

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 852 001

②① N° d'enregistrement national : 04 02118

⑤① Int Cl⁷ : C 01 F 7/02, C 04 B 35/101

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.03.04.

③⑦ Priorité : 04.03.03 JP 03056806; 19.05.03 JP
03139911; 26.08.03 JP 03208791.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 10.09.04 Bulletin 04/37.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY
LIMITED — JP.

⑦② Inventeur(s) : MAKI HAJIME et TAKEUCHI
YOSHIAKI.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

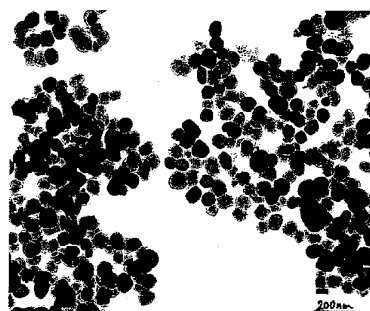
⑤④ PROCÉDE DE PRODUCTION D'UNE α ALUMINE PARTICULAIRE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de production d'une
 α -alumine particulaire qui comprend les étapes (Ia) et (Ib),
l'étape (II) suivantes:

(Ia) éliminer l'eau d'un mélange contenant de l'eau, un
germe cristallin et un hydrolysate obtenu par hydrolyse d'un
composé d'aluminium dans des conditions d'un pH de 5 ou
moins et d'une température de 60°C ou moins,

(Ib) calciner la poudre résultante,

(II) calciner une poudre mixte contenant de 75 à 1 % en
poids d'un précurseur d' α -alumine (en termes de Al_2O_3) et
de 25 à 99 % en poids d'un germe cristallin (en termes
d'oxyde d'un composant métallique).



FR 2 852 001 - A1



La présente invention concerne un procédé de production d'une α -alumine particulaire. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de production d'une α -alumine particulaire pour
5 fournir une petite quantité d' α -alumine particulaire présentant de la formation de ponts.

L' α -alumine est de l'alumine $[Al_2O_3]$ dans laquelle la phase cristalline est une phase α , et elle est largement utilisée comme matière première pour produire
10 un corps fritté tel qu'un tube translucide. Comme procédé de production d' α -alumine, il y a des procédés connus, dans lesquels de l'eau est éliminée d'un mélange aqueux préparé en dispersant un hydrolysate d'aluminium et un germe cristallin dans l'eau pour obtenir un mélange de
15 poudre contenant un hydrolysate d'aluminium et un germe cristallin, et le mélange de poudre est calciné (A. Krell, Nanostructured Materials, vol. 11, 1141 (1999)).

Cependant, dans ces procédés, l' α -alumine obtenue a une grande quantité de particules présentant de la formation de ponts et il est difficile de produire un
20 corps fritté dense.

Pour remédier à cet inconvénient, la présente invention fournit un procédé de production d'une α -alumine particulaire comprenant les étapes (Ia) et (Ib),
25 ou l'étape (II) suivantes :

- (Ia) éliminer l'eau d'un mélange contenant de l'eau, un germe cristallin et un hydrolysate obtenu par hydrolyse d'un composé d'aluminium dans des conditions d'un pH de 5 ou moins et d'une température de 60°C ou moins,
- 30 (Ib) calciner la poudre résultante,
- (II) calciner une poudre mixte contenant de 75 à 1 % en poids d'un précurseur d' α -alumine (en termes de Al_2O_3)

et de 25 à 99 % en poids d'un germe cristallin (en termes d'oxyde d'un composant métallique).

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit et se réfère aux
5 dessins annexés, données uniquement à titre d'exemple, et dans lesquels :

la figure 1 représente une micrographie électronique par transmission d'une α -alumine particulaire obtenue dans l'exemple 1 ;

10 la figure 2 représente une micrographie électronique par transmission d'une α -alumine obtenue dans l'exemple comparatif 1 ; et

la figure 3 représente une micrographie électronique par transmission d'une α -alumine particulaire obtenue
15 dans l'exemple 6.

Dans l'étape (Ia), de l'eau est éliminée d'un mélange contenant de l'eau, un germe cristallin et un hydrolysate.

L'hydrolysate utilisé dans l'étape (Ia) est obtenu
20 par hydrolyse d'un composé d'aluminium à un pH de 5 ou moins et à une température de 60°C ou moins.

Le composé d'aluminium utilisé ici est, par exemple, un sel ou un alcoolate d'aluminium. Le sel d'aluminium comprend un sel inorganique d'aluminium tel que le
25 nitrate d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le sulfate double d'aluminium et d'ammonium, et l'hydroxyde de carbonate double d'aluminium et d'ammonium ; et un sel organique d'aluminium tel que l'oxalate d'aluminium, l'acétate d'aluminium, le stéarate d'aluminium, le
30 lactate d'aluminium et le laurate d'aluminium, et de préférence un sel inorganique d'aluminium, de préférence encore le nitrate d'aluminium. L'alcoolate comprend, par

exemple, l'isopropylate d'aluminium, l'éthylate d'aluminium, le sec-butylate d'aluminium et le t-butylate d'aluminium.

De préférence, dans l'étape (Ia), une base est
5 ajoutée au composé d'aluminium avant son hydrolyse ; de préférence également, dans cette étape, l'hydrolysate et le germe cristallin sont dispersés dans l'eau.

