

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES	11 21	NUMERO 455.926	A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 15.2.77	

PATENTE DE INVENCION

Concedida en registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

A1 455.926 781101

CO4B-35/10
30 OCT. 1978

40 PRIORIDADES:		
41 NUMERO	42 FECHA	43 PAIS
658.935 (parcial)	17.2.76	EE.UU.

44 FECHA DE PUBLICIDAD	45 CLASIFICACION INTERNACIONAL C22C/HO1M	46 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

47 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLVO DE ALUMINA DE TIPO BETA, MUY FLUIDO Y VERTIBLE"

48 SOLICITANTE (S)
FORD MOTOR COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
The American Road, Dearborn, Michigan, Estados Unidos de América

49 INVENTOR (ES)
Mark Miller y Ronald S. Gordon

50 TITULAR (ES)

51 REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 65.176)

1 Esta solicitud de patente se refiere a una pasta
o suspensión de polvo de alúmina del tipo beta, así como
a un método de estabilizar dicha suspensión y a un método
de secar por pulverización dicha suspensión estabilizada,
5 para producir un polvo altamente fluido y vertible, apro-
piado para ser utilizado en maquinaria de moldeo por com-
presión, con cavidad de molde de llenado automático, siendo
los artículos moldeados por compresión procedentes de di-
cha maquinaria, sinterizables a artículos cerámicos densos,
10 de alúmina del tipo beta, de una resistividad eléctrica
adecuadamente baja. Más en particular, esta solicitud se
refiere a un método para la preparación de polvos fluidos,
los cuales, después de moldeados por compresión, pueden
ser sometidos a cocción para formar cuerpos cerámicos de
15 alta densidad, que contienen alúmina β o β'' , adecuados
para ser utilizados en una diversidad de dispositivos de
conversión eléctricos. Todavía más en particular, esta so-
licitud se refiere a un método para la preparación de pol-
vos fluidos, los cuales, después de moldeo por compresión,
20 pueden ser sometidos a cocción mediante técnicas de sinte-
rización convencionales, para formar cuerpos configurados,
que contienen alúmina β o β'' policristalina, los cuales
son idealmente adecuados para ser utilizados como separa-
dores de zonas de reacción o como electrolitos sólidos,
25 en ciertos dispositivos de conversión eléctricos.

 Entre los óxidos bimetálicos o polimetálicos,
policristalinos, que son los más adecuados para ser utili-
zados en los dispositivos de conversión eléctricos, en par-
ticular aquellos que emplean como reaccionantes metales
30 fundidos y/o sales metálicas fundidas, están aquellos de

1 la familia de las alúminas beta, todas las cuales exhiben
una estructura cristalina genérica, que es fácilmente iden-
tificable por difracción de rayos X. Así, la alúmina del
tipo beta (a la que algunas veces se hace referencia como
5 alúmina del tipo beta-sodio) es un material que puede con-
siderarse como una serie de capas de óxido de aluminio
(Al_2O_3) mantenidas separadas por columnas de cadenas de en-
lace lineales Al-O, ocupando los iones sodio los lugares
comprendidos entre las capas y columnas anteriormente men-
10 cionadas. Numerosos materiales policristalinos de alúmina
del tipo beta, que exhiben esta estructura cristalina ge-
nérica, se describen en las siguientes patentes de Estados
Unidos, cuyas memorias se incorporan aquí como referencia:
3.404.035; 3.404.036; 3.413.150; 3.446.677; 3.458.356;
15 3.468.709; 3.468.719; 3.475.220; 3.475.223; 3.475.225;
3.535.163; 3.719.531; y 3.811.943.

Entre los numerosos materiales de alúmina del ti-
po beta, policristalinos, descritos en esas patentes, y los
cuales pueden ser tratados de acuerdo con el método de es-
ta invención, están los siguientes:
20

(1) Alúminas del tipo beta, normales, que mues-
tran la estructura cristalina arriba expuesta, que compren-
de una serie de capas de óxido de aluminio mantenidas apar-
te por columnas de cadenas de enlace Al-O lineales, ocupan-
do los iones sodio los lugares comprendidos entre las ca-
25 pas y columnas anteriormente mencionadas. Como se expone
en las patentes anteriormente mencionadas, la alúmina del
tipo beta se forma a partir de composiciones que compren-
den por lo menos aproximadamente un 80% en peso, preferi-
blemente por lo menos aproximadamente un 85% en peso, de
30

1 óxido de aluminio y entre aproximadamente 5 y aproximada-
mente 15% en peso, preferiblemente entre aproximadamente
8 y aproximadamente 11% en peso, de óxido sódico. Existen
5 dos formas cristalinas de alúmina del tipo beta, bien cono-
cidas, mostrando ambas la estructura cristalina de alúmina
del tipo beta, genérica, expuesta en lo que antecede, y
pudiendo ambas ser fácilmente identificadas por su propio
diagrama de difracción de rayos X característico. La alú-
mina β es una forma cristalina que puede ser representada
10 por la fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. La segunda forma cristalina
es la alúmina β'' , que puede representarse por la fórmula
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Se observará que la forma cristalina β'' de
la alúmina del tipo beta, contiene aproximadamente el do-
ble de óxido sódico por unidad de peso de material, que la
15 alúmina β . Es la estructura cristalina de la alúmina β''
la que se prefiere para la formación de electrolitos sódicos
o de separadores de zonas de reacción para dispositi-
vos de conversión eléctricos, debido a su más baja resis-
tividad eléctrica inherente.

20 (2) La alúmina del tipo beta, modificada por
óxido de boro B_2O_3 , en la que se ha añadido a la composi-
ción de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1% en peso
de óxido de boro. Esta modificación de la alúmina del ti-
po beta se discute más completamente en la patente de Es-
tados Unidos 3.404.036 anteriormente mencionada.
25

(3) La alúmina del tipo beta, sustituida, en la
que los iones sodio de la composición están reemplazados,
en parte o en su totalidad, por otros iones positivos, que
son, preferiblemente, iones de metales alcalinos.

