

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 295**

51 Int. Cl.:

C01F 7/30 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2006 PCT/EP2006/006854**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2007 WO07009659**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2006 E 06776217 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 1907324**

54 Título: **Procedimiento para la producción de alfa-AL₂O₃ nanocrystalino**

30 Prioridad:

16.07.2005 DE 102005033393

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

13.02.2018

73 Titular/es:

ARCHROMA IP GMBH (100.0%)

Neuhofstrasse 11

4153 Reinach, CH

72 Inventor/es:

RÖSCH, NORBERT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 654 295 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 producción de alfa-AL₂O₃ nanocristalino

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de α -Al₂O₃ nanocristalino, denominado también corindón, mezclándose como material de partida clorhidrato de aluminio en forma de una solución en primer lugar con gérmenes de cristalización de dispersión fina, preferentemente gérmenes de α -Al₂O₃ y sometándose a continuación a una reacción térmica o termofísica.

Los polvos de óxido de aluminio ultrafinos se usan en particular para usos cerámicos, para el refuerzo de matriz de capas orgánicas o metálicas, como materiales de relleno, polvos de pulido, para la producción de materiales abrasivos, como aditivos en pinturas y laminados, así como para otros usos especiales. La producción de los polvos de óxido de aluminio ultrafinos se produce o bien mediante síntesis química, procedimientos de triturado mecánico o por vía termofísica.

En el caso de la síntesis química se trata en la mayoría de los casos de reacciones de precipitación (precipitación de hidróxidos, hidrólisis de compuestos organometálicos) con posterior calcinación. En este caso se añaden de manera habitual gérmenes de cristalización para reducir la temperatura de transformación a α -óxido de aluminio. Las salmueras que se obtienen de esta manera se secan de manera complicada y se convierten en este caso en un gel. La calcinación adicional se produce entonces a temperaturas de entre 350 °C y 650 °C. Para la transformación a α -Al₂O₃ ha de recocerse entonces a temperaturas alrededor de los 1000 °C. Los procedimientos se describen de forma detallada en el documento DE 199 22 492.

Otra vía para la obtención de nanomateriales es el procedimiento de aerosol. En este caso se obtienen las moléculas deseadas a partir de reacciones químicas de un gas precursor o mediante enfriamiento rápido de un gas sobresaturado. La formación de las partículas se produce o bien mediante colisión o la evaporación constante en equilibrio y condensación de clústeres de moléculas. Las partículas de nueva formación crecen debido a colisión adicional con moléculas de producto (condensación) y/o partículas (coagulación). Si la tasa de coagulación es no obstante mayor que aquella de la nueva formación o del crecimiento, resultan aglomerados de partículas primarias en forma de esfera.

Los reactores de llama representan una variante de producción que se basa en este principio. Las nanopartículas se forman en este caso mediante la descomposición de moléculas precursoras en la llama a 1500 °C - 2500 °C. Como ejemplos se mencionan las oxidaciones de TiCl₄; SiCl₄ y Si₂O(CH₃)₆ en llamas de metano/O₂, que conducen a partículas de TiO₂ y SiO₂. En el caso del uso de AlCl₃ ha podido producirse hasta el momento solo la correspondiente alúmina. Los reactores de llama se usan a día de hoy a gran escala para la síntesis de submicropartículas como hollín, pigmento de TiO₂, ácido silícico y alúmina. No ha podido producirse aún corindón a nanoescala por esta vía.

Las partículas pequeñas pueden formarse también con la ayuda de fuerza centrífuga, aire a presión, sonido, ultrasonidos y otros métodos también a partir de gotas. Las gotas se transforman entonces mediante pirólisis directa o mediante reacciones in situ con otros gases en polvo. Como procedimientos conocidos se mencionan el secado por pulverización y por liofilización. En el caso de la pirólisis por pulverización se transportan gotas de precursor a través de un campo de alta temperatura (llama, horno), lo cual conduce a una evaporación rápida del componente ligeramente volátil o inicia la reacción de descomposición dando lugar al producto deseado. Las partículas deseadas se recogen en filtros. Como ejemplo puede mencionarse en este caso la producción de BaTiO₃ a partir de una solución acuosa de acetato de bario y lactato de titanio.

Mediante molienda puede intentarse de igual manera triturar corindón y producir en este caso cristales en rangos nanométricos. Los mejores resultados de molienda pueden obtenerse con trituradores de bolas por agitación en una molienda en húmedo. En este caso han de usarse perlas de molienda de un material de molienda que tenga una dureza superior al corindón. Este método está caracterizado no obstante por un alto desgaste de las perlas de molienda, una contaminación del producto con el material de trabajo de las perlas de molienda, una enorme inversión de tiempo y el muy alto consumo de energía.

