



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 305 254**

(51) Int. Cl.:

C01F 7/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02737973 .4**

(86) Fecha de presentación : **18.04.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1381567**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2004**

(54) Título: **Procedimiento para la fabricación de hidrotalcitas.**

(30) Prioridad: **19.04.2001 DE 101 19 233**

(73) Titular/es: **SÜD-CHEMIE AG.**
Lenbachplatz 6
80333 München, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

(72) Inventor/es: **Eisgruber, Max;**
Ladebeck, Jürgen;
Koy, Jürgen;
Schiessling, Hubert;
Buckl, Wolfgang y
Ebert, Herrmann

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 305 254 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 fabricación de hidrotalcitas.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de hidrotalcitas a partir de compuestos de metales di- y trivalentes.

La hidrotalcita de origen natural se deriva del mineral brucita y responde a la siguiente fórmula ideal:



15 En la hidrotalcita están reemplazados algunos iones de magnesio por iones de aluminio, con lo que la capa individual adquiere una carga positiva. Esto se equilibra con aniones de carbonato que se encuentran junto con agua de cristalización en las capas intermedias.

En las hidrotalcitas sintéticas puede estar reemplazado el magnesio completa o parcialmente por cinc, calcio, hierro (II), cobalto, cobre, cadmio, níquel y/o manganeso y el aluminio completa o parcialmente por hierro (III), boro, manganeso, bismuto y/o cerio.

20 En la bibliografía se encuentran principalmente tres formas distintas de síntesis para hidrotalcitas.

El procedimiento más antiguo es la co-precipitación de soluciones de metales di- y trivalentes en presencia de un anión. A este respecto el valor del pH se mantiene constante o al inicio se desplaza del intervalo de fuertemente 25 ácido o fuertemente alcalino hasta valores neutros a débilmente básicos. Finaliza con un tratamiento hidrotérmico. Este procedimiento funciona en prácticamente todas las hidrotalcitas sintetizables. Se encuentra un resumen de tales síntesis por co-precipitación, por ejemplo, en "Catalysis Today" 11(2), (1991), páginas 173 a 301, de forma particular páginas 201 a 212. Estos procedimientos se encuentran limitados en lo que respecta a la aplicación industrial, ya que requieren en parte una calidad determinada de las materias primas solubles (costes de materias primas) y 30 un pre-tratamiento de las materias primas (duración de síntesis) y son muy costosos en cuanto a equipos. Además en la reacción se generan como productos secundarios sales solubles, como cloruro de sodio, que se deben eliminar por lavado bien del residuo del pre-producto o bien del producto final, lo que requiere grandes cantidades de agua de lavado y aumenta la carga de sal del agua residual. A las sales solubles más habituales y económicas pertenecen los cloruros de metales. Los cloruros conducen a fuerte corrosión en las partes de la instalación. Las partes 35 de la instalación que entran en contacto con estas materias primas deben protegerse a tal fin. Por lo general se tienen en cuenta accesorios de titanio o recubrimientos. Esto conduce a elevados costes para los accesorios de la instalación.

El procedimiento de sal-óxido describe la reacción de una sal metálica con el óxido o hidróxido del otro metal. 40 El pH se ajusta al final a un valor óptimo con ácidos o lejías. Por lo general este valor se encuentra en intervalo neutro a débilmente básico. Por ejemplo se puede hacer reaccionar MgO con AlCl_3 dando hidrotalcita. Con elección conveniente de las materias primas resulta una ventaja de costes frente a la co-precipitación, ya que los óxidos son 45 por lo general en el procedimiento menos favorables que las sales solubles. También el agua residual contiene menos sales. Una de las desventajas de este procedimiento es el problema de que la fabricación de productos de fase pura se consigue difícilmente.

El tercer procedimiento comprende la reacción de óxidos, hidróxidos o carbonatos de metales di- y trivalentes. En 50 la bibliografía de patentes, como los documentos DE 2061114, US 5.399.329 y US 5.578.286, se encuentran ejemplos de este procedimiento. Además costes de materias primas comparativamente inferiores dan lugar a relativamente menos sales en el agua residual.

V. P. Isupov, L. E. Chupakhina y R. P. Mitrofanova J. Mater. synth. Proc. volumen 8, nº 3/4, 2000, 251 a 253 informaron sobre una síntesis de cuerpos sólidos para la fabricación de hidróxidos de capa doble. A este respecto se activan los reactantes mecánicamente en seco, tratándose una mezcla de hidróxido de magnesio y una sal de aluminio en un activador con una aceleración de 60 g.

V. Figusch y E. Buranova, Proceedings of the First International Conference on Mechanochemistry, páginas 81 a 85 emplean con la fabricación de cerámicas de óxido de magnesio espinela a partir de mezclas finalmente molidas de magnesita y gibsita. En tanto se produzca también hidrotalcita, se muelen suspensiones acuosas de mezclas de 60 $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ (MA) y $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ (3 MA) con aproximadamente 20% en peso de sólidos en un molino Attritor durante 3 horas y luego se secan a 105°C.

El documento EP 0117289 A1 describe un carbonato de aluminio-magnesio básico cristalino de fórmula $\text{Al}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

65 El documento WO 01/12570 describe entre otros la fabricación de un cuerpo conformado resistente a la abrasión, que contiene arcilla aniónica cristalina, mediante mezcla de MgO con gibsita o gel de alúmina amorfo. Se describe una

ES 2 305 254 T3

homogeneización óptima del lodo. A continuación se realiza una calcinación, re-suspensión y curado de los cuerpos de moldeo.

Resumiendo, con el uso hasta ahora de materias primas de precio alto no se puede lograr calidad de producto alta ni constante. A este respecto del estado de la técnica se deben derivar las siguientes desventajas esenciales: elevados costes de las materias primas usadas: las sales solubles se comercializan en forma de soluciones (por ejemplo, solución de $MgCl_2$ o solución de $AlCl_3$) o sólidos. Los productos sólidos de sales solubles son más caros que sus soluciones y no se pueden usar desde el punto de vista económico. Su contenido en metal es bajo debido a la proporción de aniones generalmente elevada (por ejemplo, $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$; contenido en Mg aproximadamente 11%). En tanto se deban usar óxidos o hidróxidos de metales, estos deben ser muy reactivos para una reacción exitosa. Estos conducen de nuevo a elevados precios de materias primas.

El objetivo en el planteamiento de nuevas instalaciones es, entre otros, una gestión favorable con recursos y del ambiente. Con el uso de soluciones de sal los costes de transporte son desproporcionadamente elevados en base al contenido relativamente bajo de sustancia activa. Las proporciones de aniones que no se incorporan al producto van a parar al agua residual.

Según el estado de la técnica se usan lo más posible materias primas activas, de forma particular, cuando se deban usar suspensiones de sólidos. En las materias primas activas la capacidad de almacenamiento está limitada.

Las materias primas activas son de difícil manipulación en una instalación. Por tanto el procesamiento de estas materias primas activas es también problemático ya que en la instalación las reactividades cambian fuertemente con diferentes tiempos de vida útil. Debido a esto aparecen en el producto final (hidrotalcita) fuertes oscilaciones de calidad. Por ejemplo el MgO se une a agua con fuerte desprendimiento de calor. Con tiempos de vida útil demasiado prolongados o cuando aparecen alteraciones en las instalaciones, se produce una suspensión de MgO acuosa y por tanto un riesgo de seguridad. Especialmente el MgO es como materia prima activa difícil de manipular. Las especies activas deberían usarse como suspensiones con bajos contenidos en sólido. En las suspensiones demasiado diluidas aumentan no obstante los costes en la zona de las mezclas de reacción, debido a que se deben tratar volúmenes mayores (tamaño de la caldera, equipos de bombeo, órganos de agitación).