30 (4) Alúmina del tipo beta, que está modificada

1 por la adición de una pequeña proporción en peso, de un
ión metálico que tiene una valencia no superior a 2, de
tal modo que la composición de la alúmina del tipo beta,
modificada, comprende una proporción mayor en peso, de io-
5 nes de aluminio y oxígeno, y una pequeña proporción en pe-
so, de iones metálicos en combinación en la red cristali-
na, junto con cationes que emigran en relación con la red
cristalina, como resultado de un campo eléctrico, siendo
la realización preferida aquella en la cual el ión metá-
10 lico que tiene una valencia no superior a 2, es litio o
magnesio o una combinación de litio y magnesio. Estos me-
tales pueden incluirse en la composición en forma de óxido
de litio o de óxido de magnesio o de mezclas de los mis-
mos, en cantidades que oscilan entre aproximadamente 0,1
15 y aproximadamente 5% en peso, preferiblemente entre apr-
ximadamente 0,1 y aproximadamente 1,5% en peso. Este tipo
de alúmina del tipo beta, modificada, se expone más com-
pletamente en las patentes de Estados Unidos 3.475.225 y
3.535.163, mencionadas arriba. Tales alúminas beta esta-
20 bilizadas por óxido de litio y de magnesio, son composicio-
nes preferidas para la preparación de cuerpos de alúmina
del tipo beta, que muestran la estructura cristalina β ..

Los dispositivos de conversión de energía para
los cuales son particularmente utilizables como electroli-
25 tos sólidos los cuerpos preparados a partir de piezas den-
sificadas preparadas de acuerdo con esta invención, se
describen con algún detalle en las patentes anteriormente
mencionadas. En el funcionamiento de tales dispositivos
de conversión de energía, los cationes tales como el sodio
30 en la alúmina β ., o algún otro catión que ha sustituido en

1 parte o totalmente al sodio, emigran en relación con la
red cristalina, como resultado de los efectos provocados
por un campo eléctrico. Así, los electrolitos cerámicos
sólidos, que pueden prepararse a partir de las piezas den-
5 sificadas cerámicas crudas, densas, preparadas por el mé-
todo de esta invención, son particularmente adecuadas pa-
ra proporcionar una comunicación catiónica selectiva entre
las zonas de reacción anódica y catódica de los dispositi-
vos de conversión de energía y son esencialmente impermea-
bles a los reaccionantes fluidos empleados en el dispositi-
10 tivo cuando los reaccionantes están en los estados elemen-
tal, de compuesto o aniónico. Entre los dispositivos de
conversión de energía, en los que son utilizables las pie-
zas cerámicas que contienen alúmina β ", están: (1) las
15 baterías de pilas que emplean oxidantes y reductores elec-
troquímicamente reactivos, en contacto con el, y en lados
opuestos del, electrolito sólido o separadores de las zo-
nas de reacción; (2) las baterías de acumuladores, que em-
plean oxidantes y reductores electroquímica y reversible-
20 mente reactivos, en contacto con el, y en los lados opues-
tos del, electrolito sólido o separador de la zona de reac-
ción; (3) los generadores termoeléctricos, en los que se
mantiene una temperatura y presión diferenciales entre
las zonas de reacción anódica y catódica y/o entre el áno-
do y el cátodo, y un metal alcalino fundido, que se con-
vierte en la forma iónica, se hace pasar a través de la
pared cerámica o de la membrana inorgánica, que contiene
alúmina beta" policristalina, y se reconvierte en la for-
25 ma elemental; y (4) las pilas de combustible regeneradas
30 térmicamente.

1 Las técnicas anteriores para la preparación de
cuerpos cerámicos crudos, densos, configurados, adecuadas
para la formación de cuerpos cerámicos que contienen β ,
han implicado típicamente el verter un polvo fino con ma-
5 las características de fluidez, teniendo este polvo una
composición que comprendía por lo menos aproximadamente un
80% en peso de óxido de aluminio y entre aproximadamente
5 y aproximadamente 15% en peso de óxido sódico, en un mol-
de de la configuración adecuada y, seguidamente, moldear
10 por compresión, isostáticamente, a presión elevada (típi-
camente de alrededor de 4.200 kg/cm^2).

Con el fin de obtener un llenado uniforme del
molde de moldeo por compresión isostático, por el polvo de
la técnica anterior, ha resultado necesario provocar la vi-
15 bración del molde durante la adición del polvo o después
de completada la adición del polvo o, preferiblemente, en
ambos momentos. Para un llenado aceptablemente denso y uni-
forme, con el polvo de la técnica anterior, se ha utiliza-
do típicamente un tiempo total de llenado del molde que
20 excedía de los 5 minutos. Es necesaria la uniformidad de
llenado, debido a que si el molde se ha llenado de manera
no uniforme, antes del moldeo por compresión isostático,
se producen típicamente variaciones de espesor en el cuer-
po cerámico crudo del separador de zonas de reacción o del
25 electrolito sólido, isostáticamente moldeado por compre-
sión. Estas variaciones de espesor dan lugar a zonas co-
rrespondientes de espesor mínimo en la pieza separadora
de zonas de reacción o de electrolito sólido, sinterizada.
Tales zonas de espesor mínimo ofrecen caminos de baja re-
30 sistencia para la conducción de los iones sodio. Tales ca-

1 minos de baja resistencia eléctrica pueden conducir a una
rotura prematura de la pieza separadora de las zonas de
reacción o de electrolito sólido, en las condiciones de
servicio de los dispositivos de conversión de energía.

5 El procedimiento de la técnica anterior que in-
cluye la vibración del molde, aunque es enteramente ade-
cuado para la conformación de piezas densificadas de alta
calidad, es lento y no es fácilmente adaptable a una pro-
ducción comercial en gran escala de piezas densificadas.
10 Con el fin de producir los dispositivos de conversión de
energía eléctrica, anteriormente mencionados, a un coste
competitivo con otros dispositivos de conversión eléctri-
cos, es necesario, entre otras cosas, diseñar un método rá-
pido y eficaz para la producción de tales piezas densifica-
15 das.

 El espesor de pared de las piezas separadoras
de zonas de reacción o de electrolito sólido debe ser lo
suficientemente grande para proporcionar a la pieza una re-
sistencia mecánica razonable, pero lo suficientemente pe-
20 queño para presentar una resistencia aceptablemente baja
a la conducción del ión sodio. Se ha encontrado que un es-
pesor de pared práctico y deseable es de aproximadamente
1 a 3 mm. Este espesor de pared, después de la sinteriza-
ción exige una anchura para la dimensión correspondiente
25 de la abertura del molde de moldeo por compresión, isos-
tático, de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 7,5 mm.
El hecho de que esta anchura de la abertura del molde sea
típica, se ve examinando, por ejemplo, la patente de Esta-
dos Unidos 3.903.225. La dimensión de anchura de la aber-
30 tura del molde que corresponde al espesor de pared después

1 de la sinterización, que se da en el ejemplo de la patente
de Estados Unidos 3.903.225, es de 3,15 mm.