Otra vía para la producción de corindón a baja temperatura la representa la transformación de clorhidrato de aluminio. Este se mezcla para ello de igual manera con gérmenes de inoculación preferentemente de corindón muy fino o hematita. Para evitar el crecimiento cristalino han de calcinarse las muestras a temperaturas de alrededor de los 700 °C hasta como máximo 900 °C. La duración de la calcinación es en este caso de al menos cuatro horas. La desventaja de este método es por lo tanto la enorme inversión de tiempo y las cantidades residuales de cloro en el óxido de aluminio. El método fue descrito con detalle en Ber. DKG 74 (1997) N° 11/12, p.719-722.

Las desventajas de los procedimientos según el estado de la técnica conocido consisten en que los rendimientos por tiempo son bajos debido a los largos tiempos de calcinación o el producto se encuentra sucio y aún demasiado grueso en caso de la molienda.

Es por tanto objetivo de la presente invención producir corindón nanocristalino con un procedimiento el cual proporcione altos rendimientos en corto tiempo con una alimentación de energía mínima. El producto producido en

este caso debería poder ser dispersado con medios sencillos y con ello poder ofrecer nanosuspensiones estables. En contra de las afirmaciones conocidas hasta el momento de diferentes autores (Ber. DKG 74 (1997) N° 11/12; DE 199 22 492) esta tarea puede solucionarse partiendo de clorhidrato de aluminio (hidroxicloruro de aluminio).

5 Se ha descubierto de manera sorprendente que el corindón nanocristalino puede producirse ya durante la calcinación de clorhidrato de aluminio en solo unos pocos minutos. Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de α - Al_2O_3 nanocristalino, en cuyo caso se mezcla clorhidrato de aluminio con gérmenes, se trata térmicamente y se trituran los aglomerados obtenidos de esta manera. La duración del tratamiento térmico es de entre 0,5 a 30 minutos.

10 El punto de partida para el procedimiento según la invención es clorhidrato de aluminio, correspondiéndose con el mismo la fórmula $\text{Al}_2(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, siendo x un número de 2,5 a 5,5 e y un número de 3,5 y 0,5 y siendo la suma de x e y siempre 6. Este clorhidrato de aluminio se mezcla como solución acuosa con gérmenes de cristalización, a continuación se seca y se somete entonces a un tratamiento térmico (calcinación).

15 De manera preferente se parte en este caso de soluciones acuosas del 50 % del clorhidrato de aluminio, como se encuentran disponibles comercialmente. Una solución de este tipo se mezcla con gérmenes de cristalización, los cuales favorecen la formación de la modificación α del Al_2O_3 . Este tipo de gérmenes provocan en particular una reducción de la temperatura para la formación de las modificaciones α en el posterior tratamiento térmico. Como gérmenes se tienen en consideración corindón de dispersión muy fina, diasporita o hematita. De manera preferente se usan gérmenes de α - Al_2O_3 de dispersión muy fina con un tamaño de partícula medio de menos de 0,1 μm . En general es suficiente de un 2 a un 3 % en peso de gérmenes referido al óxido de aluminio resultante.

20 Esta suspensión de clorhidrato de aluminio y gérmenes se evapora entonces hasta el secado y se somete a un tratamiento térmico (calcinación). Esta calcinación se produce en dispositivos adecuados para ello, por ejemplo, en hornos de empuje, de cámara, de tubo, de tubo giratorio o de microondas o en un reactor de lecho fluidizado. Según una variante del procedimiento según la invención puede procederse también de tal manera que se inyecte la suspensión acuosa de clorhidrato de aluminio y gérmenes sin una eliminación anterior del agua, directamente en el
25 dispositivo de calcinación.

La temperatura para la calcinación no ha de superar los 1100 °C. El límite de temperatura inferior es dependiente del rendimiento deseado de corindón nanocristalino, del contenido de cloro residual deseado y del contenido de gérmenes. La formación de corindón se inicia ya a aproximadamente 500 °C, para mantener sin embargo el contenido de cloro bajo y el rendimiento de corindón cristalino alto, se trabajará sin embargo de forma preferente a
30 de 700 a 1100 °C, en particular a de 1000 a 1100 °C.

El tiempo para la calcinación se encuentra en general entre 0,5 a 30 minutos, de manera preferente entre 0,5 a 10, en particular entre 0,5 a 5 minutos. Ya tras este corto tiempo puede alcanzarse en las condiciones nombradas arriba para las temperaturas preferentes un rendimiento suficiente de corindón nanocristalino.