Otra dificultad resulta, por ejemplo, con el uso de aluminio en forma de soluciones de aluminio que se adquieren de forma económica y sencilla. Estas se estabilizan con derivados de azúcares, con los que durante el almacenamiento no se produce recristalización alguna de $Al(OH)_3$. Los azúcares no se incorporan al producto y se eliminan en las aguas residuales. Aquí estas aumenta el valor de CSB con los valores límite permitidos. Las calidades económicas de soluciones de aluminato de sodio presentan contenidos bajos en sustancia activa.

Con uso de poca materia prima reactiva no se consigue fabricar la hidrotalcita con elevada pureza de fase. Se encuentran fases de sustancias de partida, u otras fases, que apuntan a la conversión incompleta de materias primas. La calidad de las hidrotalcitas obtenidas es suficiente para determinadas aplicaciones, por ejemplo, como estabilizador para PVC, frecuentemente no es suficiente.

Ha sido ahora objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para la fabricación de hidrotalcitas que haga posible el uso ventajoso de materiales de partida económicos y ambientalmente inocuos en la fabricación de hidrotalcita, que evite las desventajas anteriores del estado de la técnica y en consecuencia de lugar a hidrotalcitas cualitativamente de gran calidad.

Este objetivo se consigue con el procedimiento según la reivindicación 1. Se dan formas de realización preferidas en las reivindicaciones subordinadas.

De este modo se ha encontrado de forma sorprendente un procedimiento para la fabricación de hidrotalcitas con uso de al menos un compuesto de un metal divalente (componente A) y al menos un compuesto de un metal trivalente (componente B), en el que al menos uno de los componentes precedentes no se usa en forma de una solución, caracterizado porque a) al menos uno de los componentes usados A y B no está como solución antes o durante la mezcla de los componentes, y/o b) la mezcla con los componentes A y B se somete a una molienda intensiva hasta alcanzar un tamaño de partícula medio (D_{50}) de aproximadamente 0,1 a 5 μm , de forma particular de 0,5 a 5 μm , preferiblemente de 1 a 5 μm , siendo el contenido en sólidos de la(s) suspensión(es) usada(s) para la molienda intensiva con los componentes A o B o la suspensión de mezcla con ambos componentes de aproximadamente 30 a 60% en peso, y dado el caso se separa y seca tras un tratamiento de curado o tratamiento hidrotérmico el producto de hidrotalcita obtenido. El tamaño de partícula medio (valor D_{50} , es decir 50% de las partículas presentes tienen un tamaño de partícula inferior al tamaño de partícula dado) tras la molienda intensiva pueden encontrarse según una forma de realización preferida también en aproximadamente 3 μm o inferior, de forma particular aproximadamente 2 μm o inferior.

Preferiblemente el valor de D_{90} (es decir, el 90% de las partículas presentes tienen un tamaño de partícula inferior al tamaño de partícula dado) después de la molienda intensiva se encuentra en 1 a 5 μm , de forma particular de 1,5 a 4 μm , con especial preferencia de 1,5 a 3,5 μm ,

ES 2 305 254 T3

Como hidrotalcita se entiende en la presente un compuesto de hidróxido de capa doble de fórmula aditiva general siguiente:

5



en la que A representa un catión metálico divalente, B un catión metálico trivalente y C un anión mono- o polivalente y w, x, y, z y n tienen los siguientes significados: $0 < z \leq x \leq 4 \leq w \leq \frac{1}{2}y$ y $12 \geq n \geq 0$.

10 Se desprenden de aquí también compuestos de fórmula $A_6 B_2 (OH)_{16} C_z \cdot 4 H_2O$, en la que A se selecciona de: Mg^{2+} , Fe^{2+} y Zn^{2+} ; B se selecciona de: Al^{3+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} ; y C de una lista de aniones que contiene: OH^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{4-}$ y algunos boratos, carboxilatos y polioxometalatos, en donde $\frac{1}{2} \leq z \leq 2$ (en función de la carga del anión sustituido).

15 Formas de realización preferidas de la invención se refieren a los compuestos derivados de la fórmula ideal $[Mg_6 Al_2 (OH)_{16}]CO_3 \cdot n H_2O$ citados al comienzo. En la hidroxítalcita se encuentran reemplazados algunos iones de magnesio por iones de aluminio frente a brúcita, por lo que la capa individual adquiere una carga positiva. Esta se equilibra con aniones de carbonato, que se encuentra junto con el agua de cristalización en las capas intermedias. En hidrotalcitas sintéticas puede estar reemplazado a este respecto el magnesio total o parcialmente con cinc, calcio, hierro (II), cobalto, 20 cobre, cadmio, níquel y/o manganeso y el aluminio total o parcialmente con hierro (III), boro, manganeso, bismuto y/o cerio. El carbonato presente primario en las capas intermedias se puede intercambiar con uno o varios de los aniones previamente presentes, incluyendo aniones de restos orgánicos.

25 Con la presente invención se pueden usar materias primas convencionales inactivas, que se adquieren fácilmente en el mercado de forma económica ventajosa, para la fabricación de hidrotalcitas cualitativamente de alta calidad. Las hidrotalcitas fabricadas de acuerdo con la invención presentan de forma particular una unidad de fases > 90%, de forma particular > 95%, con especial preferencia > 98%, determinada según el procedimiento ASTM C 1365-98. El proceso transcurre más seguro y altera el ambiente (especialmente el agua residual) sólo de forma mínima.

30 Adicionalmente el procedimiento de acuerdo con la invención posibilita la fabricación de hidrotalcitas en forma de polvo, finamente divididas, de forma particular con un tamaño de partícula medio (D_{50}) en el intervalo de 0,1 a 2 μm , de forma particular 0,1 a 1 μm , con especial preferencia de 0,5 a 1 μm .

35 Como materias primas inactivas se designan a este respecto aquellas que son insolubles, es decir, presentan una solubilidad en el medio de reacción usado o disolvente, preferiblemente agua, a 25 grados Celsius y pH de 6 a 7 inferior a 5×10^{-8} , de forma particular inferior a 1×10^{-9} , preferiblemente inferior a 5×10^{-10} . La superficie BET (DIN 66132) de tales materiales se encuentra en general en $30 m^2/g$, preferiblemente en $10 m^2/g$, de forma particular por debajo de aproximadamente $6 m^2/g$. Tales productos son en función de la relación, estables al almacenamiento, 40 fácilmente manipulables y en general económicos como productos activos. Las materias primas inactivas se pueden activar económicamente de forma sorprendente con la molienda intensiva según el procedimiento de acuerdo con la invención y se hacen reaccionar dando una hidrotalcita de alta calidad. Ejemplos de tales materias primas inactivas son los óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales di- y trivalentes, preferiblemente de magnesio y cinc, en donde con el término "carbonatos" se deben entender tanto los carbonatos neutros (por ejemplo, $MgCO_3$) como también los carbonatos básicos (por ejemplo, magnesia alba o los bicarbonatos (por ejemplo, $Mg(HCO_3)_2$). Se prefieren especialmente también los óxidos de cinc y los óxidos de aluminio.