5 Las consideraciones anteriores muestran la necesidad de un polvo fluido. Un polvo fluido se define, para
los fines de esta patente, como uno que fluye de manera
continua y sin ayuda, bajo la influencia de la gravedad,
a través de un orificio de 2,5 mm o menor, en un embudo
sin vástago, sin la aplicación de vibraciones al embudo y
sin ninguna otra aplicación de energía, tal como la que po-
10 dría suministrarse mediante una corriente de gas. Esta de-
finición de fluidez es compatible, en principio, con la
que se da en la especificación número 03 de la Metal Pow-
der Industries Federation, tal como quedó revisada en 1972.
Más en particular, es compatible con la que se da en el
15 Degussa Technical Bulletin nº 31, "Aerosil^(R) para Mejorar
el Comportamiento de Fluidez de Sustancias en Polvo". En
esta última publicación se describe una serie de embudos
de vidrio, sin vástago, de diámetros de orificio de sali-
da diferentes. Los embudos de este diseño, a los que se
20 hace referencia en lo que sigue como cronómetros de arena,
se han utilizado para determinar la fluidez de polvos pro-
ducidos mediante la técnica anterior, y la de polvos pro-
ducidos mediante esta invención.

25 El ensayo de fluidez utilizando cronómetros de
arena es una medida indirecta de las fuerzas de fricción
y de cohesión que actúan entre las partículas de un polvo.
Tales fuerzas no solamente impiden la fluidez de un polvo,
sino que limitan también la masa de polvo por unidad de
volumen del recipiente, que puede conseguirse mediante la
30 adición de una masa patrón de polvo a un recipiente patrón

1 y haciendo vibrar dicho recipiente de una manera normalizada, hasta que el polvo cesa de asentarse. La velocidad a la cual el polvo consigue su valor final de masa por volumen, y el valor final de masa por volumen propiamente dicho, son ambas medidas indirectas útiles de las fuerzas de fricción y de cohesión entre las partículas de polvo, en cuanto al modo en que estas fuerzas afectan a la aptitud de un polvo para llenar eficazmente y con rapidez un recipiente. Un polvo que rápidamente consigue un valor relativamente alto de masa por volumen de recipiente en tales condiciones, se define, para los fines de esta patente, como que es un polvo vertible.

La técnica anterior de secado por pulverización, tal como se aplica a los polvos de cerámica y alúmina, ha implicado el empleo de agentes desfloculantes para producir suspensiones desfloculadas. Tales estabilizaciones de las suspensiones de la técnica anterior, han empleado típicamente un ajuste del pH de las suspensiones acuosas a un valor entre 3 y 9. Los desfloculantes del tipo de polielectrolito, tales como la goma arábiga y el Darvan^(R) N.º 7 (RT Vanderbilt Company, Mc., Norwalk, Conn.) también se han utilizado.

Tales técnicas son ineficaces en el caso de las suspensiones de alúmina del tipo beta, debido al pH relativamente alto, mayor de 13, que puede producirse mediante la lixiviación de los componentes básicos desde el polvo a la fase acuosa, durante el curso de la preparación y estabilización de la suspensión. Tales condiciones muy básicas (cáusticas) hacen impracticable la neutralización de la basicidad en exceso debido al alto porcentaje de anión

1 ácido que se requiere, y que, a su vez, haría disminuir la
densidad de las partículas aglomeradas individuales seca-
das por pulverización, introduciendo en ellas una excesi-
va cantidad de huecos. Además, la neutralización de esta
5 elevada basicidad acelera la lixiviación de cantidades
adicionales de componentes básicos desde el polvo, lo que
conduce a un rápido restablecimiento de las condiciones
básicas originales.

10 Los expertos en la técnica a los que concierne
la invención, reconocerán fácilmente que no sería de es-
perar que tales técnicas de estabilización de la suspen-
sión que son utilizables para las suspensiones de alfa-alú-
mina, fueran útiles para las suspensiones de alúmina del
tipo beta, puesto que las suspensiones de alúmina de tipo
15 beta son químicamente distintas de las suspensiones de alú-
mina alfa.

Estructuralmente, la distinción entre la alúmi-
na de tipo beta y otras especies de la clase genérica de
alúminas, es la presencia de ión sodio sustancial con el
20 constituyente principal Al_2O_3 . Desgraciadamente, la genea-
logía de la nomenclatura para los materiales de Al_2O_3 se
desarrolla fuera del marco de cualquier sistema de nomen-
clatura unificado.

25 Un compuesto de la clase del Al_2O_3 se identifi-
có primeramente como alúmina alfa, siendo Al_2O_3 puro con
una estructura cristalina hexagonal. El posterior descu-
brimiento de materiales adicionales que contenían lo que
se consideró que era una simple variación de estructura de
la misma Al_2O_3 dió como resultado su denominación de alú-
30 mina beta. Si el descubridor hubiera conocido la presencia

1 de sodio en la matriz cristalina, el término habría sido más apropiadamente un aluminato sódico.

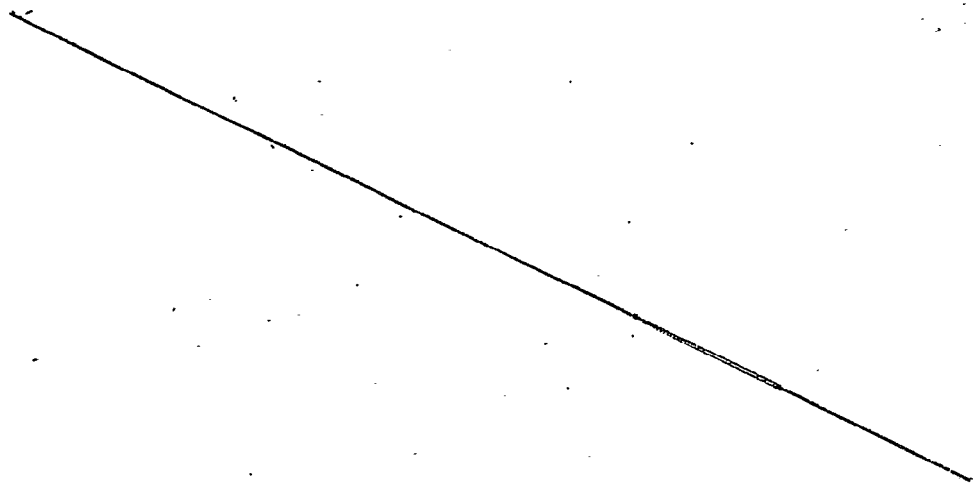
5 Los aluminatos sódicos se forman por reacción de Na_2O y Al_2O_3 , para formar nuevos compuestos que variarían de contenido de sodio, disminuyendo desde $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ hasta $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Como sería de esperar por la variación de composición molecular, la alúmina de tipo beta se distingue fácilmente de los materiales de alúmina comunes, por variaciones químicas y físicas espectaculares y no predecibles.