Quand le composé d'aluminium est un sel d'aluminium, il est avantageux que l'hydrolyse soit réalisée en
10 faisant réagir un sel d'aluminium avec une base en présence d'eau, et par exemple, un sel d'aluminium est dissous dans de l'eau pour obtenir une solution aqueuse, et une base est ajoutée à celle-ci, ou une solution aqueuse obtenue par dissolution d'un sel d'aluminium est
15 ajoutée à une base. La concentration d'un sel d'aluminium dans la solution aqueuse est de préférence d'environ 0,01 mol/l ou plus et la concentration de saturation ou moins en termes de Al_2O_3 et le pH est de préférence de 0 à 2. Il est préférable qu'un sel
20 d'aluminium soit complètement dissous dans l'eau. La solution aqueuse de sel d'aluminium peut contenir un solvant organique à l'exception de l'eau, et le solvant peut être un solvant qui est vaporisé ou décomposé dans un procédé de calcination décrit plus tard, et des
25 exemples de celui-ci comprennent les solvants organiques polaires (des alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol) et des solvants organiques non polaires (tétrachlorure de carbone, benzène, hexane et analogue). La base est un composé ne contenant pas de
30 composant métallique comme par exemple l'ammoniaque, l'ammoniac et le carbonate d'ammonium, et est de préférence l'ammoniaque. La concentration de la base dans

ce cas est d'environ 1 % en poids à 50 % en poids, de préférence d'environ 1 % en poids à 25 % en poids. La quantité de la base est telle qu'une suspension obtenue par hydrolyse a un pH de 5 ou moins.

5 Quand le composé d'aluminium est un alcoolate d'aluminium, l'hydrolyse peut être réalisée, par exemple, en ajoutant de l'eau ayant un pH de 5 ou moins à un alcoolate d'aluminium, ou en ajoutant un alcoolate d'aluminium à de l'eau ayant un pH de 5 ou moins. En
10 général, de l'eau ayant un pH de 5 ou moins peut être préparée en ajoutant un acide (acide nitrique ou analogue) à de l'eau.

 L'hydrolyse peut généralement être réalisée dans des conditions auxquelles le pH est de 5 ou moins, et il est
15 préférable que le pH soit de 5 ou moins pendant toute l'hydrolyse.

 L'hydrolyse est réalisée à environ 60°C ou moins. La température d'hydrolyse est, de préférence d'environ 50°C ou moins, de préférence encore d'environ 35°C ou moins,
20 et n'est pas inférieure au point de congélation de la solution aqueuse mentionnée ci-dessus, de préférence d'environ 0°C ou plus.

 L'hydrolysat obtenu peut être soumis à un vieillissement. Le vieillissement peut être réalisé, par
25 exemple, en maintenant l'hydrolysat à des températures d'environ 60°C ou moins, de préférence d'environ 50°C ou moins, de préférence encore d'environ 35°C ou moins et pas inférieures au point de congélation de la solution aqueuse mentionnée ci-dessus, de préférence d'environ 0°C
30 ou plus, pendant environ 1 heure ou plus, et environ 72 heures ou moins.

Généralement, un mélange contenant un hydrolysate et de l'eau peut être obtenu par hydrolyse. Le mélange a une forme de sol ou de gel, ou contient un précipité d'un hydrolysate, étant donné qu'un hydrolysate peut être insoluble dans l'eau.

Le germe cristallin contenu dans le mélange dans l'étape (Ia) est, par exemple, un oxyde métallique tel que de l'alumine (Al_2O_3), de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) ou de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Le germe cristallin est de préférence un oxyde métallique ayant une structure cristalline de corindon, et cet oxyde métallique est, par exemple, de l' α -alumine, de l'oxyde de fer α ou de l'oxyde de chrome α , et de préférence de l' α -alumine.

Le germe cristallin a un diamètre moyen de particule primaire généralement d'environ 0,01 μm ou plus, de préférence d'environ 0,05 μm ou plus et généralement d'environ 0,5 μm ou moins.

Le germe cristallin a une surface spécifique BET généralement d'environ 12 m^2/g ou plus, de préférence d'environ 15 m^2/g ou plus et généralement d'environ 150 m^2/g ou moins.

L' α -alumine utilisée comme germe cristallin peut être préparée avantageusement, par exemple, par un procédé dans lequel de l'hydroxyde d'aluminium obtenu par hydrolyse d'isopropylate d'aluminium est pré-calciné pour obtenir de l'alumine de transition, l'alumine de transition obtenue est broyée, et ensuite calcinée et broyée. De l'oxyde de fer et de l'oxyde de chrome peuvent être préparés, par exemple, par un procédé pour broyer un produit disponible commercialement.

Le rapport massique de l'hydrolysate et d'un germe cristallin [= hydrolysate (en termes de Al_2O_3)/germe

cristallin (en termes d'oxyde de composant métallique)] est de 99 à 1 % en poids/1 à 99 % en poids, de préférence de 96 à 1 % en poids/4 à 99 % en poids, de préférence encore de 75 à 1 % en poids/25 à 99 % en poids.

5 Comme eau utilisée dans le mélange dans l'étape (Ia), on utilise généralement de l'eau pure, de l'eau déminéralisée par échange d'ions et de l'eau distillée. La quantité d'eau est généralement d'environ 150 parties en poids ou plus, de préférence d'environ 200 parties en
10 poids ou plus et généralement d'environ 1 000 parties en poids ou moins, de préférence d'environ 500 parties en poids ou moins pour 100 parties en poids de la quantité totale de l'hydrolysate et du germe cristallin.

