



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 383**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/08** (2006.01)

**B01J 2/00** (2006.01)

**B01J 2/04** (2006.01)

**C01B 13/18** (2006.01)

**C01B 13/28** (2006.01)

**C01B 33/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07814249 .4**

96 Fecha de presentación : **20.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2059335**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54 Título: **Procedimiento de producción de partículas ultrafinas.**

30 Prioridad: **18.08.2006 US 822781 P**  
**16.08.2007 US 839607**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.08.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.08.2011**

73 Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**  
**3800 West 143rd Street**  
**Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es: **Hung, Cheng-Hung y**  
**Vanier, Noel R.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 363 383 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 de producción de partículas ultrafinas

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de partículas ultrafinas.

5 **Antecedentes de la invención**

Las partículas ultrafinas han llegado a ser deseables para su uso en muchas aplicaciones. A medida que el tamaño medio de partícula primaria de un material se reduce a menos de 1 micrómetro, se puede producir una variedad de efectos de confinamiento que puede cambiar las propiedades del material. Por ejemplo, una propiedad puede ser alterada cuando la entidad o mecanismo responsable de que la propiedad se encuentre confinada dentro de un espacio más pequeño que alguna longitud crítica asociada a dicha entidad o mecanismo. Como resultado, las partículas ultrafinas representan una oportunidad para diseñar y desarrollar una amplia gama de materiales para aplicaciones estructurales, ópticas, electrónicas y químicas, tales como recubrimientos.

Varios procedimientos han sido empleados para producir partículas ultrafinas. Entre ellos se encuentran varios procedimientos de síntesis en fase de vapor, tales como pirólisis por llama, reactor de paredes calientes, síntesis química en fase de vapor, y síntesis de plasma de enfriamiento rápido, entre otros. Por desgracia, tales procesos no suelen ser viables comercialmente. En primer lugar, en muchos casos, el uso de precursores sólidos no es deseable en tales procesos, ya que se vaporizan con demasiada lentitud para que se produzcan las reacciones químicas deseadas en el tiempo antes de que se enfríe la corriente vaporizada. Como resultado, en muchos casos, si se desea el uso de un precursor sólido, debe ser calentado a un estado gaseoso o líquido antes de su introducción en el proceso de síntesis en fase de vapor. En segundo lugar, los equipos utilizados en tales procesos a menudo son susceptibles a la suciedad, lo que provoca interrupciones en el proceso de producción para la limpieza del equipo.

La patente norteamericana número 5.935.293 desvela una cámara de reactor que tiene un medio de calentamiento a alta temperatura, tal como una antorcha de plasma en su entrada y un medio para expandir rápidamente una corriente de reactivo, tal como una tobera convergente - divergente restrictiva en su extremo de salida. Se inyectan reactivos de halogenuros metálicos en el interior de la cámara de reactor y se añade gas reductor en las diferentes etapas en el proceso para formar las partículas ultrafinas.

El documento WO 2004/056461 desvela un procedimiento y aparato para la síntesis controlada de nanopartículas mediante un proceso de alta temperatura. La cámara de reactor incluye un medio para proporcionar una elevada temperatura, tal como una antorcha de plasma y una cámara de reacción. El reactor incluye, además, una región aguas abajo de las entradas de reactivo que proporciona un flujo de casi una única dimensión y un perfil de concentración en la zona de reacción para producir nanopartículas con una distribución estrecha de tamaños.

El documento WO 2005/082520 se refiere a un reactor de enfriamiento de flujo vaporizado para producir un polvo fino a partir de uno o más materiales reactivos. El reactor comprende un primer medio de creación de calor seleccionado de entre una antorcha de plasma de CC y una antorcha de plasma RF, una primera cámara de reacción en cuyo interior los materiales reactivos energizados reaccionan y una primera boquilla convergente - divergente para enfriar los materiales reactivos calientes de la primera cámara de reacción. El reactor también comprende una segunda cámara de reacción que proporciona la agregación de las nanopartículas formadas en la misma y una segunda boquilla convergente - divergente para entregar las nanopartículas a una cámara de recogida.

El documento WO 03/070839 desvela una composición de formación de película curable que comprende partículas que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm obtenidas por medio de un proceso de plasma utilizando una boquilla convergente - divergente restrictiva para efectuar un enfriamiento rápido.

Por medio del documento EP 1 619 169 se conoce un proceso para producir partículas de óxido de metal que están sustancialmente libres de cola gruesa de un agente oxidante y un reactivo de metal vaporizado en un reactor de flujo.