10 Entre las diferencias más pronunciadas están los cambios que tienen lugar en la fase líquida de la suspensión que comprende agua y alúmina de tipo beta. Parece que resulta una reacción entre el agua y la alúmina de tipo beta, que provoca un fuerte aumento de pH y de viscosidad. Estas variaciones se demuestran en el siguiente resumen, indicándose asimismo los efectos de los agentes dispersantes. La viscosidad se mide como se indica en la solicitud de patente subordinada.

20

25

30



T A B L A A

Suspensión de alúmina de tipo beta/agua

Mezcla en suspensión	Viscosidad (minutos a partir del tiempo de mezclado de la suspensión)	5 minutos	30 minutos	60 minutos
(1) H ₂ O y alúmina beta 40% (*)		14,4 segundos	17,9	19,6
				pH = 13,1 (real)
				pH = 7,0 (calculado)
(2) Partida (1) más ácido tartárico 0,0388 M		10,5 segundos	10,4	10,5

T A B L A A (Continúa de la página anterior)

Mezcla en suspensión	Viscosidad (minutos a partir del tiempo de mezclado de la suspensión)	5 minutos	30 minutos	60 minutos
(3) Partida (1) más HCl 0,178 M				
			13,3	14,0
				pH = 12,6 (real)
				pH = 2,0 (calculado)
				pH = 13,1 (real)
				pH = 0,75 (calculado)

(*) 8,85 % Na₂O, 0,75% Li₂O, 90,48% Al₂O₃ calcinados durante 2 horas a 1.260°C y molidos durante 3 horas.

1 Cuando se mezcla alúmina alfa con NaOH 0,103 M en las condiciones y cantidades del correspondiente número de partida de la Tabla A, el aumento de viscosidad durante el período de 60 minutos es:

5 (1) 10,9 seg a 11,6 seg

(2) 11,0 seg a 11,3 seg

(3) 11,0 seg a 10,4 seg

10 Además del mínimo aumento de viscosidad de la suspensión de alúmina alfa con el paso del tiempo, hubo una pequeña desviación, si es que hubo alguna, del pH real a partir del valor teóricamente calculado.

Estos valores, al cabo de los 60 minutos, fueron para las suspensiones respectivas (en NaOH 0,103 M), en H₂O, ácido tartárico y HCl:

15

pH realpH calculado

12,6

13,0

3,8

3,8

1,7

1,1

20

25 Es evidente que el importante cambio de viscosidad de la alúmina de tipo beta, en comparación con el de la alúmina de tipo alfa, demuestra el carácter químicamente no común de estos materiales. Además, la inesperada reacción de la suspensión de alúmina del tipo beta, que provoca una gran desviación del pH calculado, refuerza la conclusión de que la alúmina alfa y la beta son de diferente naturaleza. Las distinciones químicas se ponen también

30 en evidencia mediante una comparación de los diagramas de

1 difracción de rayos X de ambos materiales.

OBJETOS DE LA INVENCION

5 Se necesitan polvos que sean, tanto fluidos como vertibles, para una rápida producción de cuerpos crudos de separadores de zonas de reacción o de electrolitos sólidos, con espesores de pared uniformes, mediante moldeo por compresión isostático. La acción de la maquinaria de moldeo
10 por compresión isostático, automática, implica dejar que el polvo fluya bajo la influencia de la gravedad hasta el molde de moldeo por compresión isostático. Este molde debe llenarse rápidamente y de manera uniforme, con muy pequeña vibración o, más usualmente, sin ninguna vibración. Los
15 polvos de alúmina de tipo beta producidos por la técnica anterior, que implican la no adición de aglomerantes o la adición de aglomerantes por medios distintos que el secado por pulverización, han exhibido unas malas características de fluidez y de vertido. Tales polvos de la técnica ante-
20 rior han resultado poseer texturas superficiales rugosas y contener grandes proporciones de materiales finos. Estas características superficiales y granulométricas, así como otras, que se considera que contribuyen a las fuerzas de cohesión y de fricción eficazmente grandes entre las par-
25 tículas de polvo, hacen a los polvos de la técnica anterior inadecuados para un moldeo por compresión isostático rápido y, especialmente inadecuados, para el moldeo por compresión isostático automático. Por lo tanto, se cree que un método para producir un polvo altamente fluido y
30 vertible, adecuado para ser utilizado en la maquinaria de

1. moldeo por compresión, con cavidad de molde de llenado automático, para que los artículos moldeados por compresión procedentes de dicha maquinaria sean sinterizables a artículos cerámicos de alúmina de tipo beta, densos, de una resistividad eléctrica adecuadamente baja y de un espesor de pared de uniformidad adecuadamente alta, constituirían un avance en la técnica.

5
10 Por lo tanto, un objeto de esta invención es preparar una suspensión estabilizada de polvo de alúmina de tipo beta, que puede ser empleada en un procedimiento de secado por pulverización, para producir aglomerados esféricos diminutos de dicha alúmina de tipo beta.

15 Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un método para producir un polvo altamente fluido y vertible, que consiste predominantemente en alúmina beta y/o beta", adecuado para ser utilizado en la maquinaria de moldeo por compresión con cavidad de molde de llenado automático, para que los artículos moldeados por compresión procedentes de dicha maquinaria sean sinterizables a artículos cerámicos densos, de alúmina de tipo beta, de una resistividad eléctrica adecuadamente baja y de un espesor de pared de uniformidad adecuadamente alta, para ser utilizados como electrolitos sólidos o como separadores de zonas de reacción en dispositivos de conversión de energía.

20
25 Estos y otros diversos objetos, características y ventajas de la invención, se entenderán mejor a partir de la siguiente memoria, tomada en relación con los dibujos y fotografías que se acompañan, en los cuales:

30 La figura 1 es una fotografía de partículas de polvo secadas por pulverización, esféricas, de dicha inven-

1 ción, y la figura 2 es una representación gráfica del volu-
men en ordenadas y en cm^3 de una masa de 4 gramos de dos
2 polvos, frente al tiempo, de vibración en minutos (eje de
abscisas) que indica las características mejoradas de capa-
3 cidad de vertido de los polvos preparados de acuerdo con
5 dicha invención representados por Δ en comparación con los
preparados mediante técnicas anteriores, representados por
o.