45 Estas materias primas no solubles (inactivas) (componentes A o B, que no se usan como solución) se usan preferiblemente como suspensiones.

50 De acuerdo con la invención se usa al menos una fuente de un metal divalente y al menos una fuente de un metal trivalente. A este respecto se puede usar respectivamente uno o más de un compuesto, pudiendo estar contenidos distintos metales di- o trivalentes.

55 Metales divalentes preferidos son, sin limitarse a estos: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y/o Cu^{2+} .

60 Metales trivalentes preferidos son, sin limitarse a estos: Al^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , B^{3+} y/o cationes trivalentes de metales de tierras raras.

65 Mediante la molienda intensiva se aumenta muy fuertemente la capacidad de reacción de los compuestos usados no como solución de metales di- y trivalentes, de forma particular de las materias primas inactivas citadas anteriormente, como los carbonatos, óxidos y/o hidróxidos insolubles de metales divalentes o de los óxidos e hidróxidos de metales trivalentes y de forma sorprendente son posibles buenas reacciones y calidades de hidrotalcita. A este respecto se ha encontrado de forma sorprendente que para conseguir resultados especialmente buenos de la molienda intensiva se debería llevar esta a cabo de modo que resulte un tamaño de partícula medio (D_{50}) entre aproximadamente 0,1 y 5 μm , de forma particular de 0,4 a 2 μm , con especial preferencia de 0,4 a 1,1 μm . Los valores D_{90} preferidos se encuentran en 1 a 10 μm , de forma particular de 1 a 5 μm , con especial preferencia de 1,5 a 2,5 μm . Debido a

ES 2 305 254 T3

que en general se parte de materias primas inactivas con un tamaño de partícula medio esencialmente mayor que después de la molienda intensiva, se realiza con la molienda intensiva de acuerdo con la invención una clara trituración de las partículas, en general de al menos aproximadamente 30%, no sólo una homogeneización o mezcla de la suspensión.

5 Se admite que las partículas molidas intensivamente presentan una relación superficie/volumen especialmente ventajosa, que favorece la reacción subsiguiente dando hidrotalcita de gran calidad. Finalmente se obtiene con esto una hidrotalcita de gran calidad y de partícula fina, que es adecuada, por ejemplo, para el uso como aditivo para plásticos. Para este uso se prefieren hidrotalcitas con un tamaño de partícula medio (D_{50}) inferior a aproximadamente 10 $1 \mu\text{m}$ y un D_{90} de 2 a 3 μm como máximo.

La molienda intensiva se puede realizar en general con cualquier dispositivo de molienda adecuado en tanto se mantengan los parámetros de acuerdo con la invención. Se prefiere llevar a cabo la molienda intensiva en un molino húmedo, de forma particular en un molino de bolas o molino de paso anular. En la molienda se aplica al sistema 15 una cantidad de energía elevada (de aproximadamente 0,5 a 10 kW/litro, preferiblemente de aproximadamente 1 a 10 kW/litro) con la energía mecánica, y esta cantidad de energía elevada conduce además de la molienda/mezcla también a una reacción química, es decir, a una reacción de partículas sólidas, ya que probablemente se desprenden iones de la superficie activa. En el estadio final de la molienda se puede reducir según una forma de realización preferida la cantidad de energía, por ejemplo de 2 a 5 kW/litro.

20 La molienda intensiva se lleva a cabo preferiblemente a un valor del pH en el intervalo de aproximadamente 7 a 13,5 y a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 20 a 100°C. En la molienda tiene lugar un aumento de la temperatura.

25 Según el procedimiento de acuerdo con la invención se somete al menos uno de los componentes de partida, es decir, un compuesto de metal di- o trivalente y/o la mezcla de los compuestos de metales di- o trivalentes a la molienda intensiva precedente. En tanto con la molienda intensiva prevista en el procedimiento de acuerdo con la invención se activasen ya suficientemente los componentes de partida para la fabricación de hidrotalcita, ya no se requeriría en muchos casos una molienda intensiva adicional en o después de la mezcla de los compuestos de metales di- o trivalentes. En correspondencia puede ser válido que se use, en caso que se use sólo uno de los componentes A y B 30 precedentes como materia prima inactiva, de forma particular como suspensión, mientras que el otro componente se usa en forma de una solución.

Según una forma de realización especialmente preferida se usa como compuesto de metal divalente (componente 35 A) óxido de magnesio inactivo y se somete a la molienda intensiva de acuerdo con la invención. Como compuesto de metal trivalente (componente B) se puede usar entonces hidróxido de aluminio, que se hace reaccionar con adición de sosa cáustica dando aluminato de sodio. No se requiere por tanto una molienda intensiva de la solución de aluminato 40 de sodio. El óxido de magnesio inicialmente inactivo se transforma en la molienda intensiva (molienda húmeda) al menos parcialmente en el hidróxido. Preferiblemente se alimenta en este momento ya el dióxido de carbono como fuente de carbonato. A continuación se realiza la mezcla con el compuesto del metal trivalente, preferiblemente de la 45 solución de aluminato de sodio citada previamente.

En tanto se realice la molienda intensiva según una forma de realización preferida durante o después de la mezcla de los compuestos de metales di- y trivalentes, se puede proseguir de forma ventajosa hasta que se forme una fase de hidrotalcita amorfa o cristalina.

50 Mediante una molienda intensiva de este tipo de la suspensión de mezcla, que se lleva a cabo por ejemplo de 1 a 3 minutos a 7 kW/litro o aproximadamente de 10 a 20 minutos a 5 kW/litro, se forman las nuevas fases, y en concreto en primer lugar una fase hidrotalcita amorfa y sólo en pequeña extensión (por ejemplo, de 3 a 4%) una fase de hidrotalcita cristalina. La fase precursora de hidrotalcita amorfa se encuentra en un tamaño de partícula pequeño. En el aumento de la cantidad de energía incorporada, por ejemplo, con prolongación de la duración de molienda, se aumenta la proporción de la fase de hidrotalcita cristalina.

55 Se ha encontrado que para conseguir buenos resultados en el procedimiento de acuerdo con la invención se debe añadir una fuente de carbonato en exceso. Como exceso se prevé aquí una cantidad de $> 0,5$ mol de CO_2 o carbonato por mol de Al (o bien metales trivalentes usados). Son intervalos preferidos: $> 0,5$ a 3 mol, de forma particular de 0,8 a 2,5 mol, con especial preferencia de 1,0 a 2,0 mol de CO_2 o bien carbonato/mol de Al o metales trivalentes usados). La adición se realiza de acuerdo con la invención antes o durante la mezcla de los compuestos del metal di- y trivalente, pero en cualquier caso antes de un post-tratamiento hidrotérmico de la mezcla de reacción llevado a cabo dado el 60 caso.

65 Se ha encontrado de forma sorprendente que la adición de dióxido de carbono como fuente de carbonato da resultados especialmente ventajosos. De forma alternativa se puede realizar también con el uso de un compuesto que contiene carbonato correspondiente de metal di- o trivalente o mediante adición de sales que contienen carbonato. Sin embargo se prefiere claramente la adición de CO_2 . Con la adición de CO_2 se puede ajustar también el valor del pH de la suspensión de las materias primas o de la suspensión de mezcla en el valor deseado o bien mantenerlo ahí.