La patente norteamericana 4.335.080 desvela un procedimiento y aparato de plasma que produce partículas de óxido que tienen diámetros medios, determinados por un ajuste de las condiciones del proceso. El material de alimentación, tal como un óxido, se alimenta en una zona de reacción de cámara doble en la que se establece un ambiente de plasma para hacer que el material de alimentación se vaporice. Posteriormente, el efluente que contiene la alimentación vaporizada de la zona de reacción se pasa a una zona de enfriamiento en la que se somete a un medio de enfriamiento, cuyo volumen, velocidad y dirección son ajustados para determinar las características de tamaño de las partículas de salida.

Como resultado, sería deseable proporcionar un procedimiento para producir partículas ultrafinas que sea adecuado para el uso con un precursor sólido y que produzca una reducción o, en algunos casos, la eliminación del ensuciamiento del sistema.

**Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de partículas ultrafinas, que comprende:

- (a) introducir un precursor sólido que comprende un óxido y / o un carburo en una cámara de plasma;
- (b) calentar el precursor en la cámara de plasma, produciendo una corriente de producto gaseoso;
- 5 (c) hacer pasar la corriente de producto gaseoso a través de un miembro de convergencia, y a continuación,
- (d) poner en contacto la corriente de producto gaseoso con una pluralidad de corrientes de enfriamiento inyectadas en la cámara de plasma a través de una pluralidad de puertos de inyección de corrientes de enfriamiento, en el que las corrientes de enfriamiento se inyectan con unos caudales y ángulos de inyección que producen el choque de las corrientes de enfriamiento entre sí dentro de la corriente de producto gaseoso, con lo que se producen partículas ultrafinas, y
- 10 (e) inyectar una corriente de envoltura aguas arriba del miembro convergente.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es un diagrama de flujo que representa los pasos de un procedimiento para producir partículas ultrafinas.

15 La figura 2 es una vista esquemática de un aparato para producir las partículas ultrafinas usando el procedimiento de la presente invención;

La figura 3 es una vista en perspectiva detallada de una pluralidad de puertos de inyección de corrientes de enfriamiento de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención.

**Descripción detallada de realizaciones de la invención**

20 Aunque los rangos y parámetros numéricos que establecen el alcance amplio de la presente invención son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se indican con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que se producen necesariamente por la variación estándar que se produce en las mediciones respectivas de las pruebas.

Además, se debe entender que cualquier rango numérico indicado en la presente memoria descriptiva pretende incluir todos los sub - rangos subsumidos en la misma. Por ejemplo, una serie de "1 a 10" pretende incluir todos los sub - rangos entre (e incluyendo) el indicado valor mínimo 1 y el indicado valor máximo 10, es decir, de un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo de igual o inferior a 10.

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural comprende el singular, a menos que se indique de otra manera. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y / o" a menos que se indique específicamente de otra manera, aunque "y / o" puede ser utilizado explícitamente en ciertos casos.

30 Como se indica, algunas realizaciones de la presente invención se refieren a un procedimiento para producir partículas ultrafinas. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "partículas ultrafinas" se refiere a las partículas sólidas que tienen un área superficial específica B. E. T de al menos 10 metros cuadrados por gramo, tal como de 30 a 500 metros cuadrados por gramo, o, en algunos casos, de 90 a 500 metros cuadrados por gramo. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "área superficial específica B. E. T" se refiere a un área superficial específica determinada por la adsorción de nitrógeno de acuerdo con el estándar ASTM D 3663 - 78 basado en el procedimiento Brunauer - Emmett - Teller que se describe en la publicación periódica "The Journal of the American Chemical Society" ("Diario de la Sociedad Química Americana"), 60, 309 (1938).

40 En ciertas realizaciones, las partículas ultrafinas producidas de acuerdo con la presente invención tienen un diámetro esférico equivalente calculado de no más de 200 nanómetros, tal como no más de 100 nanómetros, o, en ciertas realizaciones, de 5 a 50 nanómetros. Como será comprendido por los expertos en la técnica, un diámetro esférico equivalente calculado se puede determinar a partir del área superficial específica B. E. T. de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Diámetro (nanómetros)} = 600 / [\text{BET (m}^2 / \text{g)} * \rho \text{ (gramos / cm}^3\text{)}]$$

45 En ciertas realizaciones, las partículas ultrafinas tienen un tamaño medio de partícula primaria de no más de 100 nanómetros, en algunos casos, no más de 50 nanómetros o, en todavía otros casos, no más de 30 nanómetros o, en otros casos, no más de 10 nanómetros. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "tamaño de las partículas primarias" se refiere a un tamaño de partícula de acuerdo con lo determinado por el

examen visual de una microfotografía de una imagen de microscopio electrónico de transmisión ("TEM"), midiendo el diámetro de las partículas en la imagen, y calculando el tamaño medio de partícula primaria de las partículas medidas en base a la amplificación de la imagen TEM. Alguien de conocimiento ordinario en la técnica entenderá cómo preparar una imagen de TEM y determinar el tamaño de la partícula primaria en base a la amplificación. El tamaño de partícula primaria de una partícula se refiere a la esfera de diámetro más pequeño que encierra completamente la partícula. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "tamaño de las partículas primarias" se refiere al tamaño de una partícula individual en oposición a una aglomeración de dos o más partículas individuales.

