partir de un granulómetro láser de tipo Horiba LA910 considerando un valor del índice óptico de  $\text{CeO}_2$  en agua de 1,7. El tamaño mediano  $d_{50}$  es de 110 nm. El índice de dispersión  $\sigma/m$  calculado a partir de los valores  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ , respectivamente de 85, 110 y 147 nm es de 0,28.

La suspensión se seca durante 1 noche a  $100^\circ\text{C}$  después durante 4 horas a  $200^\circ\text{C}$ , lo que permite la obtención de un polvo.

Este polvo se redispersa en el agua permutada. La suspensión así obtenida se caracteriza por una concentración del 10% en peso de  $\text{CeO}_2$ , un pH de 3,5 y una conductividad iónica de 0,21 mS/cm. El tamaño de las partículas secundarias se mide a partir de un granulómetro láser de tipo Horiba LA910 considerando un valor del índice óptico de  $\text{CeO}_2$  en agua de 1,7. El tamaño mediano  $d_{50}$  es de 93 nm. El índice de dispersión  $\sigma/m$  calculado a partir de los valores  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ , respectivamente de 76, 93 y 116 nm es de 0,21.

#### Ejemplo 4

Se prepara una solución de nitrato de cerio diluida mediante la adición de 13,84 kg de una solución de nitrato de cerio trivalente 2,88 M ( $d=1,715$ ), de 2,45 kg de una solución de  $\text{HNO}_3$  al 60%, de 16,4 kg de nitrato de cerio trivalente 1,35 M ( $d=1,43$ ). Esta solución, de relación molar  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}_{\text{total}}$  de 1/1500, se carga en un depósito semi-cerrado y después se desgasifica bajo agitación vigorosa y burbujeo de nitrógeno.

Se prepara una solución de amoníaco diluida por adición de 79,82 kg de agua permutada y de una solución de 9,25 kg de amoníaco al 25,7%. Esta solución se carga en un reactor de doble envoltura de 100 l semi-cerrado, después se pone bajo agitación (agitador de cuatro palas inclinadas a 130 rpm) y bajo burbujeo de nitrógeno.

La solución de nitrato de cerio se añade después a temperatura ambiente en la solución de amoníaco diluida en 30 minutos, bajo la misma agitación y bajo barrido de nitrógeno.

La mezcla de reacción se aumenta después de temperatura a  $80^\circ\text{C}$  en 1 hora aproximadamente, después se mantiene a esta temperatura durante 4h todavía bajo la misma agitación y bajo barrido de nitrógeno.

Al final de este tratamiento térmico, la mezcla de reacción se deja enfriar y después se acidifica a pH de 2 por adición de ácido nítrico al 68%. El barrido de nitrógeno se detiene y la suspensión finalmente se lava por centrifugación, eliminación de las aguas de centrifugación y resuspensión de la torta en el agua permutada. Después, se efectúan varios ciclos de lavado por centrifugación hasta la obtención de 3,0 kg de una suspensión ajustada al 10% en peso en  $\text{CeO}_2$  que tiene un pH de 4,8 y una conductividad iónica de 0,1 mS/cm. Una parte de la suspensión (antes de la adición de ácido poliacrílico (PAA)) se seca en estufa a  $200^\circ\text{C}$ , lo que permite la obtención de un polvo de  $\text{CeO}_2$ . La superficie específica BET determinada por adsorción de nitrógeno es de  $13,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que da un tamaño medio de las partículas primarias de 60 nm.

Esta suspensión se añade en 15 minutos, bajo agitación vigorosa en 3,0 kg de una solución de PAA de masa molar  $M_w=1800 \text{ g/mol}$ , previamente preparada por dilución en agua permutada de 6 g de polvo de PAA. Después de 15 minutos de agitación suplementaria, la mezcla de reacción se centrifuga y el sobrenadante se elimina. La torta así obtenida se resuspende en el agua permutada y se aumenta de pH por adición de una solución de amoníaco al 28%, lo que conduce a una suspensión de  $\text{CeO}_2$  al 10% en peso en  $\text{CeO}_2$  que tiene un pH de 8,0.

La suspensión se observa en MET. Se constata que las partículas primarias son muy monodispersas y de tamaño centrado alrededor de 60 nm. En una fotografía de aproximadamente 150 partículas (figura 3) representativas de la suspensión, se calcula y se miden cada una de las partículas, por lo que se obtiene un tamaño medio de 66 nm con una desviación estándar de 9,2 nm, lo que representa el 14% del valor del tamaño medio.