ES 2 305 254 T3

En tanto se active según una forma de realización de acuerdo con la invención al menos uno de los componentes A o B mediante molienda intensiva, se realiza esta de acuerdo con la invención poco antes de la reacción adicional en el procedimiento de acuerdo con la invención. Con esto se debe asegurar que la activación conseguida con la molienda intensiva no se pierde antes de la reacción en el procedimiento de acuerdo con la invención por reacciones 5 no deseadas. Por lo general se realiza la molienda intensiva en un máximo de 5 h antes de la reacción adicional según el procedimiento de acuerdo con la invención. A este respecto se estima que las superficies de partícula activas formadas en la molienda intensiva puede jugar un papel.

El contenido en sólido de la(s) suspensión(es) usada(s) o de la suspensión de mezcla con los compuestos de metales 10 di- y trivalentes es de aproximadamente 30 a 60% en peso. Estos límites se han demostrado como prácticos también en lo referente a los dispositivos usados para la molienda intensiva.

Un procedimiento de acuerdo con la invención preferido para la fabricación de hidrotalcitas a partir de compuestos 15 de metales di- y trivalentes se caracteriza porque se somete (a) suspensiones separadas de los carbonatos, óxidos y/o hidróxidos de metales divalentes no solubles y de los óxidos o hidróxidos de los metales tri-valentes, o (b) una suspensión de mezcla de estos componentes, a una molienda intensiva hasta conseguir un tamaño de partícula medio (D_{50}) de aproximadamente 1 a 5 μ , en donde se añade con uso de óxidos o hidróxidos de metales divalentes y trivalentes, antes, durante o después de la molienda intensiva una fuente de carbonato; en el caso (a) las suspensiones separadas 20 se mezclan entre ellas; llevándose a cabo entre tanto en ambos casos la molienda intensiva, hasta que aparece una fase de hidrotalcita amorfa o una fase de hidrotalcita caracterizada por un diagrama de difracción de rayos X preciso; y se separa el producto obtenido, se seca y dado el caso se calcina.

Los componentes A y B se mezclan entre ellos preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 40 a 100°C, 25 de forma particular de aproximadamente 80 a 90°C.

La reacción de la mezcla de los compuestos de metales di- y trivalentes (componentes A y B) se realiza directamente. Por tanto son suficientes por lo general tiempos de reacción del procesamiento adicional térmico o hidrotérmico entre 0 y 48 horas.

Según una forma de realización de acuerdo con la invención se pueden reemplazar los carbonatos, óxidos y/o hidróxidos de metales trivalentes total o parcialmente por sales solubles (por ejemplo, aluminato de sodio).

Como compuestos de metales trivalentes se usan preferiblemente hidróxido de aluminio, formas activas del óxido de aluminio y/o aluminato de sodio. Este último se hidroliza en la suspensión de modo que en el resultado tiene lugar 35 una reacción entre el hidróxido de aluminio formado y el carbonato del metal divalente. El NaOH formado aquí se usa para el ajuste del valor del pH.

Según una forma de realización adicional de acuerdo con la invención se pueden producir carbonatos insolubles 40 de metales divalentes mediante reacción de óxidos y/o hidróxidos correspondientes con carbonatos solubles *in situ*. Preferiblemente se añade al menos una de las suspensiones, de forma particular una suspensión de mezcla de óxidos o hidróxidos de metales di- o trivalentes, bicarbonato de sodio y/o carbonato de sodio como fuente de carbonato. A tal efecto se puede ajustar el valor del pH de la suspensión al valor deseado. Este se encuentra preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 6 a 13,5. Estos carbonatos o bicarbonatos solubles se pueden añadir también con uso 45 de carbonatos insolubles de los metales divalentes.

La fase de hidrotalcita amorfa o la fase de hidrotalcita parcialmente cristalina se pueden someter según una forma 50 de realización del procedimiento de acuerdo con la invención a un post-tratamiento hidrotérmico y/o a un curado térmico, en donde el producto obtenido se separa de la suspensión, se seca y dado el caso se calcina.

El post-tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo por lo general a una temperatura > 100 a 200°C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 a 20 horas, en donde este periodo de tiempo se subdivide en una fase de calentamiento, una fase de parada y una fase de enfriamiento. Las fases individuales dependen del tamaño de la instalación. Mediante el post-tratamiento hidrotérmico se aumenta la proporción de la fase de hidrotalcita cristalina 55 caracterizada por un diagrama de difracción de rayos X preciso, mientras se reduce en correspondencia durante la proporción de fase precursora de hidrotalcita amorfa.

Por lo general se bombea desde las materias primas una suspensión (pasta) con un contenido en sólidos de aproximadamente 30 a 60% en peso con un tiempo de residencia superior por el espacio de molienda del molino usado. Con el uso de un molino de paso anular FRÝMA-MS-32 se llenó, por ejemplo, el espacio de molienda hasta una 60 proporción elevada (de hasta aproximadamente 70%) con cuerpos de molienda (Al_2O_3 , ZrO_2 , esferas de vidrio). La temperatura de la pasta se encuentra entre aproximadamente 20 y 100°C, el valor del pH entre aproximadamente 7 y 14. En el transcurso del proceso de molienda aumenta la viscosidad de la pasta. Con tiempo de residencia creciente en el espacio de molienda (= número creciente en pasos o velocidad de bomba baja) se muelen las partículas finalmente. En una forma de realización preferida se consigue en general un tamaño de partícula de aproximadamente 0,5 a 1 μ m 65 (valor de D_{50} , es decir 50% de las partículas presentes tienen un tamaño de partícula menor que el tamaño de partícula dado).