 Un procédé pour la préparation d'un mélange
15 contenant l'hydrolysate mentionné ci-dessus, le germe cristallin et de l'eau peut être réalisé, par exemple, par une procédure dans laquelle :

 (I-1) de l'eau et un hydrolysate sont mélangés, et un germe cristallin y est mélangé,

20 (I-2) de l'eau et un germe cristallin sont mélangés, et un hydrolysate y est mélangé,

 (I-3) un germe cristallin est mélangé dans une suspension aqueuse contenant un hydrolysate après hydrolyse,

25 (I-4) un composé d'aluminium et un germe cristallin sont mélangés, et le mélange est soumis à hydrolyse, et

 (I-5) de l'eau et un germe cristallin sont mélangés, et ce mélange est mélangé avec un composé d'aluminium, puis le mélange est soumis à hydrolyse. Dans ces
30 procédures, la procédure (I-4) est préférable. Le mélangeage est réalisé de façon avantageuse en utilisant un récipient équipé d'un agitateur, un broyeur à boulets,

un broyeur à vibrations, un broyeur à agitation à corps de broyage et analogue. Dans le mélangeage, des agents dispersants organiques, des régulateurs de pH, des solvants miscibles à l'eau (méthanol, éthanol, n-propanol, isopropanol et analogue) peuvent être utilisés, si nécessaire.

L'élimination de l'eau dans l'étape (Ia) peut être réalisée par un procédé dans lequel l'eau contenue dans un mélange est évaporée pour obtenir un solide, et est généralement réalisée à environ 100°C ou moins. Il est avantageux que l'élimination de l'eau soit réalisée, plus précisément, par un procédé tel que la lyophilisation et un séchage sous pression réduite, ou par un procédé dans lequel l'eau et le solide sont séparés d'un mélange par séparation solide-liquide comme par exemple la filtration et la séparation centrifuge, puis le solide obtenu est séché (par séchage à la chaleur en utilisant un réchaud de type conducteur ou un thermostat, un séchage par air et analogue). Le séchage est réalisé dans de l'air ou dans un gaz inerte (par exemple, N₂, Ar), dont la pression est généralement de 10⁵ Pa (1 atmosphère) ou moins.

Un mélange obtenu par élimination de l'eau dans l'étape (Ia) est généralement poudreux, et contient un hydrolysate et un germe cristallin.

L'étape (Ib) permet la calcination d'une poudre obtenue à partir de l'étape (Ia).

Il est avantageux que la calcination soit réalisée, par exemple, par un procédé dans lequel une poudre est chauffée à des températures de calcination en utilisant un four électrique tubulaire, un four électrique à chambre, un four de type tunnel, un four à rayonnement

infrarouge lointain, un four à micro-ondes, un four à cuve, un four à réflexion, un four rotatif, un four à sole mobile, et maintenue à la température de calcination. La calcination peut être réalisée par passes ou en
5 continu. Elle peut être réalisée en mode statique ou en mode d'écoulement. La température de calcination est généralement d'environ 600°C ou plus, de préférence d'environ 700°C ou plus et généralement d'environ 1 000°C ou moins, de préférence d'environ 950°C ou moins. La
10 vitesse d'augmentation de la température à partir de la température ambiante jusqu'à la température de calcination est généralement d'environ 150°C/h à 500°C/h, et la durée pendant laquelle, après avoir atteint la température de calcination, cette température est
15 maintenue, à savoir, la durée de calcination, est généralement d'environ 10 minutes ou plus, de préférence d'environ 30 minutes ou plus et généralement d'environ 24 heures ou moins, de préférence d'environ 10 heures ou moins. La calcination est
20 généralement réalisée dans l'air ou dans un gaz inerte (N_2 , Ar). En outre, la calcination peut également être réalisée dans de l'air dans lequel la pression partielle de vapeur d'eau est régulée, par exemple, de l'air dans lequel la pression partielle de vapeur d'eau est
25 d'environ 600 Pa ou moins.

Une α -alumine particulière obtenue par calcination d'un mélange peut être broyée. Il est avantageux que le broyage soit réalisé, par exemple, en utilisant un pulvérisateur à corps de broyage tel qu'un broyeur à
30 vibration et un broyeur à boulets, ou un pulvérisateur à flux d'air tel qu'un broyeur à jet. En outre, une α -alumine particulière obtenue par calcination ou une α -

alumine particulaire soumise au broyage mentionné ci-dessus peut être classée.

Dans l'étape (II), une poudre mixte contenant un précurseur d' α -alumine et un germe cristallin est
5 calcinée.

Le précurseur d' α -alumine dans l'étape (II) peut être un composé devenant de l' α -alumine par la calcination décrite plus tard, et des exemples de celui-ci comprennent les sels d'aluminium mentionnés ci-dessus,
10 les alcoolates d'aluminium, l'alumine de transition, l'hydroxyde d'aluminium, les hydrolysats de composés d'aluminium et analogue. L'alumine de transition est par exemple un composé dans lequel une phase cristalline est une phase γ , χ , θ , ρ , ou κ . L'hydroxyde d'aluminium est un
15 composé amorphe ou un composé cristallin dans lequel une phase cristalline est de la gibbsite, de la boehmite, de la pseudo-boehmite, de la bayerite, de la norstrandite ou du diaspore. Comme hydrolysats d'un composé d'aluminium, les mêmes composés que les hydrolysats mentionnés ci-dessus dans l'étape (Ia) sont utilisés.
20