Las partículas ultrafinas producidas por el procedimiento de la presente invención pueden ser preparadas por prácticamente cualquier proceso de síntesis en fase gaseosa, incluyendo, por ejemplo, pirólisis por llama, reactor de paredes calientes, síntesis química en fase de vapor, y síntesis por plasma de enfriamiento rápido.

Haciendo referencia a continuación a la figura 1, se ve un diagrama de flujo que representa ciertas realizaciones de un procedimiento para producir las partículas ultrafinas en una cámara de plasma, en el que, en el paso 100, un precursor es introducido en una cámara de alimentación. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "precursor" se refiere a una sustancia a partir de la cual se forma un producto deseado.

En la presente invención, el precursor comprende un óxido y / o un carburo. El precursor es introducido como un sólido.

El precursor sólido comprende un óxido o un carburo. Precursores sólidos adecuados que se pueden utilizar como parte de la corriente de precursor incluyen polvo de sílice sólida (por ejemplo, humo de sílice, sílice humeada, arena de sílice, y / o sílice precipitada), óxido de cerio, carburo de boro, carburo de silicio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de estaño, óxido de zinc, óxido de aluminio, óxido de bismuto, óxido de tungsteno, óxido de molibdeno, y otros óxidos, incluidas las mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, el precursor no es un polvo de sílice sólida.

De acuerdo con ciertos procedimientos de la presente invención, como es evidente por la figura 1, en el paso 200 el precursor entra en contacto con un portador. El portador puede ser un gas que actúa para suspender el precursor, tal como un precursor sólido en el gas, produciendo de esta manera una suspensión del precursor sólido de gas - corriente. Los gases adecuados portadores incluyen, pero no están limitado a, argón, helio, nitrógeno, oxígeno, aire, hidrógeno, o una combinación de los mismos.

A continuación, de acuerdo con ciertos procedimientos de la presente invención, el precursor se calienta en el paso 300, por medio de un plasma cuando el precursor circula a través de la cámara de plasma, produciendo una corriente de producto gaseoso. En ciertas realizaciones, el precursor se calienta a una temperatura de 2.500°C a 20.000°C, tal como de 1.700°C a 8.000°C.

En ciertas realizaciones, la corriente de producto gaseoso puede ponerse en contacto con un reactivo, tal como un material que contiene hidrógeno, que puede ser inyectado en la cámara de plasma, como se indica en el paso 350. El material particular utilizado como reactivo no está limitado, siempre y cuando reaccione con el precursor para producir el producto final deseado. Los materiales reactivos adecuados incluyen, pero no están limitados a, aire, vapor de agua, gas de hidrógeno, amoníaco, y / o hidrocarburos.

Como es evidente en la figura 1, en el procedimiento de la presente invención, después de que se produzca la corriente de producto gaseoso, en el paso 400 la misma pasa a través de un miembro de convergencia en el paso 450 antes de que la corriente entre en contacto con corrientes de enfriamiento para causar la producción de partículas ultrafinas en el paso 550. En los procedimientos de la presente invención, aunque el miembro de convergencia puede actuar para enfriar la corriente de producto en alguna medida, las corrientes de enfriamiento realizan gran parte del enfriamiento, por lo que las partículas ultrafinas son formados principalmente aguas abajo del miembro de convergencia. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "miembro de convergencia" se refiere a un dispositivo que incluye por lo menos una sección o porción que pasa de un diámetro mayor a un diámetro más pequeño en la dirección del flujo, restringiendo de esta manera el paso de un flujo a través suyo, lo que puede permitir el control del tiempo de residencia del flujo en la cámara de plasma debido a un diferencial de presión aguas arriba y aguas abajo del miembro de convergencia. En ciertas realizaciones, el miembro de convergencia es un miembro cónico. En ciertas realizaciones, el miembro de convergencia es un miembro cónico, es decir, un miembro cuya base es relativamente circular y cuyos lados se estrechan progresivamente hacia un punto, mientras que en otras realizaciones, el miembro de convergencia es una tobera convergente - divergente del tipo que se describe en la patente norteamericana número RE 37,853 desde la columna 9, línea 65 a la columna 11, línea 32.

