



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 356 541**

② Número de solicitud: 200930732

⑤ Int. Cl.:
C04B 35/115 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **24.09.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **11.04.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
11.04.2011

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑦ Inventor/es: **Torrecillas San Millán, Ramón;**
Moya Corral, José Serafín y
Álvarez Clemares, María Isabel

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria y producto obtenido por medio de dicho procedimiento.**

⑤ Resumen:

Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina con ceria y producto obtenido por medio de dicho procedimiento. Comprende los pasos de: preparar suspensión de polvo de α -alúmina en un disolvente mediante agitación; añadirle una disolución de sal de cerio como dopante mediante agitación; secar el producto del paso anterior eliminándose el disolvente; calcinar el producto del paso anterior; moler el producto del paso anterior; secar el producto del paso anterior; tamizar el producto del paso anterior; conformar el producto del paso anterior, y sinterizar el producto del paso anterior. Se describe asimismo un material de α -alúmina policristalina dopada con ceria obtenido según dicho procedimiento, con densidad superior al 98%, transmitancia superior al 70% en el rango del infrarrojo, valores de dureza superiores a 19 GPa, un porcentaje de ceria comprendido entre 5 ppms y 5% en peso y tamaño de grano inferior a una micra.

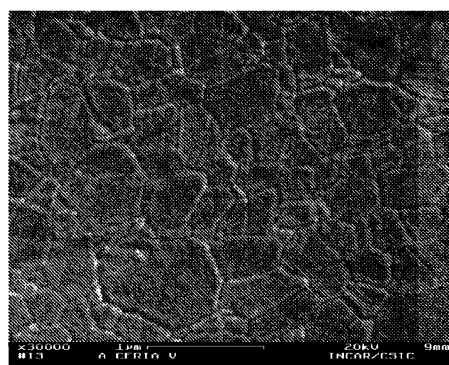


FIG. 1

ES 2 356 541 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina con ceria y producto obtenido por medio de dicho procedimiento.

Objeto de la invención

La presente invención se puede incluir en el campo de los materiales cerámicos, en concreto dentro del campo de la elaboración de materiales cerámicos a base de alúmina.

La invención también se puede incluir en el campo de los materiales de altos índices de transmitancia con aplicaciones ópticas y en el campo de las cerámicas técnicas estructurales.

El objeto de la invención consiste en un procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina dopada con ceria y el material obtenido por medio de dicho procedimiento.

Antecedentes de la invención

La alúmina es un material cerámico de amplio uso industrial debido a sus buenas propiedades. Su elevada dureza, resistencia al desgaste, entre otras, hacen de esta cerámica un material de elevada resistencia mecánica. Si a ello se le añaden sus buenas propiedades ópticas tales como su absorbancia cero en el rango de 0,4 a 5 μm tenemos en la alúmina un material idóneo para la fabricación de dispositivos ópticos que además de elevada transmitancia requieran una elevada resistencia mecánica.

Una de las limitaciones que presenta la alúmina de cara a su utilización en la fabricación de estos dispositivos es el elevado precio de la producción de monocristales de este material, lo que la hace económicamente viable únicamente en artículos de elevado valor añadido, como por ejemplo cristales de zafiro para relojes de lujo.

Una manera de rebajar los costes de producción de componentes ópticos de alúmina sería mediante el empleo de materiales de alúmina policristalina. Sin embargo, debido al crecimiento indeseado de grano que se produce durante el proceso de sinterización, el tamaño de poro del material aumenta, lo que unido además al carácter birrefringente de la alúmina, por tratarse de un sistema cristalino romboédrico, hace que la transmitancia del material disminuya en detrimento de su transparencia. Este crecimiento de grano también actúa en perjuicio de su dureza de acuerdo con la ley de Hall Petch, que postula que el límite elástico de un material es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su tamaño de grano.

Por tanto, los principales factores que deben minimizarse, si se pretende obtener alúmina policristalina transparente, son el crecimiento anormal de grano y la presencia de poros. Para tratar de solventar este problema, numerosos investigadores han estudiado el efecto que tiene la adición de pequeñas cantidades de aditivos en la sinterización de la alúmina. Tales estudios han concluido que la presencia de aditivos como MgO , Y_2O_3 o SiC , entre otros, inhiben el crecimiento de grano de la alúmina durante la sinterización, mientras que otros, como el TiO_2 o el MnO , incrementan la velocidad de sinterización y de crecimiento de grano.