Le germe cristallin dans l'étape (II) peut être celui qui promeut la transformation de phase d'un précurseur d' α -alumine en α -alumine dans la calcination décrite plus tard, et est généralement un composé
25 métallique, et des exemples de ceux-ci comprennent l'alumine (Al_2O_3), l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et l'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Le germe cristallin est de préférence un oxyde métallique ayant une structure de corindon, et l'oxyde métallique peut être de l'alumine, de l'oxyde de
30 fer ou de l'oxyde de chrome, par exemple, de l' α -alumine, de l'oxyde de fer α ou de l'oxyde de chrome α , de préférence de l' α -alumine. Le germe cristallin a un

diamètre moyen de particule primaire généralement d'environ 0,01 μm ou plus, de préférence d'environ 0,05 μm ou plus et généralement d'environ 0,5 μm ou moins. Le germe cristallin a une surface spécifique BET
5 généralement d'environ 12 m^2/g ou plus, de préférence d'environ 15 m^2/g ou plus et généralement d'environ 150 m^2/g ou moins. L' α -alumine utilisée comme germe cristallin peut être préparée, par exemple, par un procédé dans lequel de l'hydroxyde d'aluminium obtenu par
10 hydrolyse d'isopropylate d'aluminium est pré-calciné pour obtenir de l'alumine de transition, celle-ci est broyée, puis, calcinée et broyée. L'oxyde de fer et l'oxyde de chrome peuvent être préparés, par exemple, par un procédé pour broyer un produit disponible commercialement.

15 Le rapport massique d'un précurseur d' α -alumine et de germe cristallin [= précurseur d' α -alumine (en termes de Al_2O_3)/germe cristallin (en termes d'oxyde de composant métallique)] est de 75 à 1 % en poids/25 à 99 % en poids, de préférence de 75 à 50 % en poids/25 à 50 %
20 en poids.

Un procédé pour la préparation d'une poudre mixte dans l'étape (II) peut être réalisé, par exemple, par les procédures suivantes :

(II-1) un précurseur d' α -alumine et un germe
25 cristallin sont mélangés à sec,

(II-2) l'eau est éliminée d'un mélange contenant un précurseur d' α -alumine, un germe cristallin et de l'eau. Parmi ces procédures, la procédure (II-2) est préférable. La procédure (II-1) peut être réalisée en utilisant un
30 broyeur à boulets ou un broyeur à vibrations. La procédure (II-2) peut être réalisée de la même manière

que pour la préparation mentionnée ci-dessus d'un mélange dans l'étape (Ia).

Il est avantageux que la calcination dans l'étape (II) soit réalisée, par exemple, par un procédé
5 dans lequel une poudre est chauffée à des températures de calcination en utilisant un four électrique tubulaire, un four électrique à chambre, un four de type tunnel, un four à rayonnement infrarouge lointain, un four à micro-ondes, un four à cuve, un four à réflexion, un four
10 rotatif, un four à sole mobile, et maintenue à la température de calcination. La calcination peut être réalisée par passes ou en continu. Elle peut être réalisée en mode statique ou en mode d'écoulement. La température de calcination est généralement d'environ
15 600°C ou plus, de préférence d'environ 700°C ou plus et généralement d'environ 1 000°C ou moins, de préférence d'environ 950°C ou moins. La vitesse d'augmentation de la température à partir de la température ambiante jusqu'à la température de calcination est généralement d'environ
20 150°C/h à 500°C/h, et la durée pendant laquelle, après avoir atteint la température de calcination, cette température est maintenue, à savoir la durée de calcination, est généralement d'environ 10 minutes ou plus, de préférence d'environ 30 minutes ou plus et
25 généralement d'environ 24 heures ou moins, de préférence d'environ 10 heures ou moins. La calcination est généralement réalisée dans l'air ou dans un gaz inerte (N_2 , Ar). La calcination peut également être réalisée dans de l'air dont la pression partielle de vapeur d'eau
30 est régulée, par exemple, de l'air dans lequel la pression partielle de vapeur d'eau est d'environ 600 Pa ou moins.

Une α -alumine particulaire obtenue par calcination d'un mélange peut être broyée. Il est avantageux que le broyage soit réalisé, par exemple, en utilisant un pulvérisateur à corps de broyage comme par exemple un broyeur à vibrations et un broyeur à boulets, ou un pulvérisateur à jet d'air comme par exemple un pulvérisateur à jet. En outre, une α -alumine particulaire obtenue par calcination ou une α -alumine particulaire soumise au broyage mentionné ci-dessus peut être classée.

L' α -alumine particulaire obtenue par le procédé de production de la présente invention a une petite quantité de matériau particulaire présentant de la formation de ponts et un diamètre moyen de particule primaire généralement d'environ 10 nm ou plus, de préférence d'environ 20 nm ou plus et d'environ 200 nm ou moins, de préférence de 100 nm ou moins, de préférence encore de 60 nm ou moins.

Cette α -alumine particulaire a un rapport α généralement d'environ 90 % ou plus, de préférence d'environ 95 % ou plus, et une surface spécifique BET généralement d'environ 13 m²/g ou plus, de préférence d'environ 15 m²/g ou plus et généralement d'environ 150 m²/g ou moins, de préférence d'environ 100 m²/g ou moins.

Etant donné que l' α -alumine particulaire obtenue par le procédé de production de la présente invention a une petite quantité de matériau particulaire présentant de la formation de ponts et un petit diamètre moyen de particule primaire, elle est utile en tant que matière première pour produire un corps fritté en α -alumine, en particulier un corps fritté en α -alumine dense. Ce corps fritté en α -alumine est adapté en tant qu'élément pour

lequel une résistance mécanique élevée est requise comme outil de coupe, biocéramiques et panneau pare-balles. Ce corps fritté d' α -alumine, du fait de sa stabilité chimique telle qu'une excellente résistance à la corrosion et analogue, est utilisé comme élément d'un 5 appareil pour produire un semi-conducteur tel qu'un manipulateur de pastilles ; un élément électronique tel qu'un détecteur d'oxygène ; un tube translucide tel qu'une lampe à sodium et une lampe à halogénure 10 métallique ; ou un filtre céramique. Un filtre céramique est utilisé pour l'élimination des composants solides contenus dans un gaz usé, la filtration d'un bain d'aluminium ; la filtration d'aliments (par exemple, de bière) ; ou la perméation sélective d'un gaz produit dans 15 un traitement pétrolier ou de CO, CO₂, N₂, O₂, H₂ gazeux.