10

DESCRIPCION DE LA INVENCION

La invención que se trata de proteger aquí, com-
prende; en parte, una suspensión estabilizada de material
de alúmina del tipo beta y un método para estabilizar la
15 misma, teniendo dicha suspensión estabilizada una viscosi-
dad prolongada de baja a moderada, compatible con los re-
querimientos de formación de piezas cerámicas en procedi-
mientos tales como secado por pulverización, en los que la
viscosidad de las suspensiones de alúmina de tipo beta con-
20 vencionales, es demasiado alta para proporcionar una sus-
pensión apta para ser trabajada, para el procedimiento par-
ticular. De acuerdo con la invención, la suspensión com-
prende:

(a) Un constituyente en fase líquida, adecuado
25 para suspender un polvo de alúmina de tipo beta sin provo-
car un efecto adverso sustancial sobre la utilidad química
de dicho polvo como material formador de piezas cerámicas
de alúmina de tipo beta;

(b) Un polvo de alúmina de tipo beta, que ha si-
30 do calcinado y desaglomerado y mezclado apropiadamente en

1 dicha fase líquida, para formar una suspensión finamente dispersada, que tiene una concentración de dicho polvo comprendida en el margen de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en peso; y

5 (c) suficiente cantidad de agentes dispersantes para estabilizar dicha suspensión hasta la viscosidad deseada, entre baja y moderada, durante un período de tiempo adecuado para permitir que se lleve a cabo el procedimiento deseado, estando seleccionado dicho agente dispersante
10 entre la clase de ácidos policarboxílicos que contienen 3 ó más átomos de carbono, y siendo capaz de secuestrar por quelación el ión aluminio.

La alúmina de tipo beta incluida en la suspensión, tiene una composición como la que se expone en general en lo que antecede. Así, generalmente, la composición
15 comprende entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5% en peso de óxido de litio, entre aproximadamente 5 y aproximadamente 15% en peso de óxido sódico, y el resto de óxido de aluminio.

20 Otra realización de esta invención se refiere al secado por pulverización de las suspensiones de alúmina de tipo beta, arriba expuestas, para formar un polvo altamente fluido y vertible, que consiste en gran parte en partículas esféricas lisas.

25 Se ha descubierto que cuando se preparan suspensiones de alúmina de tipo beta de acuerdo con esta invención, los ácidos policarboxílicos que contienen por lo menos 3 átomos de carbono y que son capaces de secuestrar por quelación al ión aluminio, cuando se emplean en cantidades
30 que oscilan entre por lo menos aproximadamente 0,010

1 moles de función ácida por cada 100 g de polvo cerámico,
preferiblemente en cantidades que oscilan entre aproxima-
damente 0,010 y aproximadamente 0,200 y, lo más preferible-
mente, en el margen de 0,025 a 0,100 moles de función áci-
5 da por cada 100 g de polvo cerámico, harán disminuir la
viscosidad de la suspensión en 2-3 veces, durante el espa-
cio de una a tres horas.

Como se ha expuesto anteriormente, los ácidos pol-
licarboxílicos utilizables como agentes estabilizadores en
10 las suspensiones de esta invención, contienen por lo menos
3 átomos de carbono y deben ser capaces de secuestrar por
quelación el ión aluminio. Puede reconocerse que la natura-
leza secuestradora por quelación de los ácidos policarboxí-
licos es simplemente un parámetro que define al agente es-
15 tabilizador, y que tal función secuestradora por quelación
no tiene lugar necesariamente en la suspensión estabiliza-
da de la invención. Aunque no se pretende que esto sea li-
mitativo, los ácidos policarboxílicos que han resultado ser
utilizables en la invención, son aquellos agentes secues-
20 trantes por quelación del ión aluminio, que contienen de 3
a 15, preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Estos áci-
dos policarboxílicos incluyen los ácidos policarboxílicos
alifáticos, tanto saturados como no saturados, así como
los olefínicos, y tienen preferiblemente función hidroxilo,
25 es decir, llevan por lo menos un grupo hidroxilo, siendo
los agentes más preferidos los ácidos policarboxílicos con
función monohidroxilo o dihidroxilo. Entre los ácidos poli-
carboxílicos que caen dentro de este ámbito general, están
el ácido tartárico, el ácido cítrico, el ácido tartrónico,
30 el ácido málico y el ácido alfa,beta,gamma-trihidroxiglu-

1 tárico. Un ejemplo de un ácido policarboxílico, apto como
agente secuestrante por quelación, utilizable en la inven-
ción, que contiene más de 15 átomos de carbono, es el áci-
do poliacrílico, que tiene un peso molecular número medio
5 (\bar{M}_n) comprendido entre 4.000 y 6.000.

Los ácidos policarboxílicos más preferidos que
caen dentro de la clase expuesta anteriormente, son los
ácidos policarboxílicos alifáticos saturados, con función
hidroxilo (preferiblemente monohidroxilados o dihidroxila-
10 dos), capaces de secuestrar por quelación al aluminio. De
estos ácidos, los más preferidos son los ácidos cítrico y
tartárico.

Mientras que los agentes de quelación ácidos des-
critos sirven para reducir la viscosidad como se ha indica-
15 do anteriormente, si se añade la misma cantidad de ácido
no capaz de secuestrar por quelación, tal como ácido clorhí-
drico o acético, la viscosidad no disminuye significativa-
mente durante varias horas, como es necesario. Este contras-
te entre los ácidos capaces de secuestrar por quelación
20 y los no capaces de secuestrar por quelación, era inespera-
do, especialmente en vista del hecho de que la cantidad
de ácido añadida era, generalmente, sólo la suficiente pa-
ra disminuir el pH de la suspensión hasta aproximadamente
11.

25 Los expertos en la técnica comprenderán que la
adición de otros agentes a la suspensión, ayuda también a
regular la viscosidad. Sin embargo, es inesperado el que
dichos ácidos específicos susceptibles de secuestrar por
quelación el aluminio, tales como por ejemplo los ácidos
30 tartárico y cítrico, tendrían dicho efecto espectacular

1 de disminución de la viscosidad de la suspensión y harían
posible, así, una suspensión más concentrada. Tal suspen-
sión concentrada es ventajosa por lo menos en tres aspect-
tos: 1) disminuye el coste del secado por pulverización de
5 una cantidad dada de polvo, puesto que tal coste depende
de la cantidad de agua que debe ser evaporada por unidad
de peso del polvo, 2) aumenta la velocidad a la cual puede
producirse el polvo, y 3) aumenta la densidad de cada par-
tícula aglomerada, secada por pulverización, individual,
10 lo que conduce, a su vez, a un polvo más vertible, como se
ha definido anteriormente.