El uso de los aditivos anteriormente mencionados, si bien puede permitir controlar el tamaño de grano final de esta cerámica, no da lugar a la obtención de alúmina transparente, debido a que tales compuestos presentan índices de refracción diferentes al de la alúmina y no permiten eliminar la porosidad residual en el material.

El óxido de cerio (IV), también denominado ceria, ha sido objeto de numerosas investigaciones. Su capacidad de almacenamiento de oxígeno debida a su naturaleza redox, así como su efecto estabilizante de fases metaestables, como la tetragonal de la circonita o de la γ y η de la alúmina, hacen que este material resulte interesante para multitud de aplicaciones. La ceria se ha empleado en combinación con alúmina principalmente en la industria de la automoción como componente de los llamados catalizadores de tres vías (Three Way Catalysts ó TWC) sobre los cuales existe un amplio número de patentes publicadas [P. Sermon, P. Forrest, WO03/002236 del 9-01-2003; M. Hatabaka, A. Morikawa, A. Suda, H. Sobukawa, K. Yamazaki, EP1206965A1 del 14-11-2001; R. J. Farrauto, k.R. Voss, US00562124A del 19-06-1995; K. Ikeshima, US007465486B2 del 9-11-2004; R. Bedford, C. Tsang, EP0475490 del 21-08-1991]. Este tipo de materiales porosos, por lo tanto materiales no densos, en los que se utilizan alúminas transicionales γ y η . Por otro lado en todas estas aplicaciones, la síntesis del polvo se realiza mediante técnicas sol-gel.

Otros usos de los materiales de ceria-alúmina son, por ejemplo, herramientas de corte. En estos casos la síntesis se realiza mediante mezcla de polvos de alúmina y ceria y la sinterización mediante prensado isostático en caliente, sin pretender en ningún caso la obtención de propiedades ópticas en el material.

Entre las técnicas de dopado de alúmina presentes en la literatura, se conoce la existencia de una ruta coloidal para la síntesis de compuestos nanoestructurados de Alúmina-Circonita, Alúmina-YAG y Alúmina-Circonita-Sílice. Según los autores, este procedimiento presenta las ventajas de poder conseguir unas microestructuras muy homogéneas y una densidad superior a los alcanzados con alúmina no dopada.

El problema técnico que se desea resolver es la necesidad de proporcionar mediante un procedimiento de bajo coste materiales de α -alúmina policristalina dopados con ceria con un tamaño de grano inferior a la micra destinados a dispositivos ópticos, que requieran altos índices de transmitancia, así como en elementos de cerámica técnica estructural en los que se requieren altas prestaciones mecánicas.

5

Descripción de la invención

En la presente invención se presenta la utilización de un proceso de síntesis mediante dopaje que, a diferencia de los métodos presentados hasta la fecha, no pretende depositar una segunda fase en una matriz, sino que persigue la formación de una solución sólida de átomos de cerio en la alúmina, de manera que se produzca un favorecimiento de los mecanismos de difusión y con ello una disminución de la porosidad del material final y un aumento de su grado de transparencia.

Otra novedad que se reivindica es el uso de la técnica de sinterización por descarga de plasma (SPS) para la densificación de los materiales de alúmina-ceria.

Se conocen antecedentes del empleo de la circonita y la itria, entre otros, para emplearlos como dopantes de alúmina que inhiben el crecimiento del tamaño de grano. Sin embargo, no se preveía emplear la ceria para los mismos propósitos puesto que usualmente se emplea en materiales mesoporosos, principalmente catalizadores, como agente estabilizante de fases metaestables de alúmina.

La ceria se puede emplear para el fin de obtener un tamaño de grano fino debido al novedoso procedimiento de elaboración que se describirá más adelante.

En este documento se entiende que la alúmina está dopada con óxido de cerio (IV) (ceria), en el sentido que las fases presentes en el material final son alúmina y ceria. Asimismo, se denominará precursor al compuesto que se introduce de forma voluntaria en la alúmina para dar lugar, a través de un tratamiento térmico posterior, a la formación de ceria.