L' α -alumine particulaire obtenue par le procédé de production de la présente invention est utilisée en tant qu'additif, comme charge de toner ou de résine pour améliorer les propriétés de nettoyage de la tête et la 20 résistance à la friction par ajout de celle-ci à une couche d'application d'un milieu magnétique de type application. Une α -alumine particulaire peut être utilisée également en tant que matériau de polissage. Par exemple, une suspension obtenue en dispersant une α - 25 alumine particulaire dans un milieu tel que de l'eau est adaptée pour le polissage d'éléments semi-conducteurs et le polissage d'un substrat de disque dur. Une bande de polissage obtenue en appliquant une α -alumine particulaire à la surface d'une bande est adaptée pour le 30 polissage de précision d'un disque dur et d'une tête magnétique.

En outre, une α -alumine particulaire est utilisée en tant qu'additif pour des cosmétiques, comme additif pour garniture de freins, ou comme support de catalyseur, et peut en outre être utilisée comme matériau de corps frittés conducteurs électriques et de corps frittés conducteurs de chaleur.

Les exemples suivants vont illustrer la présente invention plus en détail, mais ne limitent pas l'étendue de la présente invention. Les propriétés de l' α -alumine particulaire ont été mesurées selon les procédés suivants.

Rapport α (%) : il est calculé selon la formule (1) suivante en utilisant l'intensité du pic $I_{\alpha(012)}$ d'un plan (012) de l'alumine α et l'intensité du pic $I_{\theta(440)}$ d'un plan (440) de l'alumine θ d'un spectre de diffraction obtenu en utilisant un diffractomètre de poudre à rayons-X.

$$\text{Rapport } \alpha \text{ (\%)} = I_{\alpha(012)} / (I_{\alpha(012)} + I_{\theta(440)}) \times 100 \text{ (\%)} \quad (1)$$

Surface spécifique BET (m^2/g) : elle a été mesurée par un procédé d'adsorption de l'azote.

Degré de formation de ponts : parmi 20 ou plus des matériaux particuliers sur une micrographie électronique par transmission d' α -alumine particulaire, le rapport de celles sous forme de deux ou de plusieurs particules primaires agglomérées a été calculé. Le procédé de mesure va être expliqué par le diagramme modèle suivant.

Sur le diagramme :

Matériaux particuliers sous forme de particules primaires non agglomérées : 18

Matériaux particuliers sous forme de deux particules primaires agglomérées : 1

Matériaux particulaires sous forme de trois particules primaires agglomérées : 1.

Dans ce cas, le degré de formation de ponts est de 10 % [= $2/(18 + 1 + 1)$].

5 Diamètre moyen de particule primaire (μm) : à partir d'une micrographie électronique par transmission d' α -alumine particulaires, le diamètre maximum dans une direction constante de chaque particule primaire parmi 20 matériaux particulaires ou plus a été mesuré, et la
10 valeur moyenne des valeurs mesurées a été calculée.

Exemple 1

[Préparation d'une suspension de germes cristallins]

L'hydroxyde d'aluminium obtenu par hydrolyse
15 d'isopropylate d'aluminium a été pré-calciné pour obtenir une alumine de transition dans laquelle la phase cristalline principale est une phase θ et contenant 3 % en poids d' α -alumine, puis cette alumine de transition a été broyée en utilisant un broyeur à jet, pour obtenir
20 une poudre ayant une masse volumique apparente de $0,21 \text{ g/cm}^3$.

100 g de cette poudre ont été chargés dans un four d'une capacité de $8\,000 \text{ cm}^3$ [nom de commerce : "four atmosphérique tubulaire" ("Tubular atmosphere furnace"),
25 fabriqué par MOTOYAMA K.K.], et de l'air sec ayant un point de rosée de -15°C (pression partielle de vapeur d'eau : 165 Pa) a été introduit à une vitesse de 1 l/min dans le four, et la poudre a été chauffée jusqu'à $1\,170^\circ\text{C}$ tout en maintenant le point de rosée de l'atmosphère dans
30 le four à -15°C , et maintenue à cette température pendant 3 heures, puis, refroidie progressivement, pour obtenir une substance d'alumine ainsi calcinée, puis,

cette substance d'alumine calcinée a été broyée en utilisant un broyeur à vibrations (corps de broyage : alumine), pour obtenir une α -alumine ayant une surface spécifique BET de 16 m²/g.

5 20 parties en poids de cette α -alumine ont été ajoutées à 80 parties en poids d'acide nitrique de pH 4, puis la dispersion a été réalisée pendant 3 heures en utilisant un broyeur à boulets avec des billes d'alumine ayant un diamètre de 2 mm, pour obtenir une suspension de
10 germes cristallins.