Los expertos en la técnica entenderán que la vis-
cosidad de la suspensión ha de ajustarse a un valor conve-
niente, lo suficientemente alto para que retarde la sedi-
15 mentación de las partículas suspendidas, durante el bombeo
desde el depósito de alimentación hasta el dispositivo ato-
mizador y, lo suficientemente baja, para permitir un bom-
beo conveniente desde el depósito de alimentación hasta el
dispositivo atomizador. Se entenderá, también, que la vis-
20 cosidad y tensión superficial de la suspensión pueden alte-
rarse para obtener una óptima distribución del tamaño de
partícula del polvo secado por pulverización y partículas
de polvo secadas por pulverización, esféricas, y de super-
ficie ópticamente lisa.

25 El aspecto de la invención, en cuanto se refiere
a la obtención de una suspensión estable de polvo de alú-
mina de tipo beta, adecuada para secar por pulverización,
se describirá ahora adicionalmente, a modo de ejemplo.

30

1

EJEMPLO I

Se preparó un polvo de alúmina de tipo beta, calcinando una mezcla íntima que consistía en

5

Li_2O (como LiNO_3) - 0,7%
 Na_2O (como Na_2CO_3) - 8,7%
 Al_2O_3 - resto

10

a 1.255°C durante 2 horas, y desaglomerando la misma por amasado en seco durante una hora en un sacudidor de agujas, con bolas de Lucalox. Varias muestras de esta preparación de alúmina de tipo beta, se pusieron en suspensión en agua, a una concentración de 52% en peso de polvo. Otros constituyentes de cada una de las suspensiones estaban presentes en las siguientes cantidades, expresadas como cantidades en peso del polvo de alúmina del tipo beta: 2,8% de poli(alcohol vinílico) y trazas de 2-octanol. Además de los constituyentes anteriores, se añadieron cantidades de diversos ácidos, equivalentes a 0,025 moles de función ácida por cada 100 g de polvo. Cada una de las suspensiones se preparó lo más rápidamente posible, añadiéndose el último el constituyente aglomerante (alcohol polivinílico). Las viscosidades y los valores de pH de cada una de las suspensiones se obtuvieron periódicamente. Las viscosidades se registran como segundos necesarios para que una cantidad normalizada de suspensión, aproximadamente 10 mililitros, fluya bajo la influencia de la gravedad, saliendo de un recipiente normalizado que tiene un orificio de aproximadamente 1 milímetro. Los resultados se muestran en la Tabla I. Los

15

20

25

30

1 resultados de la viscosidad obtenidos a los 50 minutos, per
manecen sustancialmente los mismos durante hasta 3 horas.
Los resultados muestran claramente un efecto beneficioso
debido al ácido tartárico, en contraposición con la ausen-
5 cia de ácido o la presencia de ácidos no secuestrantes por
quelación, como el clorhídrico y el acético.

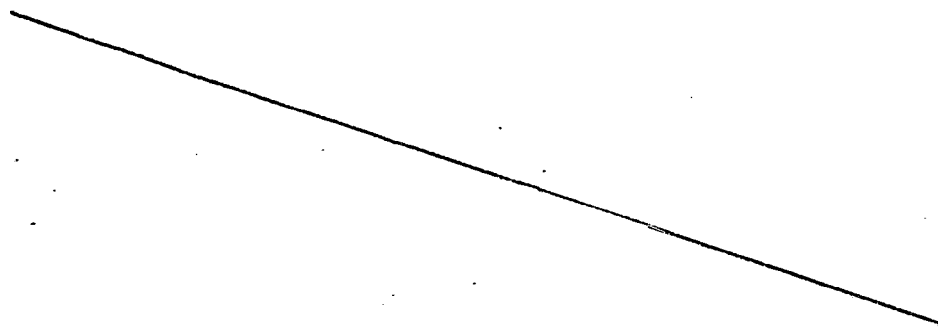
EJEMPLO II

10 Los resultados de una serie similar de experimen-
tos, utilizando una concentración de suspensión del 57% en
peso de la alúmina de tipo beta preparada como en el Ejen-
plo 1, se muestran en la Tabla II. Son claramente eviden-
tes los beneficios de los ácidos secuestrantes por quela-
15 ción, tartárico y cítrico.

Para ilustrar adicionalmente la invención de que
se trata, se presenta el siguiente ejemplo detallado de
las realizaciones preferidas. Todos los porcentajes son en
peso, con relación al peso de la suspensión total o al pe-
20 so del polvo de alúmina del tipo beta, como en el Ejemplo
precedente. Todos los demás porcentajes son en peso, con
relación al peso total.

25

30



T A B L A I

52% polvo, 0,025 moles ácido/100 g polvo

Acido	Tiempo desde la adición del aglomerante (minutos)	pH	Viscosidad (segundos)
Ninguno	5	12,15	19
	50	12,51	25
dl-tartárico	5	11,52	16
	50	11,54	16
HCl	5	11,05	23
	50	11,57	20
Acético	5	9,85	21
	50	11,58	22

T A B L A II

57% polvo, 0,025 moles ácido/100 g polvo

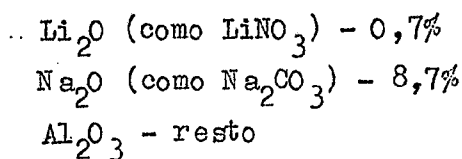
Acido	Tiempo desde la adición del aglomerante (minutos)	pH	Viscosidad (segundos)
dl-tartárico	5	11,42	37
	50	11,57	33
Cítrico	5	11,20	45
	50	11,82	40
HCl	5	10,10	95
	50	11,69	50
Acético	5	9,83	107
	50	11,65	74

1

EJEMPLO III

Se preparó un polvo de alúmina de tipo beta, calcinando una mezcla íntima que consistía en

5



10

La mezcla se calcinó a 1250 °C durante 2 horas y, seguidamente, se desaglomeró por sacudimiento de 500 g de la mezcla calcinada con 50 esferas de óxido de aluminio de alta pureza, de 1 cm de diámetro. La fluidez de estos polvos y de los polvos subsiguientes, se comprobó determinando si el polvo fluía a través de ampollas de reloj de arena que tenían los diversos tamaños de orificio de 18, 12, 8, 5 y 2,5 mm, como se ha descrito anteriormente. El tamaño mínimo de orificio, en milímetros, a través del cual un polvo determinado fluye, se define como el índice de fluidez. Si el polvo no fluye a través de ninguna de las ampollas de reloj de arena anteriormente mencionadas, se asigna a éste el índice de fluidez "no fluye".