Ejemplos de posibles aplicaciones de la invención son: fabricación de esferas de relojes, ventanas transparentes para escáneres y cámaras, fabricación de pantallas de dispositivos electrónicos y de lámparas de sodio de alta presión.

La invención se basa en que es posible utilizar una ruta coloidal para dopar una matriz de alúmina con una sal de cerio, consiguiendo materiales de alúmina dopada policristalina con tamaño de grano inferior a la micra con una porosidad muy baja, inferior al 0,1%, alta transmitancia óptica, superior al 70% en el rango infrarrojo medida en muestras de 1.5 mm de espesor, y una dureza extrema, superior a 19 GPa.

Mediante esta invención es posible obtener materiales de alúmina policristalina con menor tamaño de grano a igual densidad que las muestras no tratadas.

A diferencia de los aditivos mencionados en los antecedentes, la ceria (óxido de cerio (IV)), tal y como se reivindica en la presente invención, sí permite obtener alúmina policristalina transparente, no existiendo en la literatura referencias al uso de óxido de cerio como aditivo para evitar el crecimiento de tamaño de grano de alúmina y conseguir la reducción de la porosidad de forma que se puedan obtener materiales transparentes.

Por tanto, un objeto de la invención consiste en un material de α -alúmina policristalina dopada con ceria transparente con una densidad superior al 98% de la densidad teórica de la alúmina, una transmitancia superior al 70% en rango infrarrojo y una dureza superior a 19 GPa.

Un aspecto preferente de la presente invención es el material dopado con un porcentaje de ceria comprendido entre 5 ppms y 5% en peso.

Un aspecto más preferente de la invención es el material de la invención en el que el tamaño de la alúmina es inferior a la micra.

Otro objeto de la invención es el procedimiento de obtención de materiales transparentes de alúmina dopada con ceria según ruta coloidal, en adelante procedimiento de la invención, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) Preparar una suspensión, en un determinado disolvente, de polvo de α -alúmina mediante agitación.
- b) Añadirle una disolución de sal de cerio como precursor mediante agitación, obteniéndose una suspensión.
- c) Secar la suspensión resultante del paso b) para eliminar el disolvente, obteniéndose un polvo denominado barbotina.
- d) Calcinar el polvo obtenido en c).

ES 2 356 541 A1

e) Moler el polvo calcinado obtenido en d).

f) Secar el polvo molido obtenido en e).

5 g) Tamizar el polvo seco obtenido en f) para favorecer su correcta compactación durante la fase de conformado.

h) Conformar el producto obtenido en g).

i) Sinterización del producto obtenido en h).

10

Este procedimiento se diferencia de otros conocidos en la literatura por utilizar como precursor sales de cerio. En ausencia de oxígeno, el óxido de cerio (IV) se reduce a Ce_2O_3 . Puesto que este fenómeno tiene lugar a elevadas temperaturas que coinciden con la temperatura de sinterización de la alúmina dopada con ceria, el Ce^{3+} entra en solución sólida con la alúmina favoreciendo los mecanismos de difusión y haciendo que la porosidad del material se cierre de una manera más eficiente, dando lugar a un material de elevada transmitancia con un coste de producción más bajo que el de los monocristales de alúmina.

15

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que el disolvente en el que se prepara la suspensión de α -alúmina es un líquido inorgánico.

20

Otro aspecto aún más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que se utiliza como disolvente agua.

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la suspensión de polvo de α -alúmina tiene un contenido en sólidos en el intervalo del 10-70% en peso.

25

Otra realización particular de la invención es el procedimiento de la invención en el que la suspensión de polvo de α -alúmina tiene un contenido en sólidos en el intervalo del 20-70% en peso, preferentemente 22%.

30

La suspensión polvo de α -alúmina se mantiene en un agitador-calentador magnético.

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la suspensión de α -alúmina obtenida en el paso a) se desaglomera mediante un agitador de alta energía, necesario para una correcta desaglomeración del material del partida, permitiendo así una óptima distribución del precursor.

35

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que el precursor es un compuesto de cerio (III). Este precursor es añadido al polvo de α -alúmina mediante agitación magnética en una cantidad correspondiente al porcentaje de dopante que se desea obtener en el material final.