ES 2 305 254 T3

- En tanto se realice una molienda intensiva de la suspensión de mezcla que contiene los componentes A y B, la energía incorporada conduce directamente a la formación de una fase mixta de hidrotalcita amorfa según rayos X y una fase cristalina. Esta última da lugar a los gérmenes de cristalización en el procesamiento adicional opcional mediante un post-tratamiento hidrotérmico. Esta etapa de procedimiento discurre claramente mejor en comparación con una síntesis de hidrotalcita hidrotérmica conocida (mayor cristalinidad, mayor rendimiento, menor tiempo de síntesis y mejor calidad). Mediante el proceso de molienda intensivo previo se puede optimizar, como se cita previamente, el procedimiento completo en lo referente a una mayor flexibilidad en la elección de las materias primas (materias primas más económicas) y tiempos de síntesis más cortos.
- 10 Los estudios del espectro de difracción de rayos X mostraron que la proporción de hidrotalcita cristalina en la pasta aumentaba con tiempo de residencia creciente en el espacio de molienda. Si se bombea la pasta en circulación por el espacio de molienda se puede fabricar mediante la molienda de forma directa hidrotalcita cristalina, sin que se requiera un post-tratamiento hidrotérmico. El proceso de molienda discurre especialmente favorable con uso de carbonato o bicarbonatos básicos de metales divalentes y de hidróxido de aluminio.
- 15 En lugar del post-tratamiento hidrotérmico o adicionalmente a este se puede llevar a cabo un tratamiento de curado en el intervalo de temperatura de aproximadamente 90 a 135°C durante un periodo de tiempo de 0,1 a 10 horas.
- 20 Se aclaran con mayor detalle en las figuras adjuntas dos formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención:
- Figura 1 un esquema de procedimiento de una primera forma de realización de la invención, y
- Figura 2 un esquema de procedimiento de una segunda forma de realización de la invención.
- 25 Según la figura 1 se produce una pasta en primer lugar a partir de materias primas (óxidos, hidróxidos, carbonatos de metales) así como a partir de soda o bicarbonato y agua a un valor del pH de 7 a 14, que se procesa a aproximadamente 20 a 100°C en un molino de paso anular (FRYMA MS32). Según el grado de molienda se obtiene bien sobre todo una fase de hidrotalcita amorfa con una baja proporción en fase de hidrotalcita cristalina (rama izquierda del esquema de procedimiento) o sobre todo la fase de hidrotalcita cristalina con una proporción más baja en fase de hidrotalcita amorfa (rama derecha del esquema de procedimiento). En la rama derecha no se lleva a cabo post-tratamiento hidrotérmico alguno, y el producto se aísla inmediatamente, se seca y se calcina.
- 30 La fase de hidrotalcita amorfa se somete en la rama izquierda a un post-tratamiento hidrotérmico, en donde tiene lugar la baja proporción de fase de hidrotalcita cristalina da los gérmenes de cristalización. El post-tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo en general a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 100 a 200°C y tiempos de reacción de aproximadamente 1 a 20 horas. El producto obtenido se filtra, se seca y dado el caso se calcina.
- 35 Según la figura 2 se fabrica en primera lugar a partir de hidróxido de aluminio y sosa cáustica a temperatura elevada (aprox. 100°C) una solución de aluminato de sodio. En un recipiente aparte se suspenden en agua fría (máximo 20°C) óxido de magnesio. A continuación se realiza la molienda intensiva de acuerdo con la invención como molienda húmeda. A este respecto se realiza también una reacción al menos parcial dando hidróxido de magnesio. A continuación se realiza la adición de dióxido de carbono, con lo que por una parte se reduce el valor del pH y se puede ajustar al intervalo deseado entre pH 9 y pH 11. Al mismo tiempo se prepara mediante el exceso en dióxido de carbono el carbonato requerido para las capas intermedias de hidrotalcita.
- 40 Despues de la mezcla de la solución de aluminato de sodio con la suspensión de MgO tratada descrita previamente en una suspensión y su reacción durante aproximadamente 1 hora, puede seguir un tratamiento hidrotérmico convencional, para conseguir el tamaño de cristalita de la hidrotalcita deseado. Finalmente se realiza una filtración, luego secado y dado el caso una desaglomeración.
- 45 Las hidrotalcitas que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar de forma particular bien (a) como catalizadores o soportes de catalizador o bien (b) como cargas y co-estabilizadores para polímeros.
- 50 Para el primer uso (a) son adecuadas de forma particular las hidrotalcitas notablemente amorfas, que se caracterizan por gran superficie (aproximadamente de 60 a 80 m²/g), determinada según BET (DIN 66132), una notable finura de partícula así como buenas propiedades de deformación. Sin embargo para este uso son adecuados también los productos obtenidos en el post-tratamiento hidrotérmico, si se desean catalizadores o soportes de catalizador con superficies inferiores y mayor nivel de cristalita.
- 55 Estos catalizadores se pueden usar para todas las reacciones en las que se usen catalizadores de hidrotalcita. Son ejemplos la síntesis de glicoléteres a partir de óxidos de olefina (documento US-A-5.110.992) y la epoxidación de olefinas (documento US-A-5.260.495). Se dan otras reacciones en Chem. Commun., 1998, páginas 295 a 296.

ES 2 305 254 T3

Para otras reacciones las hidrotalcitas de acuerdo con la invención se pueden revestir con componentes de activación, como níquel y metales preciosos. En esta forma son adecuados los catalizadores para hidrogenación, deshidrogenación, alquilaciones y similares.

5 Las hidrotalcitas cristalinas que se obtienen de acuerdo con la invención son especialmente adecuadas para el uso como cargas ya que se pueden preparar completamente blancas, con lo que se consigue producir materiales compuestos poliméricos completamente blancos o transparentes. Adicionalmente se mostró de forma sorprendente una procesabilidad sobresaliente de las hidrotalcitas que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención en plásticos. Pero para este fin se puede usar también según requerimientos de cada caso la fase precursora de 10 hidrotalcita amorfa.

Como fase polimérica para las cargas nanocompuestas que se pueden usar de acuerdo con la invención se tienen en cuenta casi todas las materias poliméricas de utilidad industrial.

15 La fabricación de los materiales compuestos de la matriz polimérica y las cargas compuestas de tamaño nanométrico dispersadas se realiza según un procedimiento conocido. En general estos procedimientos comprenden las siguientes etapas.

- 20 a) incorporación de la hidrotalcita en un monómero, oligómero o polímero, en la que preferiblemente se usan equipos de mezcla y dispersión de gran esfuerzo de cizalla;
- b) realización dado el caso de una policondensación, polimerización o una reticulación térmica o química de monómeros u oligómeros; y
- 25 c) procesamiento adicional del material compuesto obtenido mediante vertido, extrusión y/o moldeo por inyección.

Polímeros adecuados son, por ejemplo, poliolefinas, polihidrocarburos halogenados (por ejemplo, PVC), epóxidos, 30 poliésteres, acrilatos, metacrilatos, poliuretano, poliureas, poliamidas, policarbonatos y caucho.

30 Como equipos de dispersión de gran esfuerzo de cizalla se tienen en cuenta agitadores de esfuerzo de alta velocidad, molinos de coloides, amasadoras, extrusores y otros equipos de dispersión. La dispersión puede realizarse a temperatura ambiente o a temperatura elevada.

35 Las hidrotalcitas de acuerdo con la invención son adecuadas también como co-estabilizadores para polímeros, de forma particular para materiales de polihidrocarburos halogenados y olefinas. En el primer caso captan el HCl que se genera en la descomposición. En el último caso reducen las coloraciones que resultan de la descomposición de cadenas, que está condicionada por restos de catalizadores usados en la fabricación de poliolefinas.

40 La invención se aclara con los siguientes ejemplos.

Mezcla de reacción

45 La molienda intensiva se llevó a cabo con ayuda de un molino de paso anular FRYMA (grado de llenado de bolas 70%, ajuste de las bombas 2 a 4 litros de suspensión/minuto con una carga energética de aproximadamente 7 kW/litro).

50 Se llevaron a cabo en primer lugar ensayos previos con las materias primas ($MgCO_3$, MgO , $Al(OH)_3$, $ZnCO_3$ básico, ZnO) para estudiar su comportamiento en el molino y para ajustar correctamente las pastas para los propios ensayos (contenido en sólidos). En los ensayos previos se midió después de 3 pasadas (en total 9 minutos) por el molino para el polvo seco un tamaño de partícula medio de 1 y 3 μm (= valor D_{50}). Se comprobó adicionalmente que la viscosidad de la pasta aumentaba fuertemente; se debió diluir parcialmente la pasta con H_2O .