Como se ha indicado, después de que el flujo de producto gaseoso se hace pasar a través del miembro de convergencia, entra en contacto con una pluralidad de corrientes de enfriamiento que se inyectan en la cámara de plasma a través de una pluralidad de puertos de inyección de corrientes de enfriamiento, en los que las corrientes de enfriamiento se inyectan con caudales y ángulos de inyección que producen el choque de las corrientes de enfriamiento entre sí dentro de la corriente de producto gaseoso. El material utilizado en las corrientes de

enfriamiento no está limitado, siempre y cuando enfríe adecuadamente el flujo de producto gaseoso para producir la formación de partículas ultrafinas. Materiales adecuados para su uso en las corrientes de enfriamiento incluyen, pero no están limitados a, gas de hidrógeno, dióxido de carbono, aire, vapor de agua, amoníaco, alcoholes mono, di y polivalentes, y / o hidrocarburos.

5 Los caudales y los ángulos de inyección particulares de las distintas corrientes de enfriamiento pueden variar, siempre y cuando choquen entre sí dentro de la corriente de producto gaseoso, lo que produce como resultado el rápido enfriamiento de la corriente de producto gaseoso para producir partículas ultrafinas. Esto diferencia a la presente invención de ciertos sistemas de plasma de enfriamiento rápido que utilizan principalmente o exclusivamente la expansión adiabática e isoentrópica de Joule - Thompson por medio de, por ejemplo, el uso de  
10 una tobera convergente - divergente o de una boquilla convergente - divergente "virtual", para formar las partículas ultrafinas. En la presente invención, la corriente de producto gaseoso entra en contacto con las corrientes de enfriamiento para producir partículas ultrafinas después de que las partículas pasen a través de un miembro de convergencia, tal como, por ejemplo, una boquilla convergente - divergente, que como los inventores han descubierto, ayuda sorprendentemente, entre otras cosas, a la reducción del ensuciamiento o de la obstrucción de  
15 la cámara de plasma, lo que permite la producción de partículas ultrafinas a partir de un precursor sólido sin interrupciones frecuentes para la limpieza del sistema de plasma en el proceso de producción. En la presente invención, las corrientes de enfriamiento enfrían principalmente la corriente de producto gaseoso por medio de dilución, en lugar de expansión adiabática, produciendo de esta manera el enfriamiento rápido de la corriente de producto gaseoso y la formación de partículas ultrafinas después de que la corriente de producto gaseoso pase dentro y a través de un miembro de convergencia, tal como una boquilla convergente - divergente.

En el procedimiento de la presente invención, el miembro de convergencia puede actuar primariamente como una posición de estrangulamiento que permite el funcionamiento del reactor a presiones más altas, lo que aumenta el tiempo de residencia de los materiales en el mismo. La combinación de enfriamiento por dilución de la corrientes de enfriamiento con un miembro de convergencia parece proporcionar un procedimiento comercialmente viable de  
25 producción de partículas ultrafinas a partir de precursores sólidos utilizando un sistema de plasma, ya que, por ejemplo, (i) se puede utilizar efectivamente un material sólido alimentado sin calentar el material de alimentación a un estado gaseoso o líquido antes de la inyección en el plasma, y (ii) el ensuciamiento del sistema de plasma se puede minimizar o eliminar, reduciendo o eliminando las interrupciones en el proceso de producción para la limpieza del sistema.

30 Como se aprecia en la figura 1, en ciertas realizaciones del procedimiento de la presente invención, después de que se produzcan las partículas ultrafinas, se recogen en el paso 600. Cualquier medio adecuado puede ser utilizado para separar las partículas ultrafinas del flujo de gas, tal como, por ejemplo, un filtro de mangas o un separador de ciclón.

A continuación, haciendo referencia a la figura 2, se muestra un diagrama esquemático de un aparato para producir partículas ultrafinas usando el procedimiento de la presente invención. Como es evidente, se proporciona una cámara de plasma 20 que incluye una entrada 50 de alimentación de precursor. También se proporciona por lo menos una entrada 14 de alimentación de gas portador, a través de la cual un gas portador fluye en la dirección de la flecha 30 dentro de la cámara de plasma 20. Como se ha indicado previamente, el gas portador actúa para suspender el precursor en el gas, lo que produce una suspensión del precursor de gas - corriente que fluye hacia el plasma 29. Los números 23 y 25 designan la entrada y salida de enfriamiento, respectivamente, que pueden haber en una cámara de plasma de pared doble 20. En estas realizaciones, el flujo de refrigerante está indicado por las flechas 32 y 34.