15

20

El polvo mezclado y calcinado, después de la desaglomeración, se caracterizaba por lo siguiente:

25

forma de partícula - irregular

Superficie de partícula - rugosa

tamaño medio aproximado - 6 micrometros (en peso, contador Coulter)

Índice de fluidez - no fluye

30

El polvo mezclado y calcinado se secó por pulve-

1 rización desde una suspensión acuosa del 54,5% de polvo
mezclado y calcinado, 2,8% de poli(alcohol vinílico), 1,2%
de polietilenglicol, 2,1 % de ácido tartárico, y trazas de
5 tipo de corrientes coincidentes, de dos flúidos. El polvo
secado por pulverización resultante, se muestra en la fi-
gura 1. Este polvo se caracterizaba por lo siguiente:

forma - predominantemente esférica

superficie - lisa

10 tamaño medio aproximado - 100 micrometros (por
número, microscópicamente)

Indice de fluidez - 2,5.

15 A título de contraste, una muestra de polvo mez-
clado y calcinado, que había sido recubierto con 1% de
aglomerante de polivinilbutiral, por evaporación de una
suspensión del polvo en una solución de aglomerante en ace-
tona, se caracterizaba por lo siguiente:

forma - irregular

20 superficie - rugosa

tamaño medio aproximado - 15 micrometros (por nú-
mero, microscópicamente)

indice de fluidez - 18

25 El polvo que se acaba de describir es típico de
la técnica anterior.

La densificabilidad, como se ha definido ante-
riormente, del polvo de la técnica anterior y del polvo
preparado de acuerdo con la siguiente invención, se deter-
30 minó anotando el volumen de un lecho de 4,0 g de polvo en

1 una probeta graduada de 10 cm^3 de volumen total, después
de llenada y después de la aplicación al cilindro de una
vibración de una frecuencia y amplitud reproducibles. Los
resultados para los dos polvos se muestran en la Figura 2.

5 El polvo preparado de acuerdo con esta invención es clara-
mente superior en cuanto a capacidad de vertido, tanto al
principio como después de cualquier tiempo dado de vibra-
ción.

10 El polvo preparado de acuerdo con la presente in-
vención ha sido cargado en un molde de moldeo por compre-
sión isostático, en el espacio de 10 segundos, comprimido
isostáticamente a 3.850 kg/cm^2 , calcinado previamente a
650°C para eliminar los constituyentes orgánicos volátiles,
15 y sinterizado durante 30 minutos a 1.620°C para obtener un
cuerpo de espesor de pared uniforme, con una densidad del
96,7% de la teórica, y una resistividad eléctrica (conduc-
ción del ión sodio) de 3,5 ohmios-centímetro (a 300°C).

EJEMPLO IV

20 La técnica del secado por pulverización de la
suspensión se extendió también al polvo, en el que el
 LiNO_3 se había sustituido por alúmina (litio) zeta
($\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), como fuente de Li_2O . La suspensión estabi-
25 lizada contenía 46,5% en peso de un polvo, en el cual la
proporción de óxido de litio a alúmina era de 1 a 6 (es
decir, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ más algún exceso de Al_2O_3) más el com-
ponente de óxido sódico $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ en una proporción para
dar una composición nominal en peso de 9,0% de Na_2O -0,8%
30 de Li_2O -90,2% de Al_2O_3 . La suspensión se estabilizó con

1 2,1% de ácido tartárico, 1,2% de polietilenglicol y 2,8%
de alcohol polivinílico, todo ello con relación al polvo.
El polvo secado por pulverización poseía unas excelentes
5 características de fluidez (índice = 2,5) adecuadas para
el moldeo por compresión isostático. Este material, des-
pués del moldeo por compresión isostático a 3.850 kg/cm²,
pudo sinterizarse hasta una densidad de 97% (1.620°C - 30
minutos) y una resistividad eléctrica para la conducción del
ión sodio, de 4,3 ohmios-cm (300°C).

10 Aunque se han mostrado y descrito lo que actual-
mente se consideran las realizaciones preferidas de la in-
vención, será evidente para los expertos en la técnica, que
pueden efectuarse en ella diversos cambios y modificacio-
nes, sin apartarse del alcance de la invención como se de-
15 fine en las reivindicaciones adjuntas. De igual modo, la
aplicación de la suspensión definida aquí, es meramente a
título de ejemplo de numerosos procedimientos convenciona-
les que requieren una viscosidad regulada dentro del mar-
gen definido.

20

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los que se re-
30 cogen en las reivindicaciones siguientes:

22028

1 1ª.- Un procedimiento para preparar un polvo de alú-
mina de tipo beta, muy fluido y vertible, a partir de una
suspensión estabilizada de material de alúmina de tipo beta
que tiene una viscosidad prolongada de baja a moderada,
5 compatible con los requerimientos de formación de cerámi-
ca en procesos, en los que la viscosidad de suspensiones de
alúmina de tipo beta convencionales es demasiado alta para
producir una suspensión capaz de ser trabajada para el pro-
ceso particular, caracterizado porque polvo de alúmina de
10 tipo beta, que ha sido calcinado y apropiadamente desaglo-
merado, se incorpora por mezcla en un líquido adecuado pa-
ra suspender un polvo de alúmina de tipo beta sin provocar
un efecto adverso sustancial sobre la utilidad química del
polvo como material formador de cerámica de alúmina de ti-
15 po beta, para formar una suspensión que contiene el polvo
en forma finamente dispersa a una concentración dentro del
margen de 30 a 70% en peso, se añade un agente dispersante
para estabilizar la suspensión a la viscosidad deseada de
baja a moderada durante un período de tiempo adecuado para
20 permitir que se lleve a cabo el proceso deseado, siendo
dicho agente dispersante un ácido policarboxílico que con-
tiene al menos 3 átomos de carbono y que es capaz de seques-
trar por quelación el ión aluminio, e incluyéndose en una
cantidad de al menos 0,010 moles de función ácido por 100
25 gramos del polvo de alúmina de tipo beta, y la suspensión
resultante se seca por pulverización para producir el pol-
vo de alúmina de tipo beta deseado, muy fluido y vertible.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el líquido es agua.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindi-

30

12068

1 caciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el agente dispersante de ácido policarboxílico se añade en una cantidad que oscila entre 0,010 y 0,200 moles de función ácido por 100 gramos de polvo de alúmina de tipo beta.