55 Ejemplo 1

Molienda intensiva de la suspensión de mezcla con los compuestos de metales di- y trivalentes

60 Después de los estudios del comportamiento de las materias primas se llevaron a cabo cinco ensayos en el molino de paso anular (grado de llenado de bolas 70%, ajuste de las bombas 2 a 7 litros de suspensión/minuto, cantidad de pasadas: 5, toma de muestras tras la primera, tercera y quinta pasadas para la determinación del tamaño de partícula).

65 Los parámetros de los ensayos se resumen en la tabla I.

Tabla I
Parámetros de los ensayos en la fabricación de hidrotalcita

Nº de ensayo	Materias primas	Cantidad [kg]	Pasta	Cantidad de	pH tras						
					pH	T (º C)	Paso	1 ^a pasad a	2 ^a pasada	3 ^a pasada	4 ^a pasada
1	MgO	3,165	13,1	RT	3		13,4	13,4	12,8 (60º C)		
	Al(OH) ₃	2,925									
	Soda	3,06									
	H ₂ O	10									
	H ₂ O adicional (tras 1 ^a pasada)	4									
2	MgCO ₃ básico, Al(OH) ₃ , H ₂ O	7,318, 2,925, 30, 1, 0,65, 0,85	10	RT	5		9	9,8	10	9,4	9,4
	Sol.soda. (17%)										pH tras 1 ^a pasada ajustado a 10
	Sol.soda. (17%)										pH tras 1 ^a pasada ajustado a 10
	Sol.soda. (17%)										pH tras 1 ^a pasada ajustado a 10
	MgCO ₃ , ZnCO ₃ ,	5,464, 2,242,	9,8	RT	5		8,6	9,6	9,4	9,3	9,3
3											

		pH tras 1 ^a pasada ajustado a 10, luego no se ajustó el pH					
	Al(OH) ₃ , H ₂ O, H ₂ O adicional, Sol.soda. (17%)	2,925, 29, 2, 1	13,3	RT	5	13,1	Se mantuvo con soda el pH en 13,1
4	MgO, ZnO, Al(OH) ₃ , soda, H ₂ O adicional, H ₂ O	2,363, 1,546, 2,925, 3,06, 10, 4					
5	MgCO ₃ básico, Al(OH) ₃ , H ₂ O	7,318, 2,925, 30	8,8	56 a partir de 3 ^a pasada 70	5		8,2

RT = temperatura ambiente (20° C)

ES 2 305 254 T3

Se determinaron como sigue las distribuciones de tamaños de partícula:

Se usó un analizador de tamaños de partícula de difracción láser de la compañía Malvern (Mastersizer), con cuya ayuda se puede determinar la distribución de tamaños de partícula en el intervalo de 0,05 a 900 μm . El equipo opera 5 según el principio de difracción de luz en partículas pequeñas.

Para la preparación de muestras se adicionó a una muestra de aproximadamente 50 mg en un vaso de precipitados de vidrio de 20 ml aproximadamente 10 ml de etanol y se trató durante 5 minutos con ultrasonidos. Se transfirió la suspensión a una unidad de dispersión del equipo y se añadió etanol hasta que se ajustó la concentración correcta de 10 la muestra en el equipo de medida. Al final de la medida se guardaron tanto los resultados y se expresaron.

Los resultados del ensayo (tamaños de partícula D50 y D90 antes del post-tratamiento hidrotérmico) se resumen en la tabla II.

15

TABLA II

Nº de ensayo	Distribución de tamaños de partícula	
	D50 [μ]	D90 [μ]
2	0,39	1,34
4	0,25	3,28
5	0,4	1,82

30 Ejemplo 2

Molienda intensiva de la materia prima inactiva MgO

Se dispusieron 2 litros de agua fría (20°C) en un recipiente de uso. A este respecto se dispersaron 1667 g de MgO 35 con ayuda de un agitador Pendraulik.

Se usó agua fría para evitar una reacción inmediata que diese Mg(OH)₂. La superficie BET del MgO usado se encontraba en 3 m²/g; el producto de solubilidad en agua a 25°C (pH 7) es de < 1x10⁻¹⁰.

40 La suspensión de óxido de magnesio así obtenida se procesó con un molino de bolas con agitador (molino de bolas; tipo: Drais PM-1 RL-V) en las siguientes condiciones: 1^a pasada; caudal: 125 g/minuto; grado de llenado del espacio de molienda: 70% con bolas de Al₂O₃ (diámetro de 1 a 1,5 mm); lavado subsiguiente con 1 litro de agua de lavado; potencia del molino: 0,8 kW; potencia suministrada: 2,7 kW/litro.

45 Despues de la molienda intensiva el tamaño de partícula medio se encontraba en aproximadamente 0,7 μm (D₅₀). En el calentamiento de la suspensión ya tiene lugar al menos parcialmente una reacción que da Mg(OH)₂. El contenido en sólidos de la suspensión se encuentra en aproximadamente 30%.

50 Se diluyeron 276 g de la suspensión de MgO molido (contenido en Mg 17,6%) en 2 litros de agua VE.

Se introdujeron menos de 58,8 g de CO₂. El hidróxido de magnesio reacciona a este respecto al menos parcialmente dando carbonato de magnesio. La alimentación se realiza en un total de aproximadamente 2 a 3 horas. El valor del pH baja a este respecto de aproximadamente pH 11 a aproximadamente pH 10.

55 En un recipiente aparte se disuelven 70,9 g de hidróxido de aluminio en 128 g de sosa cáustica (contenido de NaOH 50%) a 100°C con formación de aluminato de sodio.

60 A continuación se mezcla la dispersión de hidroxicarbonato de magnesio formada previamente con la solución de aluminato de sodio. Durante la mezcla se agita intensivamente. En caso necesario se ajusta el valor del pH de la suspensión de mezcla a aproximadamente pH 11; la temperatura de la mezcla de suspensión se encuentra en aproximadamente 80°C.

65 El producto así obtenido se puede filtrar de forma habitual, se lava y se seca, por ejemplo, mediante secado por pulverización. Según los requerimientos en las hidrotalcitas producidas puede ir seguido también de un tratamiento hidrotérmico habitual.

El difractograma de rayos X de este producto muestra una fase de hidrotalcita pura.

2. Post-tratamiento hidrotérmico

Se diluyeron respectivamente 620 g de las pastas del ejemplo 1 con 2 litros de agua. Se usaron sin diluir las suspensiones de mezcla del ejemplo 2 así como los ejemplos comparativos 1 y 2 (véase a continuación). En un autoclave agitado se calentaron luego estas suspensiones de mezcla (pastas) en una etapa en continuo en el intervalo de 2 horas a 180°C, se mantuvo durante 6 horas a 180°C y se enfrió en el intervalo de 10 horas hasta 80°C. Se filtraron los cristales de hidrotalcita obtenidos y se secaron a 140°C.

Los valores correspondientes para los productos según los ensayos 3 y 4 del ejemplo 1 fueron como sigue: se calentó en el intervalo de una hora a 140°C, se mantuvo durante 6 horas a 140°C, se enfrió en el periodo de 10 horas hasta 80°C.

Se determinaron las distribuciones de tamaño de partícula (como se indicó previamente) así como las superficies específicas (según BET; DIN 66131) así como el grado de cristalinidad, expresado como la relación entre fase de hidrotalcita amorfa y cristalina según el procedimiento de difracción de rayos X análogamente a la norma ASTM D 296/85. Se evaluó la altura de pico del producto (h_1) y la anchura a media altura del pico (b_1) (pico 003 en $2\theta = 11,7^\circ$) en comparación con un patrón (h_2 o bien b_2).

$$K = \frac{h_2 \times b_2}{h_1 \times b_1}$$

Se da en la tabla III el grado de cristalinidad así obtenido junto con otras propiedades de los productos obtenidos.