En la realización representada en la figura 2, se proporciona una antorcha de plasma 21. La antorcha 21 descompone térmicamente la suspensión entrante de precursor de gas - corriente en el plasma resultante 29 cuando la corriente se suministra a través de la entrada de la cámara de plasma 20, lo que produce una corriente de producto gaseoso. Como se ve en la figura 2, el precursor es inyectado, en ciertas realizaciones, aguas debajo de la localización en la que el arco se une al ánodo anular 13 del generador de plasma o antorcha.

Un plasma es un gas luminoso a alta temperatura que está ionizado al menos parcialmente (1 a 100%). El plasma está formado por átomos de gas, iones de gas, y electrones. Se puede crear un plasma térmico haciendo pasar un gas a través de un arco eléctrico. El arco eléctrico calentará rápidamente el gas por calentamiento resistivo y por radiación a temperaturas muy altas en microsegundos cuando pasa por el arco. El plasma es luminoso a menudo a temperaturas superiores a 9000 K.

Un plasma se puede producir con cualquiera de una variedad de gases. Esto puede proporcionar un excelente control sobre las reacciones químicas que tienen lugar en el plasma, puesto que el gas puede ser inerte, tal como argón, helio o neón, reductor tal como hidrógeno, metano, amoníaco y monóxido de carbono u oxidante tal como oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono. El aire, oxígeno, y / o mezclas de gas oxígeno / argón a menudo se utilizan para producir las partículas ultrafinas de acuerdo con la presente invención. En la figura 2, la entrada de alimentación de gas de plasma se representa como 31.

A medida que la corriente de producto gaseoso sale del plasma 29, procede hacia la salida de la cámara de plasma 20. Como es evidente, un reactivo, como se ha descrito con anterioridad, puede ser inyectado en la cámara de reacción antes de la inyección de las corrientes de enfriamiento. Una entrada de alimentación para el reactivo se muestra en la figura 2 como 33.

5 Como se ve en la figura 2, en ciertas realizaciones de la presente invención, la corriente de producto gaseoso entra en contacto con una pluralidad de corrientes de enfriamiento que entran en la cámara de plasma 20 en la dirección de las flechas 41 a través de una pluralidad de puertos de inyección 40 de corrientes de enfriamiento situados a lo largo de la circunferencia de la cámara de plasma 20. Como se ha indicado con anterioridad, el caudal y el ángulo de inyección particulares de las corrientes de enfriamiento no están limitados, siempre y cuando produzcan el choque de las corrientes de enfriamiento 41 entre sí dentro de la corriente de producto gaseoso, en algunos casos en o cerca del centro de la corriente del producto, gaseoso para obtener el enfriamiento rápido de la corriente de producto gaseoso para producir partículas ultrafinas. Esto produce un enfriamiento por dilución de la corriente de producto gaseoso para formar partículas ultrafinas.

10 Haciendo referencia a continuación a la figura 3, se representa una vista en perspectiva de una pluralidad de puertos de inyección 40 de corrientes de enfriamiento de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención. En esta realización particular, se representan seis (6) puertos de inyección de corrientes de enfriamiento, en el que cada puerto se dispone con un ángulo " $\theta$ " de separación unos de los otros a lo largo de la circunferencia de la cámara de reactor 20. Se podrá apreciar que " $\theta$ " puede tener el mismo o diferente valor de puerto a puerto. En ciertas realizaciones de la presente invención, por lo menos se proporcionan cuatro (4) puertos de inyección 40 de corrientes de enfriamiento, en algunos casos por lo menos seis (6) puertos de inyección de corrientes de enfriamiento están presentes o, en otras realizaciones, están presentes doce (12) o más puertos de inyección de corrientes de enfriamiento. En ciertas realizaciones, cada ángulo " $\theta$ " tiene un valor de no más de 90°. En ciertas realizaciones, las corrientes de enfriamiento se inyectan en la cámara de plasma normales (con un ángulo de 90°) al flujo del producto de reacción gaseoso. En algunos casos, sin embargo, se puede utilizar desviaciones positivas o negativas del ángulo de 90°, hasta de 30°