5 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el agente dispersante es un ácido policarboxílico que contiene de 3 a 15 átomos de carbono.

10 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado porque el agente dispersante es un ácido policarboxílico que contiene de 3 a 8 átomos de carbono.

15 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el agente dispersante es un ácido policarboxílico alifático saturado, un ácido policarboxílico alifático olefinicamente insaturado o un ácido policarboxílico aromático.

20 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque el ácido policarboxílico contiene funcionalidad hidroxil.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, caracterizado porque el ácido policarboxílico es monohidroxifuncional o dihidroxifuncional.

25 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente dispersante es ácido tartárico o ácido cítrico.

30 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente dispersante se añade en una cantidad que oscila entre 0,025 y 0,100 moles de función ácido por 100 gra

1 mos de dicho polvo de alúmina de tipo beta.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añade un aglomerante a la suspensión.

5 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que se produce un polvo de alúmina de tipo beta, muy fluido y vertible, adecuado para producir un artículo de baja resistividad eléctrica, caracterizado porque comprende: (a) preparar una mezcla que contiene de 0,1
10 a 5% en peso de óxido de litio u óxido de magnesio o una mezcla de ambos, de 5 a 15% en peso de óxido de sodio, y el resto de óxido de aluminio que se ha calcinado para formar un polvo predominantemente de alúmina β y/o β'' junto con cantidades menores variables de aluminatos de sodio, litio
15 y magnesio; (b) preparar una solución que comprende aglomerantes, agentes dispersantes y lubricantes; (c) poner en contacto el polvo con la solución para formar aglomerados húmedos aproximadamente esféricos; y (d) secar dichos aglomerados para producir un polvo fluido y vertible.

20 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque el polvo y la solución se ponen en contacto preparando una suspensión desfloculada del polvo en la solución y secando luego la suspensión por pulverización.

25 14ª.- Un procedimiento para preparar un polvo de alúmina de tipo beta, muy fluido y vertible.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

1

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

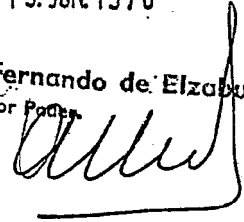
5

Madrid, 15 JUN 1978

P.A.

Fernando de Elzaburu

Por Poder



10

15

20

25

30

12068

jga

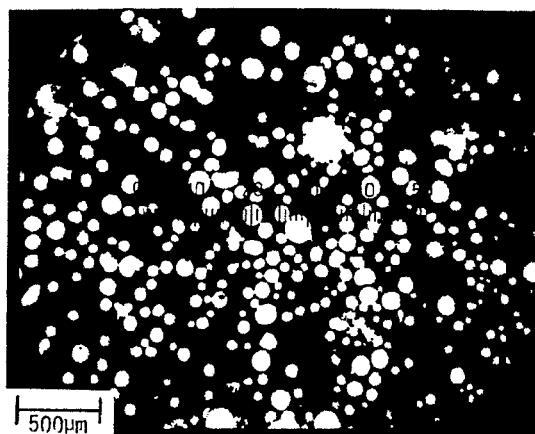


FIG. I

Fernando de Elzaburu
Por Fuder

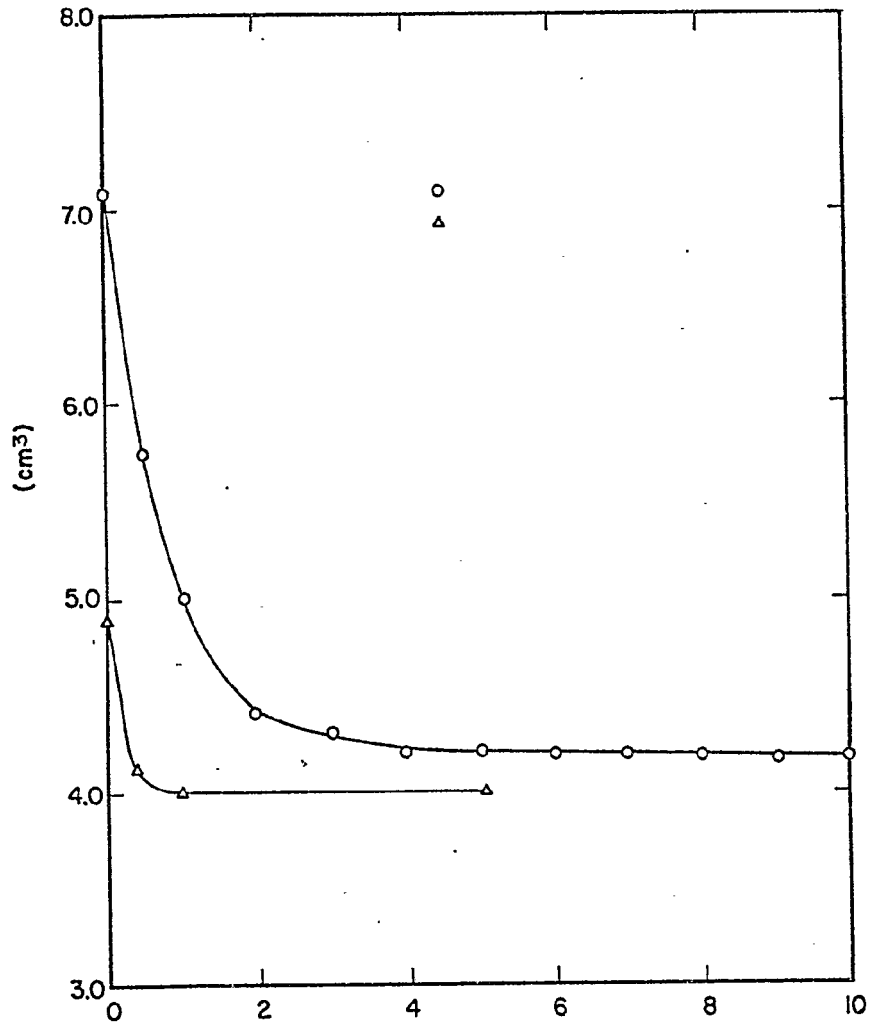


FIG. 2

Fernando de Eizaburu
Por Poder.