Los estudios de difracción de rayos X mostraron que en todos los ensayos se formaron, en función del tiempo de residencia en el molino de paso anular, hidrotalcita Mg/Al o bien hidrotalcita Mg/Zn/Al. La proporción de hidrotalcitas cristalinas aumentaba con el tiempo de residencia en el molino. La amplitud de reflexión de las reflexiones de hidrotalcita permite la conclusión de que se han formado cristales de hidrotalcita muy pequeños. Después de 5 pasadas por el molino el valor de D_{90} se encuentra entre 1,8 y 3,3 μm . El uso de carbonatos básicos de metales divalentes conduce a mayores proporciones en la fase de hidrotalcita cristalina en la mezcla de producto. Con uso de óxidos se debió reajustar cada vez más el valor del pH de la pasta.

Ejemplo comparativo 1

Se disolvieron en un autoclave en 2,1 litros de agua 84,8 g de soda libre de agua. Se cerró el autoclave y se introdujeron 23,7 g de dióxido de carbono.

Se preparó una solución de 406,6 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ y 121,2 g de AlCl_3 en 1 litro de agua. Se bombeó esta solución a continuación al autoclave tras la dosificación de dióxido de carbono en el intervalo de 2 horas.

Se separó por filtración la suspensión y se lavó en ausencia de cloruros. A continuación se suspendió el residuo que quedaba en 3 litros de agua, se incorporaron en primer lugar 84,8 g de soda libre de agua y 23,7 g de dióxido de carbono. Se sometió luego esta suspensión al tratamiento hidrotérmico como se describió previamente en el punto 2.

45

Ejemplo comparativo 2

Se llevó a cabo la síntesis de hidrotalcita incluyendo el post-tratamiento hidrotérmico en correspondencia con el ejemplo 2, con la excepción de que no se llevó a cabo molienda intensiva alguna. Se usó adicionalmente un MgO correspondiente al ejemplo 2, sin embargo con un tamaño de partícula medio de aproximadamente 0,7 μm .

Ejemplo 3

55

Uso de hidrotalcita fabricada como aditivo para plástico

En un mezclador de alta velocidad (compañía Henschel) se pesaron los siguientes componentes y se mezclaron intensivamente hasta una temperatura de 120°C:

60

Solvin 271 PC	2 kg
DIDP (estab.)	1 kg
Esterato de cinc	0,1 kg
Esterato de calcio	0,2 kg

Esta mezcla seca se usa después de 24 horas de tiempo de agitación para los ensayos adicionales.

ES 2 305 254 T3

Se procesan 110 g de la mezcla seca y 0,73 g de la hidrotalcita a 180°C durante 5 minutos en una calandria de rodillos dando una hoja homogenizada. Los rodillos anteriores son accionados a 15 revoluciones/minuto, los posteriores a 11 revoluciones/minuto. La distancia entre los rodillos se ajusta a 0,4 mm.

- 5 De la hoja homogeneizada así obtenida se recortan 50 mg y se añade a un tubo de vidrio. Se posiciona en la parte superior del tubo un papel tornasol, se detectan con él las primeras trazas de HCl que se desprenden del PVC. El tubo de vidrio se conserva a 200°C en un bloque térmico. Se determina el tiempo hasta la primera presencia de trazas de HCl, que se puede reconocer en la coloración roja del papel indicador. El valor se designa como valor VDE.

10

TABLA III

15	Ensayo nº	Distribución de partícula		BET [m ² /g]	Grado de cristalinidad	VDE [min]
		D ₅₀	D ₉₀			
20	1 (ejemplo 1)	0,8	2,1	17	100% = patrón 1	31
25	2 (ejemplo 1)	0,9	3,6	15	95% (pat. 1)	28
30	3 (ejemplo 1)	1,1	5,2	12	80% (pat. 2)	18
35	4 (ejemplo 1)	1,0	3,9	14	100% = patrón 2	35
	5 (ejemplo 1)	0,8	4,2	16	90% (pat. 1)	30
	Ejemplo 2	0,65	1,2	16	102% (pat. 1)	32
	Comparación 1	0,82	1,4	14	95% (pat. 1)	30
	Comparación 2	1,5	4,9	17	70% (pat. 1)	16

- 40 Los resultados anteriores muestran claramente que se pueden fabricar según el procedimiento de acuerdo con la invención hidrotalcitas especialmente ventajosas, que de por sí son superiores a los productos fabricados según el procedimiento de la co-precipitación en los valores de VDE.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de hidrotalcitas, con uso de al menos un compuesto de un metal divalente (componente A) y al menos un compuesto de un metal trivalente (componente B), en el que al menos uno de los componentes anteriores no se usa en forma de una solución, **caracterizado** porque se somete
- 5 a) al menos uno de los componentes A y/o B no usados como solución poco antes o durante la mezcla de los componentes, y/o
- 10 b) la mezcla con los componentes A y B,
- 15 a una molienda intensiva hasta que se alcance un tamaño de partícula medio (D_{50}) de aproximadamente 0,1 a 5 μm , siendo el contenido en sólidos de la(s) suspensión(es) usada(s) para la molienda intensiva con los componentes A o B o bien de la suspensión de mezcla con ambos componentes de aproximadamente 30 a 60% en peso y se separa dado el caso el producto hidrotalcita obtenido después de un tratamiento de curado o tratamiento hidrotérmico, se seca y dado el caso se calcina.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la molienda intensiva se lleva a cabo hasta que se consigue un tamaño de partícula medio (D_{50}) en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 5 μm , de forma particular de 1 a 5 μm .
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la molienda intensiva se lleva a cabo hasta conseguir un tamaño de partícula medio (D_{50}) de aproximadamente 3 μm o inferior, de forma particular de aproximadamente 2 μm o inferior.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la molienda intensiva se lleva a cabo hasta que se consigue un tamaño de partícula medio (D_{90}) de aproximadamente 1 a 5 μm , de forma particular de 1,5 a 4 μm , con especial preferencia de 1,5 a 3,5 μm .
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se fabrica una hidrotalcita de partícula fina, en forma de polvo, preferiblemente con un tamaño de partícula medio (D_{50}) en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 2 μm , de forma particular de 0,1 a 1 μm , con especial preferencia de 0,5 a 1 μm .
- 40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque las hidrotalcitas fabricadas presentan una pureza de fase > 90%, de forma particular > 95%, con especial preferencia > 98%.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos uno de los componentes A o B presentan un producto de solubilidad en el medio de reacción o disolvente usado, preferiblemente agua, a 25 grados Celsius y pH 7, inferior a 5×10^{-8} , de forma particular inferior a 1×10^{-9} , preferiblemente inferior a 5×10^{-10} , y se usa en forma de una suspensión o echada.
- 45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el compuesto de un metal divalente se selecciona de los carbonatos, hidroxcarbonatos, óxidos y/o hidróxidos.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el compuesto de un metal trivalente se selecciona de óxidos y/o hidróxidos.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque antes, durante o después de la mezcla de los compuestos de metales divalentes y trivalentes (componentes A y B) se añade al menos una fuente de carbonato, de forma particular dióxido de carbono.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque antes o durante la mezcla o reacción de los compuestos de metales divalentes y trivalentes (componentes A y B) se añade al menos una fuente de carbonato, de forma particular dióxido de carbono, en una cantidad de al menos 0,5 mol de CO_2 o carbonato por mol de Al (o metales trivalentes usados), preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 3 mol, de forma particular de 0,8 a 2,5 mol, con especial preferencia de 1,0 a 2,0 mol de CO_2 o carbonato/mol de Al (o metales trivalentes usados).
- 60 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el componente A contiene como metal divalente Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y/o Cu^{2+} .
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el componente B contiene como metal trivalente Al^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , B^{3+} y/o cationes trivalentes de metales de tierras raras.
- 65 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque en el caso b) según la reivindicación 1 se lleva a cabo la molienda intensiva hasta que se produce una fase de hidrotalcita amorfa o bien una fase de hidrotalcita **caracterizada** por un diagrama de difracción de rayos X preciso.