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, tal como se representa en la figura 2, una o más corrientes de envoltura se inyectan en la cámara de plasma aguas arriba del miembro de convergencia. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "corriente de envoltura" se refiere a una corriente de gas que se inyecta antes del miembro de convergencia y que se inyecta con caudal (es) y ángulo (s) de inyección que producen una barrera que separa la corriente de producto gaseoso de las paredes de la cámara de plasma, incluyendo la porción de convergencia de los miembros convergentes. El material utilizado en la (s) corriente (s) de envoltura no está limitado, siempre que la (s) corriente (s) actúe (n) como una barrera entre la corriente de producto gaseoso y la porción de convergencia del miembro de convergencia, como se ilustra, para impedir, por lo menos en un grado significativo, que el material se pegue a la superficie interior de las paredes de la cámara de plasma, incluyendo el miembro de convergencia. Por ejemplo, los materiales adecuados para su uso en la (s) corriente (s) de envoltura (s) incluyen, pero no están limitados a, los materiales descritos con anterioridad con respecto a las corrientes de enfriamiento. Una entrada de suministro de la corriente de envoltura se muestra en la figura 2 como 70 y la dirección del flujo se indica por el número 71.

40 Por la selección adecuada de las dimensiones del miembro de convergencia, la cámara de plasma 20 puede ser operada a presión atmosférica, o ligeramente inferior a la presión atmosférica, o, en algunos casos, bajo una condición presurizada para conseguir el tiempo de residencia deseado, mientras que la cámara 26 aguas abajo del miembro de convergencia 22 se mantiene a una presión de vacío por la operación de un dispositivo de producción de vacío, tal como una bomba de vacío 60. Después de la producción de las partículas ultrafinas, las mismas pueden entrar entonces en una cámara de enfriamiento 26.

45 Como es evidente en la figura 2, en ciertas realizaciones de la presente invención, las partículas ultrafinas pueden circular desde la cámara de enfriamiento 26 a una estación de recogida 27 a través de una sección de enfriamiento 45, que puede comprender, por ejemplo, un tubo de enfriamiento con camisa. En ciertas realizaciones, la estación de recogida 27 comprende un filtro de mangas u otro medio de recogida. Si se desea, se puede utilizar un lavador 28 aguas abajo para condensar y recoger el material dentro de la corriente antes de que el flujo entre en la bomba de vacío 60.

El precursor puede ser inyectado bajo presión (tal como superior a de 1 a 100 atmósferas) a través de un pequeño orificio para alcanzar la velocidad suficiente para penetrar y mezclarse con el plasma. Además, en muchos casos la corriente inyectada de precursor se inyecta normal (con un ángulo de 90°) con el flujo de los gases de plasma. En algunos casos, desviaciones positivas o negativas del ángulo de 90°, hasta de 30° pueden ser deseadas.

55 La elevada temperatura del plasma evapora rápidamente el precursor. Puede haber una diferencia sustancial en los gradientes de temperatura y en los patrones de flujo de gas a lo largo de la longitud de la cámara de plasma 20. Se cree que, en la entrada de arco de plasma, el flujo es turbulento y hay un gradiente de temperatura alto; desde temperaturas de aproximadamente 20.000 K en el eje de la cámara a unos 375 K en las paredes de la cámara.

La cámara de plasma a menudo es construida de acero inoxidable, níquel, titanio, cobre, aluminio u otros materiales adecuados enfriados por agua. La cámara de plasma también se puede construir de materiales cerámicos para soportar un fuerte ambiente químico y térmico.

5 Las paredes de la cámara de plasma pueden ser calentadas internamente por una combinación de radiación, convección y conducción. En ciertas realizaciones, el enfriamiento de las paredes de la cámara de plasma impide la fusión y / o corrosión no deseadas en su superficie. El sistema utilizado para controlar tal enfriamiento debería mantener las paredes con la temperatura más alta que pueda permitir el material de la pared seleccionado, que a menudo es inerte a los materiales dentro de la cámara de plasma a las temperaturas de pared esperadas. Esto es cierto también con respecto a las paredes de la boquilla, que pueden ser sometidas a calor por convección y  
10 conducción.

La longitud de la cámara de plasma es determinada a menudo experimentalmente, en primer lugar por medio de un tubo alargado dentro del cual el usuario puede localizar la temperatura umbral objetivo. La cámara de plasma, a continuación, puede ser diseñada lo suficientemente larga para que los materiales tengan un tiempo de residencia suficiente a la temperatura elevada para alcanzar un estado de equilibrio y completar la formación de los productos  
15 finales deseados.

El diámetro interior de la cámara de plasma 20 puede ser determinado por las propiedades de fluido del plasma y de la corriente gaseosa en movimiento. En ciertas realizaciones, el diámetro interior de la cámara de plasma es suficientemente grande para permitir el flujo de gases necesarios, pero no tan grande para que se formen corrientes inducidas de recirculación o zonas estancadas a lo largo de las paredes de la cámara. Tales patrones de flujo negativos pueden enfriar los gases antes de tiempo y precipitar productos no deseados. En muchos casos, el diámetro interior de la cámara de plasma 20 es más del 100% del diámetro de plasma en el extremo de entrada de la cámara de plasma.