40

Otra realización particular de la invención es el procedimiento de la invención en el que el precursor es una sal inorgánica de cerio (III).

Otra realización particular de la invención es el procedimiento de la invención en el que la sal inorgánica de cerio (III) empleada es el acetato de cerio (III).

45

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que el porcentaje de precursor está en el intervalo 0.01-10 vol%.

Un ejemplo particular de la invención es el procedimiento de la invención en el que el secado de la barbotina de la etapa c) para eliminar el disolvente se realiza en dos pasos: primero a una temperatura inferior a 70°C y posteriormente a una temperatura superior a 100°C, preferentemente en estufa.

50

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la calcinación de la etapa d) se realiza tras tamizado del sólido obtenido en la etapa c).

55

Un aspecto más preferente es aquel en que el polvo seco obtenido en c) se moltura en mortero de alúmina y se tamiza mediante malla estándar, preferentemente de 250 μm de luz de malla.

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la calcinación de la etapa d) se realiza a una temperatura comprendida entre 400 y 950°C durante al menos 15 minutos.

60

Una realización particular de la invención es el procedimiento de la invención en el que la calcinación de la etapa d) se realiza a 800°C durante 2 horas.

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la molienda de la etapa e) se realiza mediante molino de atrición. De forma más preferente esta atrición se realiza con bolas de alúmina de alto grado de pureza según se describe en los molinos, preferentemente de 3 mm. de diámetro.

65

ES 2 356 541 A1

Una realización particular de la invención es el procedimiento de la invención en el que la atrición de alta energía se desarrolla durante un tiempo superior a 30 minutos en medio acuoso, preferentemente agua destilada.

5 Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que el secado del polvo atricionado se realiza: primero a una temperatura inferior a 70°C y, posteriormente, a una temperatura superior a 100°C, preferentemente en estufa.

10 Una realización particular de la invención es el procedimiento de la invención en el que el secado del polvo atricionado se realiza: primero a 60°C durante 24 horas y, posteriormente, a 120°C durante 2 horas.

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que el conformado de la etapa h) se realiza después de haber tamizado el polvo obtenido en la etapa f).

15 Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que el tamizado de la etapa g) se realiza mediante malla estándar, preferentemente de 63 μm .

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que el conformado de la etapa h) se realiza mediante prensado uniaxial.

20 Otra realización particular de la invención es el procedimiento de la invención en el que el prensado uniaxial se realiza a presiones entre 5 y 30 MPa, preferentemente 15 MPa.

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la etapa de sinterización tiene lugar mediante la técnica de sinterización por descarga de plasma (SPS).

25 Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que el proceso de sinterización por descarga de plasma se realiza a una temperatura entre 1000 y 1600°C, preferentemente 1430°C.

30 Otra realización particular de la invención es el procedimiento de la invención en el que el proceso de sinterización por descarga de plasma se realiza con una velocidad de calentamiento entre 5°C/min. y 130°C/min., preferentemente 50°C/min.

35 El material cerámico, preparado mediante cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente, se emplea para la elaboración de dispositivos ópticos con altos índices de transmitancia, como esferas de relojes, ventanas transparentes para escáneres y cámaras, así como pantallas de dispositivos electrónicos y lámparas de sodio de alta presión.

El material cerámico, preparado mediante cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente, se emplea igualmente para la elaboración de elementos de cerámica técnica estructural.

40 Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

50 Figura 1.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida de un material de alúmina dopada con un 0,05% en peso de CeO_2 (ceria) de acuerdo al método indicado en la presente solicitud y sinterizado a 1430°C por el método de Sinterización por Descarga de Plasma. El tamaño de grano promedio de este material se encuentra próximo a las 0,4 micras.

55 Figura 2.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura de un material de alúmina dopada con un 0,05% en peso de CeO_2 de acuerdo al método indicado en la presente solicitud y sinterizado a 1430°C por Sinterización por el método de Descarga de Plasma. El tamaño de grano promedio de este material se encuentra próximo a las 0,4 micras.

60 Figura 3.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida de un material de alúmina no dopada sinterizado a 1250°C por el método Sinterización Descarga de Plasma. El tamaño de grano promedio de este material se encuentra próximo a las 2 micras.