ES 2 305 254 T3

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se mezclan entre ellos los componentes A y B a una temperatura de aproximadamente 20 a 100°C, preferiblemente de aproximadamente 40 a 80°C.
- 5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como componente B se usan sales solubles al menos parcialmente en lugar de carbonatos, óxidos y/o hidróxidos de metales trivalentes.
- 10 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como compuestos de metales divalentes se usan los carbonatos, óxidos y/o hidróxidos de magnesio y/o de cinc y como compuestos de metales trivalentes hidróxido de aluminio, formas activas del óxido de aluminio y/o aluminato de sodio.
- 15 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los carbonatos insolubles de metales divalentes se producen *in situ* mediante reacción de los correspondientes óxidos y/o hidróxidos con carbonatos solubles.
- 20 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se añade al menos a una de las suspensiones con los componentes A o B, preferiblemente a la suspensión de mezcla de óxidos o hidróxidos de metales divalentes y de metales trivalentes, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o dióxido de carbono como fuentes de carbonato.
- 25 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como componente A se usa óxido de magnesio como suspensión acuosa y se somete antes de la mezcla con el componente B a una molienda intensiva, para activar el óxido de magnesio y para formar hidróxido de magnesio.
- 30 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como componente B se usa una solución de aluminato de sodio, que se puede preparar mediante mezcla de sosa cáustica con hidróxido de aluminio.
- 35 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la molienda intensiva se lleva a cabo a un valor del pH en el intervalo de aproximadamente 7 a 13,5, de forma particular de 9 a 13 y a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 20 a 100°C, de forma particular de 40 a 80°C.
23. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la molienda intensiva se lleva a cabo en un molino húmedo, de forma particular en un molino de paso anular o molino de bolas.
- 35 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se somete la fase de hidrotalcita amorfa o bien la fase de hidrotalcita parcialmente cristalina a un post-tratamiento hidrotérmico o a un curado térmico y se separa el producto obtenido de la suspensión, se seca y dado el caso se calcina.
- 40 25. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se lleva a cabo el post-tratamiento hidrotérmico a temperaturas de aproximadamente > 100°C a 200°C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 a 20 horas.
- 45 26. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 25, usándose ulteriormente la hidrotalcita obtenida como catalizador o soporte de catalizador.
27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 25, utilizándose ulteriormente la hidrotalcita obtenida como carga y/o co-estabilizador para polímeros.

50

55

60

65

Figura 1

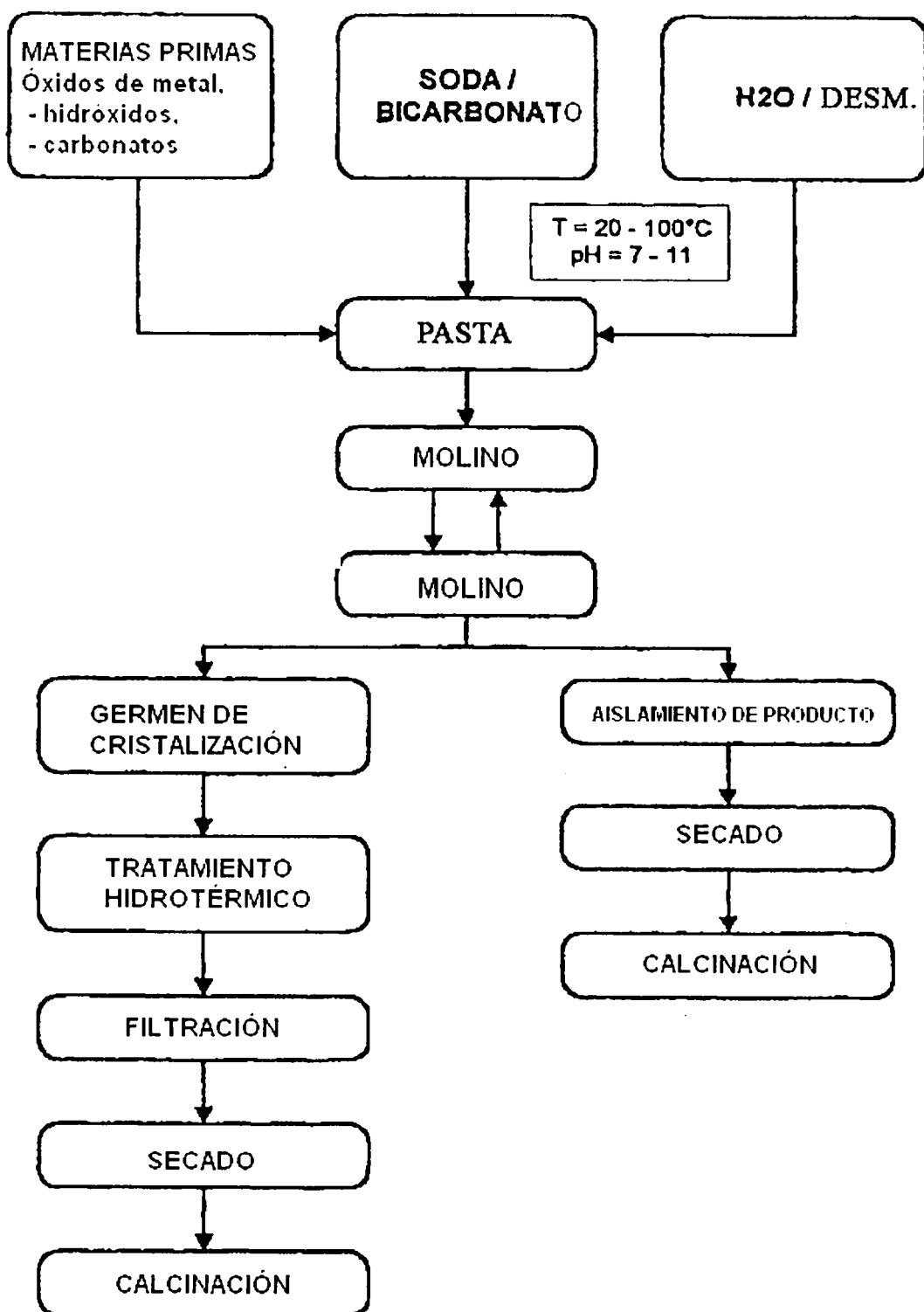


Figura 2