El tamaño de las partículas secundarias se mide a partir de un granulómetro láser de tipo Horiba LA910 considerando un valor del índice óptico de  $\text{CeO}_2$  en agua de 1,7. El tamaño mediano  $d_{50}$  es de 97 nm. El índice de dispersión  $\sigma/m$  calculado a partir de los valores  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ , respectivamente de 80, 97 y 115 nm es de 0,18.

#### Ejemplo 5 comparativo

Una solución de nitrato de cerio se prepara por adición de 830,9 g de una solución de nitrato de cerio trivalente 2,88 M ( $d=1,715$ ), y de 129,5 g de una solución de  $\text{HNO}_3$  68%. Esta solución no contiene por lo tanto ni  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ni  $\text{Ce}^{+4}$ . Se carga en un depósito semi-cerrado y después se desgasifica bajo agitación vigorosa y burbujeo de nitrógeno.

## ES 2 628 504 T3

Se prepara una solución de amoníaco diluida por adición de 4950,2 g de agua permutada y de 423,9 g de una solución de amoníaco al 28%. Esta solución se carga en un reactor de doble envoltura de 6 l semi-cerrado, después se desgasifica bajo agitación vigorosa y bajo burbujeo de nitrógeno.

5 La solución de nitrato de cerio se añade después a temperatura ambiente en la solución de amoníaco diluida en 30 minutos, bajo agitación y bajo barrido de nitrógeno.

La mezcla de reacción se aumenta después de temperatura a 80°C en  $\frac{3}{4}$  de horas aproximadamente, después se mantiene a esta temperatura durante 4h todavía bajo barrido de nitrógeno.

10 Al final de este tratamiento térmico, la mezcla de reacción se deja enfriar y después se acidifica a pH de 2 por adición de ácido nítrico al 68%. El barrido de nitrógeno se detiene. Se observa que la solución obtenida es transparente, lo que muestra que la síntesis no ha empezado y no se ha obtenido la suspensión según la invención.

15

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Suspensión de partículas de óxido de cerio en una fase líquida, caracterizada por que estas partículas (partículas secundarias) presentan un tamaño medio de como máximo 200 nm, estando estas partículas secundarias constituidas de partículas primarias cuyos tamaños presentan un valor medio de como máximo 100 nm con una desviación estándar cuyo valor es de como máximo el 30% del valor de dicho tamaño medio.
- 10 2. Suspensión según la reivindicación 1, caracterizada por que las partículas primarias tienen unos tamaños que presentan una desviación estándar de como máximo un 20%, más particularmente de como máximo un 15% del valor del tamaño medio antes citado.
- 15 3. Suspensión según la reivindicación 2, caracterizada por que las partículas primarias tienen unos tamaños que presentan una desviación estándar de como máximo un 10% del valor del tamaño medio antes citado.
- 20 4. Suspensión según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas primarias tienen unos tamaños que presentan un valor medio de como máximo 80 nm, más particularmente de como máximo 60 nm.
5. Suspensión según la reivindicación 4, caracterizada por que las partículas primarias tienen un tamaño que presenta un valor medio de al menos 30 nm.
- 25 6. Suspensión según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas secundarias presentan un índice de dispersión de como máximo 0,5.
7. Suspensión según la reivindicación 6, caracterizada por que las partículas secundarias presentan un índice de dispersión de como máximo 0,4, más particularmente de como máximo 0,3.
- 30 8. Suspensión según la reivindicación 7, caracterizada por que las partículas secundarias presentan un índice de dispersión de como máximo 0,2.
- 35 9. Suspensión según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas secundarias tienen un tamaño medio de como máximo 150 nm, más particularmente de como máximo 100 nm.
10. Suspensión según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas primarias presentan un tamaño medio de al menos 10 nm, más particularmente de al menos 20 nm.
- 40 11. Procedimiento de preparación de una suspensión según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- (a) se prepara una solución de una sal de cerio III que comprende además cerio IV;
  - (b) se pone en contacto, bajo atmósfera inerte, esta solución con una base, por lo que se obtiene un precipitado;
  - (c) se somete el medio obtenido en la etapa anterior a un tratamiento térmico bajo atmósfera inerte, estando al menos una de las etapas (a), (b) o (c) llevada a cabo en presencia de iones nitratos;
  - (d) se efectúa sucesivamente, pero en cualquier orden, una acidificación y un lavado del medio así obtenido, por lo que se obtiene la suspensión.
- 45
- 50 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la solución de una sal de cerio III de la etapa (a) contiene cerio IV en una proporción molar cerio IV/cerio III comprendida entre 1/5000 y 1/50, más particularmente entre 1/2000 y 1/50.
- 55 13. Procedimiento según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que el contenido en iones nitratos durante la realización, una al menos de las etapas (a), (b) o (c) expresada por la relación molar  $\text{NO}_3^-/\text{Ce}^{3+}$  está comprendida entre 1/3 y 5.
- 60 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que se efectúa el tratamiento térmico a una temperatura de como máximo 95°C.
15. Suspensión para el pulido, caracterizada por que comprende una suspensión según una de las reivindicaciones 1 a 10, o una suspensión tal como se obtiene mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 14.