65 Figura 4.- Transmitancia real (T) en función de la longitud de onda (λ) de una muestra de alúmina dopada con un 0,05% en peso de CeO_2 de acuerdo al método indicado en la presente solicitud y sinterizado a 1430°C por el método de Sinterización por Descarga de Plasma.

ES 2 356 541 A1

Realización preferente de la invención

Material de alúmina policristalina dopada con ceria mediante acetato de cerio (III) como precursor

5 Las materias primas de partida son:

- Polvo oxídico: Alúmina Taimei (α -alúmina, TM-DAR, con tamaño medio de partícula de 158 nm. y pureza superior al 99%)
- acetato de cerio (III) (pureza > 97%) como precursor del dopante ceria.
- Agua desionizada

15 Se prepara una dispersión al 22% en peso de α -alúmina en agua destilada. Dicha dispersión se desaglomera en un agitador de alta energía (Silverson) durante 20-25 minutos. Una vez desaglomerada, la dispersión se continúa agitando mediante el empleo de un agitador magnético.

Paralelamente se prepara una dilución al 3% en peso del precursor en agua destilada.

20 Se añade gota a gota (manteniendo la agitación) la disolución del precursor a la dispersión de alúmina.

La alúmina dopada se mantiene bajo agitación-calefacción a 100-125°C hasta la obtención de una pasta viscosa que no decanta, denominada barbotina.

25 La barbotina se seca en estufa a 60°C durante 24 h y luego a 120°C durante dos horas mínimo.

El polvo obtenido se moltura en mortero de alúmina y se tamiza (luz de malla del tamiz: 250 μ m).

30 Posteriormente se calcina en aire a 800°C, con una velocidad de calentamiento de 300°C/h y una estancia a la temperatura máxima de 2 h.

El polvo calcinado se atricciona en agua destilada durante 30 min. con bolas de alúmina ($\%_{\text{sol}}=41,2$).

35 El polvo atriccionado se seca en estufa (24 h a 60°C y 2 h min. a 120°C), se moltura y se tamiza (luz de malla del tamiz: 63 μ m).

40 Se realiza el conformado del cuerpo en verde mediante prensado uniaxial. El polvo (secado previamente a 120°C durante 12 h y transportado en desecador, ya que es muy higroscópico) se somete a 15 MPa en una prensa hidráulica. La preforma obtenida en este caso fue un cilindro de 20 mm de diámetro y altura variable en función de la cantidad de material empleada.

La sinterización del producto así obtenido fue realizada mediante la técnica de Spark Plasma Sintering. Las condiciones empleadas en el ciclo fueron las siguientes:

- Atmósfera de vacío (10^{-1} mbars).
- Velocidad de calentamiento 50°C/min.
- Temperatura máxima: 1430°C
- Presión aplicada: 80 MPa (aplicados a 600°C a una velocidad de 4 MPa s⁻¹).
- Estancia a máxima temperatura: 2 min.
- Enfriamiento libre.

El material resultante fue sometido a un test de dureza mediante un microdurómetro Buehler Micromet 5103, resultando ser de 19 GPa.

60 El tamaño de grano de la α -alúmina dopada es de 0,42 micras (figura 1 y 2), Lo que resulta un tamaño aproximadamente 5 veces inferior al obtenido para la misma alúmina sin dopar (figura 3). La transmitancia en el rango infrarrojo fue medida mediante un espectrómetro Nicolet 8700 FT-IR, obteniéndose un valor de 80% en el rango del infrarrojo (figura 4).

65 La densidad del material es de 3,97 g/cm³, lo cual es un valor superior al 99% de la densidad teórica de la alúmina.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

- a.- Preparar una suspensión de polvo de α -alúmina en un disolvente mediante agitación,
- b.- Añadir una disolución de sal de cerio como precursor mediante agitación, formándose una suspensión,
- 10 c.- Secar la suspensión resultante del paso b) para eliminar el disolvente, obteniéndose un polvo,
- d.- Calcinar el polvo obtenido en c),
- 15 e.- Moler el polvo calcinado obtenido en d),
- f.- Secar el polvo molido obtenido en e),
- g.- Tamizar el polvo seco obtenido en f),
- 20 h.- Conformar el producto obtenido en el paso g),
- i.- Sinterización del producto obtenido en h).