Los inventores han descubierto sorprendentemente que el procedimiento de la presente invención, que utiliza enfriamiento por dilución del flujo de enfriamiento en combinación con un miembro de convergencia, tal como, en algunos casos, una tobera convergente - divergente del tipo que se ha descrito con anterioridad, ofrece varios beneficios. En primer lugar, esta combinación permite el uso de tiempos de residencia suficientes de los materiales dentro del sistema de plasma que hacen que el uso de precursores sólidos sea práctico. En segundo lugar, el ensuciamiento de la cámara de plasma se puede minimizar, en particular en combinación con por lo menos una corriente de envoltura que se utiliza como se ha descrito con anterioridad, puesto que la cantidad de material que se pega a la superficie interior del miembro de convergencia se reduce o, en algunos casos, es eliminada. En tercer lugar, la combinación que se utiliza en la presente invención permite la recogida de partículas ultrafinas en un único punto de recogida, tal como un filtro de mangas, depositándose una cantidad mínima de partículas ultrafinas dentro de la cámara de enfriamiento o de la sección de enfriamiento que se ha descrito con anterioridad.

Además, en la presente memoria descriptiva se describen composiciones de recubrimientos que comprenden partículas ultrafinas producidas mediante un procedimiento de la presente invención. Las partículas ultrafinas pueden estar presentes en las composiciones de recubrimiento en una cantidad del 3 al 50 por ciento en volumen, tal como del 8 al 30 por ciento en volumen, o, en ciertas realizaciones, del 10 al 18 por ciento en volumen, en el que los porcentajes de volumen se basan en el volumen total de la composición de recubrimiento.

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento comprende una resina formadora de película. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "resina formadora de película" se refiere a las resinas que pueden formar una película continua auto soportada sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato con la retirada de cualquier diluyente o portador presentes en la composición o con el curado a temperatura ambiente o a temperatura elevada.

Las resinas formadoras de película que pueden ser utilizados en las composiciones de recubrimiento de la presente invención incluyen, sin estar limitadas a, las que se utilizan en las composiciones de recubrimiento de la industria automotriz OEM, composiciones de recubrimiento de acabado automotriz, composiciones de recubrimiento industriales, composiciones de recubrimiento arquitectónicas, composiciones de recubrimiento de bobinas, y composiciones de recubrimiento aeroespacial, entre otras.

En ciertas realizaciones, la resina formadora de película incluida en las composiciones de recubrimiento comprenden una resina termoestable formadora de película. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "termoestable" se refiere a las resinas que se "ajustan" irreversiblemente con el curado o la reticulación, en las que las cadenas de polímero de los componentes poliméricos se unen entre sí por enlaces covalentes. Esta propiedad está asociada generalmente a una reacción de reticulación de los componentes de la composición, inducida a menudo, por ejemplo, por calor o radiación. Véase Hawley, Gessner G., Diccionario Condensado de Química, novena edición, página 856; Recubrimientos Superficiales, vol. 2, Asociación de Químicos de Aceite y Color, Australia, Libros para la Educación TAFE (1974). Las reacciones de curado o reticulación también se pueden realizar en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, una resina termoestable no se funde por la aplicación de calor y es insoluble en solventes. En otras realizaciones, la resina formadora de película incluida en las composiciones de recubrimiento comprende una resina termoplástica. Tal como se utiliza en la presente

memoria descriptiva, la expresión "termoplástica" se refiere a las resinas que comprenden componentes poliméricos que no están unidos por enlaces covalentes y por lo tanto puede experimentar el flujo de líquido con el calentamiento y son solubles en disolventes. Véase Saunders, K. J, Química de los Polímeros Orgánicos, páginas 41 - 42, Chapman and Hall, Londres (1973).

5 Las resinas formadoras de película adecuadas para su uso en las composiciones de recubrimiento, por ejemplo, las formadas por la reacción de un polímero que tiene por lo menos un tipo de grupo reactivo y un agente de curado que tiene grupos reactivos, reaccionan con el o los grupo (s) reactivo (s) del polímero. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "polímero" incluye oligómeros, e incluye, sin limitación, tanto homopolímeros como copolímeros. Los polímeros pueden ser, por ejemplo, poliéster acrílico saturado o insaturado,  
10 poliuretano o poliéter, polivinilo, celulosa, acrilato, polímeros basados en silicio, co – polímeros de los mismos, y sus mezclas, y pueden contener grupos reactivos, tales como epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, amida, y grupos carbamatos y carboxilatos, entre otros, incluidas las mezclas de los mismos.