Figura 1

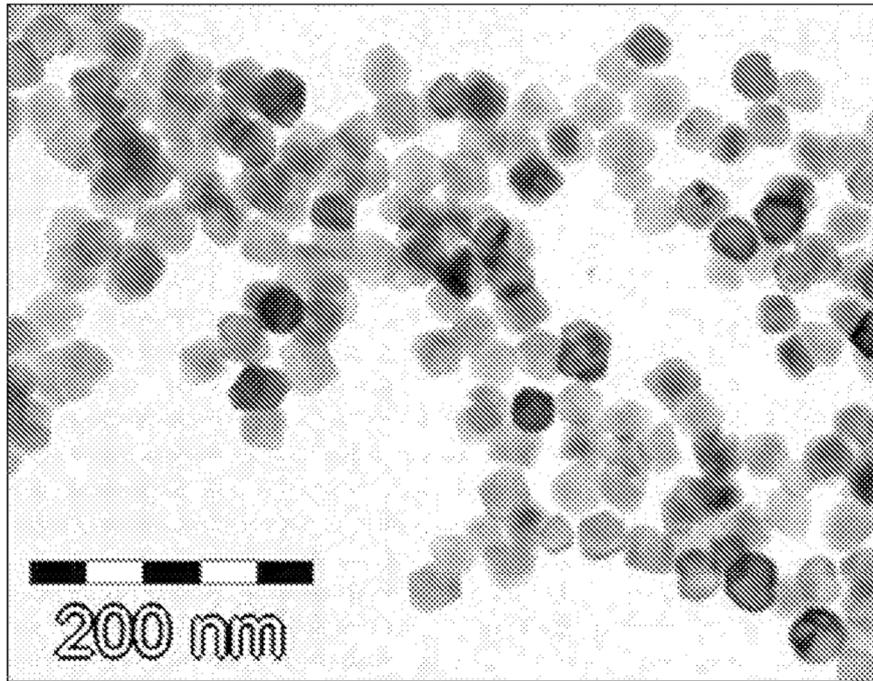


Figura 2

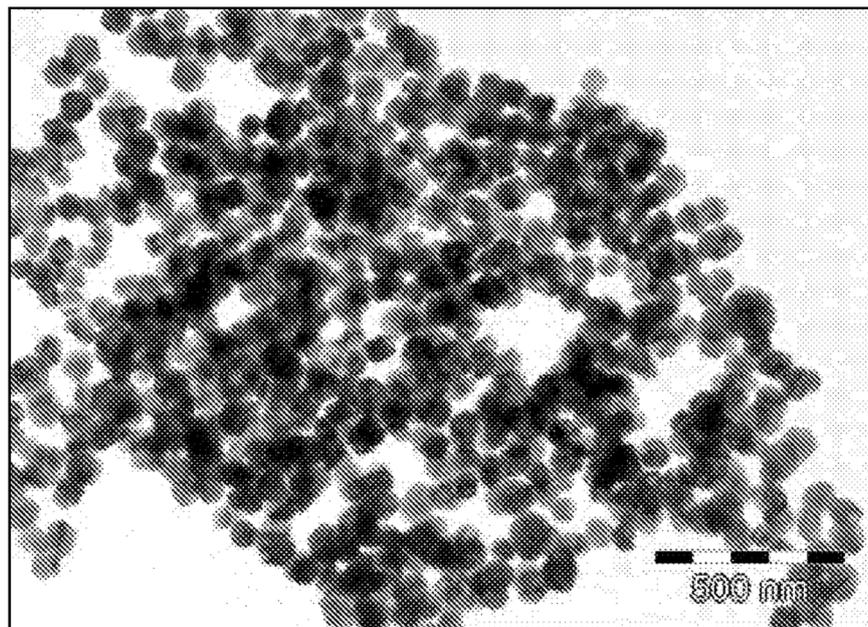


Figura 3