[Production d' α -alumine particulière]

375,13 g (1 mol) d'hydrate de nitrate d'aluminium [Al(NO₃)₃·9 H₂O], fabriqué par Wako Pure Chemical Industries Ltd., réactif garanti] ont été dissous dans de
15 l'eau pure, pour donner un volume total de 1 000 cm³, pour obtenir 1 155 g d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium ayant un pH de 2,1. A 250 cm³ de la solution aqueuse de nitrate d'aluminium ont été ajoutés 7,08 g de la suspension de germes cristallins obtenue ci-dessus
20 (contenant 1,42 g d' α -alumine), puis, 40 g d'ammoniaque à 25 % (fabriquée par Wako Pure Chemical Industries Ltd., réactif garanti) ont été ajoutés à une vitesse d'introduction de 2 g/minute en utilisant une micro-pompe rotative tout en agitant à 25°C, pour obtenir une
25 suspension de pH 4 contenant un hydrolysate de nitrate d'aluminium. Cette suspension a été maintenue à 25°C pendant 24 heures, puis l'eau a été évaporée de la suspension en utilisant un sécheur à pression réduite, pour obtenir une poudre sèche. Cette poudre contenait un
30 hydrolysate et 10 % en poids de germes cristallins (α -alumine) en termes de Al₂O₃. Cette poudre a été broyée en utilisant un mortier puis chargée dans un creuset

d'alumine. Le creuset d'alumine a été placé dans un four électrique à chambre. La poudre a été chauffée jusqu'à 950°C à une vitesse de 300°C/h dans l'air, et calcinée à 950°C pendant 3 heures, pour obtenir une α -alumine particulaire. Les propriétés de cette α -alumine particulaire sont représentées dans le tableau 1. La photographie de l' α -alumine particulaire est représentée sur la figure 1.

10 Exemple 2

Une α -alumine particulaire a été obtenue par la même opération que dans l'exemple 1 sauf que la température a été changée à 5°C quand l'ammoniaque a été ajoutée et que la température de calcination a été changée à 935°C. Dans cet exemple, la suspension avait un pH de 4,2 à la fin de l'addition de l'ammoniaque. Les propriétés de cette α -alumine particulaire sont représentées dans le tableau 1.

Exemple 3

20 Une α -alumine particulaire a été obtenue par la même opération que dans l'exemple 1 sauf que la température a été changée à 50°C quand l'ammoniaque a été ajoutée et que la quantité d'addition de l'ammoniaque a été changée à 43 g. Dans cet exemple, la suspension avait un pH de 3,6 à la fin de l'addition de l'ammoniaque. Les propriétés de cette α -alumine particulaire sont représentées dans le tableau 1.

Exemple 4

30 375,13 g d'hydrate de nitrate d'aluminium $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}]$, fabriqué par Wako Pure Chemical Industries Ltd., réactif garanti] ont été dissous dans de

l'eau pure, pour donner un volume total de 1 000 cm³, pour obtenir 1 155 g d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium. A 250 cm³ de cette solution aqueuse de nitrate d'aluminium ont été ajoutés 7,08 g de la suspension de germes cristallins obtenue par la même opération que dans l'exemple 1 [Préparation de la suspension de germes cristallins], puis 41 g d'ammoniaque à 25 % (fabriquée par Wako Pure Chemical Industries Ltd., réactif garanti) ont été ajoutés à une vitesse d'introduction de 2 g/minute en utilisant une micro-pompe rotative tout en agitant à 25°C. A la fin de l'addition, une suspension de pH 4 contenant un hydrolysate de nitrate d'aluminium a été obtenue. Cette suspension a été chargée dans un récipient en acier inoxydable qui a été placé dans un thermostat, et l'eau a été évaporée en chauffant à 100°C dans l'air, pour obtenir une poudre sèche contenant un hydrolysate et des germes cristallins. Cette poudre a été chargée dans un creuset d'alumine, le creuset d'alumine a été placé dans un four électrique à chambre. La poudre a été chauffée jusqu'à 950°C à une vitesse de 300°C/h dans l'air, et calcinée à 950°C pendant 3 heures, pour obtenir une α -alumine particulaire. Les propriétés de cette α -alumine particulaire sont représentées dans le tableau 1.

25

Exemple 5

Une α -alumine particulaire a été obtenue par la même opération que dans l'exemple 1 sauf que la température de calcination a été changée à 1 000°C. Les propriétés de cette α -alumine particulaire sont représentées sur le tableau 1.

30

Exemple comparatif 1

375,13 g d'hydrate de nitrate d'aluminium
[Al(NO₃)₃·9 H₂O, fabriqué par Wako Pure Chemical
Industries Ltd., réactif garanti] ont été dissous dans de
5 l'eau pure, pour donner un volume total de 1 000 cm³,
pour obtenir 1 155 g d'une solution aqueuse de nitrate
d'aluminium. A 250 cm³ de cette solution aqueuse de
nitrate d'aluminium ont été ajoutés 7,08 g de la
suspension de germes cristallins obtenue par la même
10 opération que dans l'exemple 1 [Préparation de la
suspension de germes cristallins], puis 34,1 g
d'ammoniaque à 25 % (fabriquée par Wako Pure Chemical
Industries Ltd., réactif garanti) ont été ajoutés à une
vitesse d'introduction de 2 g/minute en utilisant une
15 micro-pompe rotative tout en agitant à 75°C. A la fin de
l'addition, une suspension de pH 3,9 contenant un
hydrolysate de nitrate d'aluminium a été obtenue. Cette
suspension a été maintenue pendant 7 jours, puis séchée à
20°C en utilisant un évaporateur rotatif pour obtenir une
20 poudre sèche. Cette poudre a été broyée en utilisant un
mortier, puis chargée dans un creuset d'alumine. Le
creuset d'alumine a été placé dans un four électrique à
chambre. La poudre a été chauffée jusqu'à 1 000°C à une
vitesse de 300°C/h dans l'air, et calcinée à 1 000°C
25 pendant 3 heures, pour obtenir une α-alumine particulaire.
Les propriétés de cette α-alumine particulaire sont
représentées dans le tableau 1. La photographie de l'α-
alumine particulaire est représentée sur la figure 2.