25 2. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque el disolvente en el que se prepara la suspensión de α -alúmina es un líquido inorgánico.

30 3. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 2 **caracterizado** porque el disolvente es agua.

35 4. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque la suspensión de polvo de α -alúmina dopada en agua tiene un contenido en sólidos en el intervalo del 10-70% en peso.

40 5. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 4 **caracterizado** porque la suspensión de polvo de α -alúmina dopada en agua tiene un contenido en sólidos en el intervalo del 20-70% en peso.

45 6. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 4 **caracterizado** porque incluye una etapa de desaglomeración mediante agitador de alta energía de la solución de α -alúmina obtenida en la etapa a).

50 7. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque el precursor es una sal inorgánica de cerio (III).

55 8. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque el precursor es un acetato de cerio (III).

60 9. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque el porcentaje de precursor esta en el intervalo 0.01-10 vol%.

65 10. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque el secado de la etapa c) se realiza en dos etapas: primero a una temperatura inferior a 70°C y, posteriormente, a una temperatura superior a 100°C en estufa.

70 11. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque la calcinación de la etapa d) se realiza a una temperatura comprendida entre 400 y 950°C durante al menos 15 minutos.

75 12. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque la calcinación de la etapa d) se realiza tras tamizado del sólido obtenido en la etapa c).

80 13. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque la molienda de la etapa e) se realiza mediante molino de atrición.

ES 2 356 541 A1

14. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 13 **caracterizado** porque la molienda con molino de atrición se desarrolla durante un tiempo superior a 30 minutos en medio acuoso.
- 5 15. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 13 **caracterizado** porque el secado del polvo atricionado se realiza en dos pasos: primero a una temperatura inferior a 70°C y posteriormente a una temperatura superior a 100°C.
- 10 16. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 15 **caracterizado** porque el secado del polvo atricionado se realiza primero a 60°C durante 24 horas y posteriormente a 120°C durante 2 horas.
- 15 17. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque el tamizado de la etapa g) se realiza mediante malla estándar.
18. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 1 **caracterizado** porque el conformado de la etapa h) se realiza mediante prensado uniaxial.
- 20 19. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según reivindicación 18 **caracterizado** porque el prensado uniaxial se realiza a presiones entre 5 y 30 MPa.
- 25 20. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la etapa de sinterización tiene lugar mediante la técnica de sinterización por descarga de plasma (SPS).
- 30 21. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según la reivindicación 20 **caracterizado** porque el proceso de sinterización por descarga de plasma se realiza a una temperatura entre 1000 y 1600°C.
- 35 22. Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de α -alúmina policristalina dopada con ceria según la reivindicación 20 **caracterizado** porque el proceso de sinterización por descarga de plasma se realiza con una velocidad de calentamiento entre 5°C/min. y 130°C/min.
23. Material obtenible por medio del procedimiento tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizado** porque es α -alúmina policristalina dopada con ceria y presenta una densidad superior al 98%, una transmitancia superior al 70% en el rango infrarrojo.
- 40 24. Material de α -alúmina policristalina dopada con ceria de acuerdo con la reivindicación 23 **caracterizado** por poseer una dureza superior a 19 GPa.
- 45 25. Material de α -alúmina policristalina dopada con ceria de acuerdo con la reivindicación 23 **caracterizado** por poseer un porcentaje de ceria comprendido entre 5ppms y 5% en peso.
26. Material de α -alúmina policristalina dopada con ceria según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25 **caracterizado** porque presenta un tamaño de grano inferior a 1 micra.
- 50 27. Uso del material según se describe en cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26 para la elaboración de dispositivos ópticos con altos índices de transmitancia, como esferas de relojes, ventanas transparentes para escáneres y cámaras, así como pantallas de dispositivos electrónicos y lámparas de sodio de alta presión.
- 55 28. Uso del material de acuerdo con la reivindicación 27, **caracterizado** porque los dispositivos ópticos se seleccionan entre esferas de relojes, ventanas transparentes para escáneres y cámaras, pantallas de dispositivos electrónicos y lámparas de sodio de alta presión.
- 60 29. Uso del material según se describe en cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26 en la elaboración de elementos de cerámica técnica estructural.
- 65