35 En el caso de la calcinación resultan aglomerados de corindón nanocristalino en forma de cristales primarios casi de forma esférica, entendiéndose con el concepto "nanocristalino" un tamaño de partícula de en general 20 a 100 nm. Para la obtención de estas partículas primarias se trituran los aglomerados mediante molienda en húmedo o en seco, de forma preferente mediante molienda en húmedo en agua, por ejemplo, en un molino de trituración, molino de chorro de aire o molino de agitación. Estos aglomerados se desaglomeran en un paso posterior, pudiendo usarse todos los procedimientos de desaglomeración conocidos en la cerámica, dado que en el presente caso se trata de
40 aglomerados de destrucción relativamente sencilla. De manera preferente se lleva a cabo para la desaglomeración una molienda en húmedo o en seco, produciéndose la molienda en húmedo de manera preferente en un molino de trituración, mientras que la molienda en seco se lleva a cabo en un molino de chorro de aire. Dado que las nanopartículas buscadas como producto en la molienda son extremadamente reactivas, se añaden de forma preferente antes o durante la molienda, aditivos, los cuales evitan una nueva aglomeración de las nanopartículas. Es
45 por tanto particularmente ventajoso llevar a cabo la desaglomeración posterior en forma de una molienda en húmedo. Para la molienda en húmedo se adecuan molinos por vibración, molinos de trituración, molinos de esferas, molinos de bolas por agitación o dispositivos similares. Ha resultado ser particularmente ventajoso en este caso el uso de molinos de bolas por agitación. La duración de la molienda depende de la solidez de los aglomerados mismos y se encuentra en el procedimiento según la invención de manera habitual entre 2 y 6 horas. La molienda en húmedo o la desaglomeración se llevan a cabo de manera ventajosa en medio acuoso, pueden usarse no obstante
50 también, disolventes alcohólicos u otros orgánicos. De esta manera se obtiene por ejemplo tras una molienda de dos horas en agua, una suspensión acuosa de corindón nanocristalino con un valor d_{50} de menos de 100 nm. Es ventajoso también usar durante la molienda en húmedo adicionalmente aditivos, los cuales se acumulan en la superficie de las partículas y evitan una aglomeración también en el caso de un paso de secado posterior. Son
55 materiales adecuados para ello alcoholes polivinílicos, estearatos, emulsiones de cera, acrilatos o polietilenglicoles. La suspensión obtenida tras la molienda en húmedo puede convertirse mediante secado por pulverización, secado en lecho fluidizado o granulado, en un polvo definido.

El procedimiento según la invención permite producir, partiendo de una materia prima disponible comercialmente, corindón nanocristalino en un tiempo mucho más corto en comparación con los procedimientos según el estado de

la técnica.

El corindón nanocristalino producido de esta manera puede usarse en una pluralidad de ámbitos de aplicación, por ejemplo, para la producción de cerámica o materiales abrasivos.

Ejemplos

5 Ejemplo 1:

Una solución acuosa del 50 % de clorhidrato de aluminio se mezcló con un 2 % de gérmenes de cristalización de una suspensión de corindón muy fino. Después de homogeneizarse que la solución mediante agitación, se produce el secado en un evaporador rotativo. El clorhidrato de aluminio sólido se tritura en un mortero, resultando polvo grueso. El polvo se calcinó en un horno de mufla a 1050 °C. El tiempo de contacto en la zona caliente fue de cómo máximo 5 minutos. Se obtuvo un polvo blanco cuya distribución de grano coincidía con el producto entregado.

Un análisis estructural de rayos X muestra que se trata de α -óxido de aluminio puro en fase.

Las imágenes de la grabación de MEB (microscopio electrónico de barrido) llevada a cabo mostraron cristales en el intervalo de 10 – 100 nm. El contenido de cloro residual fue solo de pocas ppm.

Ejemplo 2:

15 El clorhidrato de aluminio sólido con un 2 % de gérmenes de cristalización del ejemplo 1 se añadió a un horno giratorio de laboratorio. También en este ejemplo se forma α -óxido de aluminio puro en fase en un tiempo de contacto de cómo máximo 5 minutos y con una temperatura de 1050 °C.

Las propiedades restantes del polvo obtenido son idénticas a las del producto del ejemplo 1.

Ejemplo 3:

20 Se suspendieron 150 g de polvo de corindón del ejemplo 1 en 150 g de agua. La suspensión se suministró a un triturador de bolas por agitación vertical de la empresa Netzsch (tipo PE 075). Las perlas de molienda usadas eran de óxido de circonio (estabilizado con itrio) y presentaban un tamaño de 0,3 – 0,5 mm.