30 Exemple comparatif 2

De l'α-alumine a été obtenue par la même opération
que dans l'exemple 1 sauf que la quantité d'addition

d'ammoniaque à 25 % en poids a été changée à 48 g et que la température de calcination a été changée à 940°C. Dans cet exemple, la suspension avait un pH de 7,9 à la fin de l'addition d'ammoniaque. Les propriétés de cette α -alumine particulaire sont représentées dans le tableau 1.

Exemple comparatif 3

De l' α -alumine a été obtenue par la même opération que dans l'exemple 1 sauf que la suspension de germes cristallins n'a pas été ajoutée et que la température de calcination a été changée à 1 025°C. Les propriétés de cette α -alumine particulaire sont représentées dans le tableau 1.

Exemple 6

375,13 g d'hydrate de nitrate d'aluminium [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, fabriqué par Wako Pure Chemical Industries Ltd., réactif garanti] ont été dissous dans de l'eau pure, pour donner un volume total de 1 000 cm^3 , pour obtenir 1 155 g d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium. A 250 cm^3 de cette solution aqueuse de nitrate d'aluminium ont été ajoutés 27,32 g de la suspension de germes cristallins obtenue par la même opération que dans l'exemple 1 [Préparation de la suspension de germes cristallins], puis, 40 g d'ammoniaque à 25 % (fabriquée par Wako Pure Chemical Industries Ltd., réactif garanti) ont été ajoutés à une vitesse d'introduction de 2 g/minute en utilisant une micro-pompe rotative tout en agitant à 25°C. A la fin de l'addition, une suspension de pH 4,1 contenant un hydrolysate de nitrate d'aluminium a été obtenue. Cette suspension a été maintenue à 25°C pendant 24 heures, puis

séchée à 20°C en utilisant un sécheur sous pression réduite, pour obtenir une poudre sèche. Cette poudre contenait un hydrolysate et 30 % en poids de germes cristallins (α -alumine) en termes de Al_2O_3 . Cette poudre

5 a été broyée en utilisant un mortier, puis chargée dans un creuset d'alumine. Le creuset d'alumine a été placé dans un four électrique à chambre. La poudre a été chauffée jusqu'à 940°C à une vitesse de 300°C/h dans l'air, et calcinée à 940°C pendant 3 heures, pour obtenir

10 une α -alumine particulaire. Les propriétés de cette α -alumine particulaire sont représentées dans le tableau 1. La photographie de l' α -alumine particulaire est représentée sur la figure 3.

15 Tableau 1 : propriétés de l' α -alumine particulaire

	Rapport α (%)	Surface spécifique BET (m^2/g)	Degré de formation de ponts (%)	Diamètre de particule primaire (nm)
Exemple 1	97	15,4	0	68
Exemple 2	97	17,8	5	66
Exemple 3	97	19,6	10	72
Exemple 4	98	15,9	5	64
Exemple 5	97	12,6	15	76
Exemple comparatif 1	97	16,1	80	72
Exemple comparatif 2	98	16,8	85	113
Exemple comparatif 3	98	16,2	95	164
Exemple 6	98	15,8	0	50

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'une α -alumine
particulaire caractérisé en ce qu'il comprend les étapes
5 (Ia) et (Ib), suivantes :

(Ia) éliminer l'eau d'un mélange contenant de l'eau,
un germe cristallin et un hydrolysate obtenu par hydrolyse
d'un composé d'aluminium dans des conditions d'un pH de 5
ou moins et d'une température de 60°C ou moins,

10 (Ib) calciner la poudre résultante.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
ce que le composé d'aluminium dans l'étape (Ia) est un
sel d'aluminium ou un alcoolate d'aluminium.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en
15 ce que le sel d'aluminium est au moins un sel choisi dans
le groupe constitué des sels inorganiques d'aluminium et
des sels organiques d'aluminium.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en
ce que le sel inorganique d'aluminium est au moins un sel
20 choisi dans le groupe constitué du nitrate d'aluminium,
du sulfate d'aluminium, du sulfate double d'aluminium et
d'ammonium et de l'hydroxyde de carbonate double
d'aluminium et d'ammonium.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en
25 ce que le sel organique d'aluminium est au moins un sel
choisi dans le groupe constitué de l'oxalate d'aluminium,
de l'acétate d'aluminium, du stéarate d'aluminium, du
lactate d'aluminium et du laurate d'aluminium.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications
30 précédentes, caractérisé en ce qu'une base est ajoutée au
composé d'aluminium avant l'hydrolyse de celui-ci dans
l'étape (Ia).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrolysate et le germe cristallin sont dispersés dans l'eau dans l'étape (Ia).

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport massique hydrolysate (en termes de Al_2O_3)/germe cristallin (en termes d'oxyde de composant métallique) est de 99 à 1 % en poids/1 à 99 % en poids dans l'étape (Ia).

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité d'eau est de 150 à 1 000 parties en poids pour 100 parties en poids de la quantité totale de l'hydrolysate et du germe cristallin dans l'étape (Ia).

15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le germe cristallin dans l'étape (Ia) est un oxyde métallique.

20 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'oxyde métallique est au moins un oxyde métallique choisi dans le groupe constitué de l'alumine, de l'oxyde de fer et de l'oxyde de chrome.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la calcination est réalisée à 600 à 1 000°C dans l'étape (Ib).