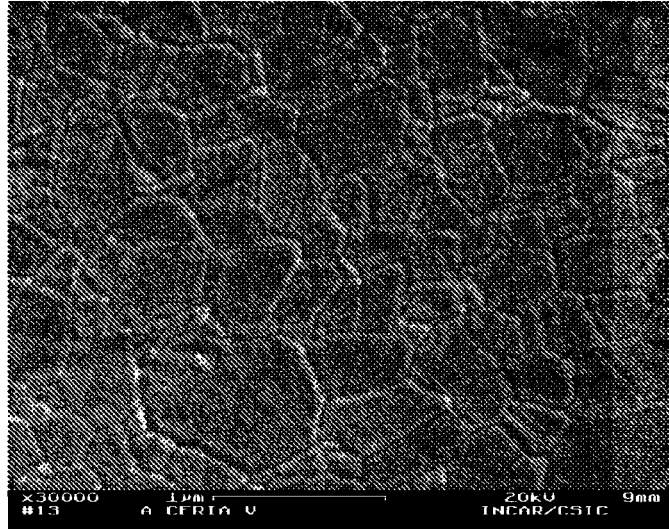


FIG. 1

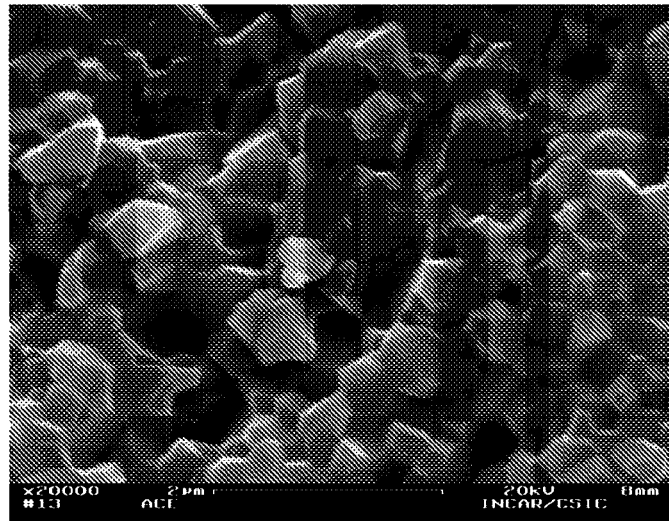


FIG. 2

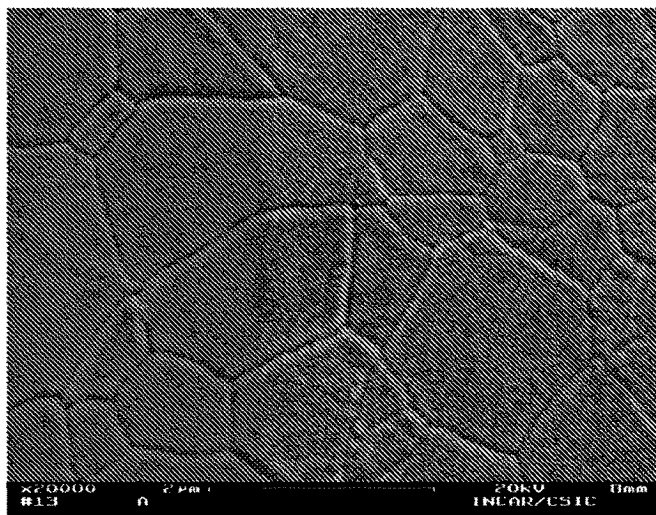


FIG. 3

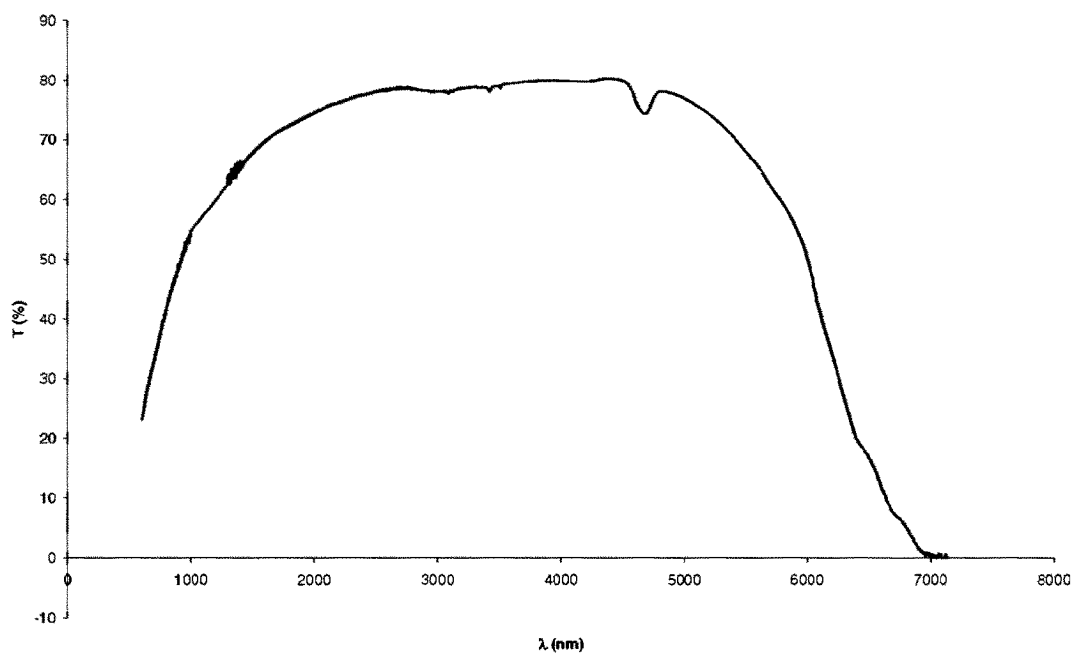


FIG. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930732

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.09.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B35/115** (01.01.2006)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	KHALIL, K.M.S., Synthesis and characterization of mesoporous ceria/alumina nanocomposite materials via mixing of the corresponding ceria and alumina gel precursors, Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 307, págs.172-180, apartados "Introduction" y "Experimental".	1-29
A	KUMAR, A.S., et al., Development of yttria and ceria toughened alumina composite for cutting tool application, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2007, Vol. 25, págs. 214-219, apartados "Introduction" y "Experimental procedure".	1-29
A	PALMERO, P. et al., Alumina-based nanocomposites obtained by doping with inorganic salt solutions: Application to immiscible and reactive systems, Journal of the European Ceramic Society, 2009, Vol. 29, págs. 59-66, apartados "Introduction" y "Experimental".	1-29
A	QIUHONG, Y., et al., Effect of La ₂ O ₃ on microstructure and transmittance of transparent alumina ceramics, Journal of Rare Earths, 2006, Vol. 24, págs. 72-75, introducción.	1-29

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
01.02.2011

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.02.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-29	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-29	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	KHALIL, K.M.S., Synthesis and characterization of mesoporous ceria/alumina nanocomposite materials via mixing of the corresponding ceria and alumina gel precursors, Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 307, págs.172-180.	
D02	KUMAR, A.S., et al., Development of yttria and ceria toughened alumina composite for cutting tool application, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2007, Vol. 25, págs. 214-219.	
D03	PALMERO, P. et al., Alumina-based nanocomposites obtained by doping with inorganic salt solutions: Application to immiscible and reactive systems, Journal of the European Ceramic Society, 2009, Vol. 29, págs. 59-66.	
D04	QIUHONG, Y., et al., Effect of La ₂ O ₃ on microstructure and transmittance of transparent alumina ceramics, Journal of Rare Earths, 2006, Vol. 24, págs. 72-75.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de gamma-alúmina mesoporosa dopada con ceria para aplicaciones como catalizador.

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de gamma-alúmina dopada con ceria y con itria para aplicaciones como herramienta de corte.

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de alfa-alúmina dopada con zirconia y alúmina dopada con itria.

El documento D04 divulga un procedimiento de obtención de alfa-alúmina policristalina transparente codopada con óxido de magnesio y óxido de lantano.

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de alúmina policristalina dopada con ceria. Tampoco existe en estos documentos información que lleve al experto en la materia al procedimiento reivindicado. Por lo tanto, a la vista del estado de la técnica, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 29 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).