La distribución de grano del producto entregado se encontraba entre 20 – 100 μ m. Tras correspondientemente una, dos, tres y cuatro horas se detuvo el molino y se extrajo una muestra. Se comprobó además de ello en estos momentos una comprobación del valor de pH. El valor de pH en aumento al avanzar la desaglomeración se mantuvo mediante la adición de ácido clorhídrico diluido en pH 5. Las muestra recogidas por horas se caracterizaron con un medidor de partículas Horiba.

30 Pudo verse que los cristales primarios tras 4 horas ya solo estaban ligeramente aglomerados. Las partículas primarias gruesas (20 – 100 μ m) estaban ya casi completamente destruidas tras 1 h, de manera que tras este tiempo pudo comprobarse un $d_{50} \sim 270$ nm. El d_{50} tras 4 horas fue de < 108 nm.

Ejemplo 4:

En este ejemplo se usa para la estabilización de las nanopartículas en lugar de ácido clorhídrico un polímero de acrilato (Dispex® A40, Ciba).

35 Se suspendieron 150 g de polvo de corindón del ejemplo 1 en 150 g de agua. Se mezcló además de ello un 1 % de Dispex® A40, referido a la masa de corindón, con la suspensión. La suspensión se suministró a un triturador de bolas por agitación vertical de la empresa Netzsch (tipo PE 075). Las perlas de molienda usadas eran de óxido de circonio (estabilizado con itrio) y presentaban un tamaño de 0,3 – 0,5 mm.

40 La distribución de grano del producto entregado se encontraba entre 20 – 100 μ m. Tras correspondientemente una, dos, tres y cuatro horas se detuvo el molino y se añadió dependiendo de la viscosidad de la suspensión más Dispex A40, de manera que la cantidad total fue de al menos 4 %. La suspensión tenía tras 4 horas un d_{50} de 148 nm.

Ejemplo 5:

45 La suspensión del ejemplo 3 se mezcló con una emulsión de cera Licowax® KST (Clariant) mediante agitación, siendo la proporción de cera en relación con el corindón de aproximadamente el 3 %. La dispersión obtenida de esta manera se secó mediante pulverización en un secador de laboratorio de la empresa Büchi (Mini Spray Dryer B-290). La temperatura de entrada de aire fue de 180 °C, la temperatura del aire de salida estaba en 100 °C. Se obtuvo un polvo de pulverización suelto, el cual puede ser usado para procesamientos de conformación en el ámbito de la cerámica y de los materiales abrasivos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de Al_2O_3 nanocristalino, **caracterizado porque** se mezcla clorhidrato de aluminio con gérmenes, en primer lugar se seca la suspensión de clorhidrato de aluminio más gérmenes de cristalización y a continuación se calcina el producto secado, es decir, se trata térmicamente durante 0,5 a 30 minutos y se trituran los aglomerados que se obtienen con ello, o porque se inyecta la suspensión acuosa de clorhidrato de aluminio y gérmenes sin eliminación previa del agua, directamente en el dispositivo de calcinación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como clorhidrato de aluminio se usa un compuesto con la fórmula química $\text{Al}_2(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, siendo x un número de entre 2,5 y 5,5 e y un número de entre 3,5 y 0,5, siendo la suma de x + y siempre 6.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como gérmenes de cristalización se usan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de dispersión muy fina, hematita o diasporita.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los gérmenes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de dispersión muy fina que se usan presentan un tamaño de partícula medio de menos de $0,1\ \mu\text{m}$.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la calcinación se lleva a cabo en un horno de empuje, de cámara, de tubo, de tubo giratorio o de microondas o en un reactor de lecho fluidizado.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la calcinación se lleva a cabo a temperaturas por debajo de $1100\ ^\circ\text{C}$.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la calcinación se lleva a cabo a de 700 a $1100\ ^\circ\text{C}$.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tratamiento térmico se lleva a cabo en de 0,5 a 10, en particular de 2 a 5 minutos.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se trituran los aglomerados formados durante el tratamiento térmico en un paso posterior mediante una molienda en húmedo o en seco.
- 25 10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se trituran los aglomerados formados durante el tratamiento térmico en un paso posterior mediante una molienda en húmedo, añadiéndose durante o tras la molienda en húmedo a la suspensión resultante acrilatos, alcoholes polivinílicos, polietilenglicoles, estearatos o emulsiones de cera.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los aglomerados formados durante el tratamiento térmico se trituran en un paso posterior mediante una molienda en húmedo y la suspensión que se obtiene se somete a un secado por pulverización.