1/2

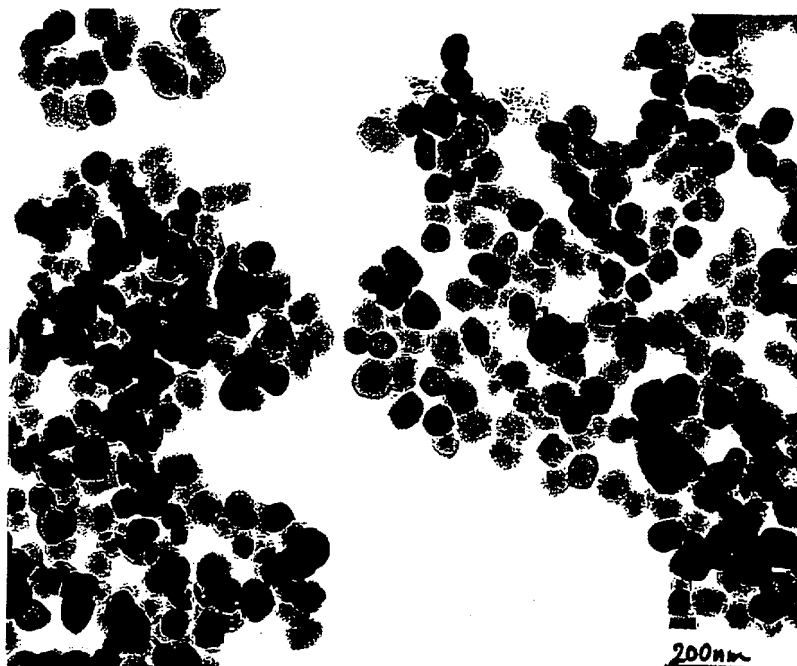


Fig. 1

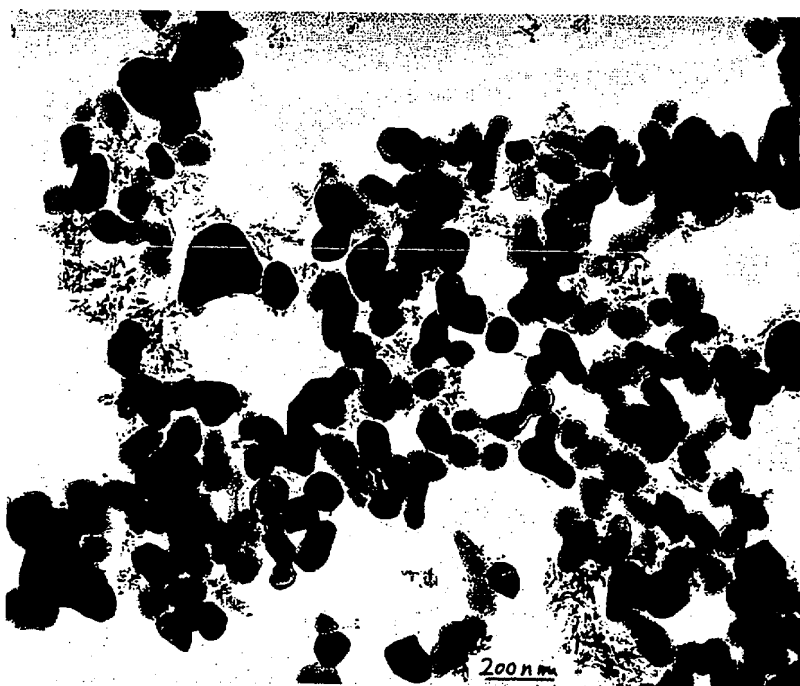


Fig. 2

2/2

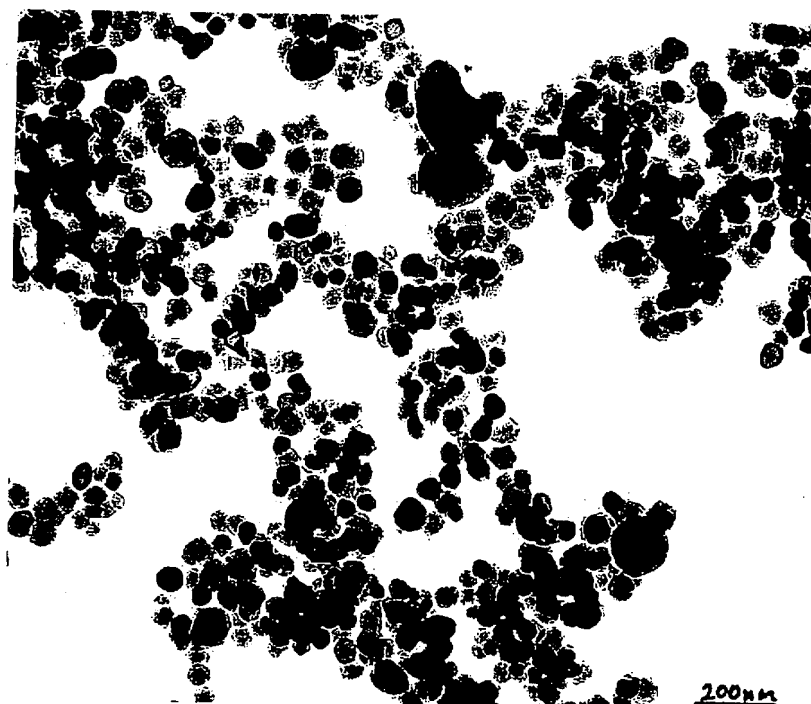


Fig. 3