Los polímeros acrílicos adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en la publicación de la solicitud de patente norteamericana 2003/0158316 A1 en [0030] - [0039]. Los polímeros de poliéster adecuados incluyen, por ejemplo,  
15 los descritos en la publicación de la solicitud de patente norteamericana 2003/0158316 A1 en [0040] - [0046]. Los polímeros de poliuretano adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en la publicación de la solicitud de patente norteamericana 2003/0158316 A1 en [0047] - [0052]. Los polímeros adecuados basados en silicio están definidos en la patente norteamericana número. 6.623.791 en la columna 9, líneas 5 - 10.

Como se ha indicado con anterioridad, ciertas composiciones de recubrimiento pueden incluir una resina formadora de película que se forma por el uso de un agente de curado. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "agente de curado" se refiere a un material que promueve la "curación" de componentes de la composición. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "curado" significa que cualesquiera de los componentes reticulables de la composición están reticulados, al menos parcialmente. En ciertas realizaciones, la densidad de reticulación de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulación,  
20 oscila entre el 5 por ciento y el 100 por ciento de la reticulación completa, tal como del 35 por ciento al 85 por ciento de la reticulación completa. Los especialistas en la técnica entenderán que la presencia y el grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, puede ser determinada por una variedad de procedimientos, tales como el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) utilizando un analizador MK III DMTA de Polymer Laboratories, tal como se describe en la patente norteamericana número 6.803.408, desde la columna 7, línea 66 a la columna 8,  
25 línea 18.

Se puede utilizar cualquiera de una variedad de agentes de curado conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, resinas aminoplásticas y fenoplásticas adecuadas ejemplares se describen en la patente norteamericana número 3.919.351 desde la columna 5, línea 22 a la columna 6, línea 25. Poliisocianatos e isocianatos bloqueados adecuados ejemplares se describen en la patente norteamericana número 4.546.045 en la columna 5, líneas 16 a 38, y en la patente norteamericana número. 5.468.802 en la columna 3, líneas 48 a 60. Anhídridos adecuados ejemplares se describen en la patente norteamericana número 4.798.746 en la columna 10, líneas 16 a 50, y en la patente norteamericana número. 4.732.790 en la columna 3, líneas 41 a 57. Poliepóxidos adecuados ejemplares se describen en la patente norteamericana número 4.681.811 en la columna 5, líneas 33 a 58. Poliácidos adecuados ejemplares se describen en la patente norteamericana número 4.681.811 desde la columna 6, línea 45 a la columna 9, línea 54. Polioles adecuados ejemplares se describen en la patente norteamericana número 4.046.729 desde la columna 7, línea 52 a la columna 8, línea 9; desde la columna 8, línea 29 a la columna 9, línea 66, y en la patente norteamericana número 3.919.315 desde la columna 2, línea 64 a la columna 3, línea 33. Poliaminas adecuadas ejemplares se describen en la patente norteamericana número 4.046.729 desde la columna 6, línea 61 a la columna 7, línea 26, y en la patente norteamericana número 3.799.854 en la columna 3, líneas 13 a 50. Se pueden utilizar mezclas adecuadas de agentes de curado, tales como los descritos con anterioridad.  
35  
40  
45

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento se formulan como una composición de un componente en la que un agente de curado se mezcla con otros componentes de la composición para formar una composición estable al almacenamiento. En otras realizaciones, las composiciones pueden ser formuladas como una composición de dos componentes, en la que se añade un agente de curado con una mezcla pre - formada de otros componentes de la composición, justo antes de la aplicación.  
50

En ciertas realizaciones, la resina formadora de película está presente en las composiciones de recubrimiento en una cantidad superior al 30 por ciento en peso, tal como desde el 40 hasta el 90 por ciento en peso, o, en algunos casos, del 50 al 90 por ciento en peso, basándose el porcentaje en peso en el peso total de la composición de recubrimiento. Cuando se utiliza un agente de curado, el mismo puede estar presente, en ciertas realizaciones, en una cantidad de hasta el 70 por ciento en peso, tal como del 10 al 70 por ciento en peso; tal porcentaje en peso se basa también en el peso total de la composición de recubrimiento.  
55

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento son en forma de composiciones de recubrimiento líquido, ejemplos de las cuales incluyen composiciones de recubrimiento de capa acuosa y de base solvente y composiciones de recubrimiento electrodepositable. Las composiciones de recubrimiento también pueden ser en forma de un sólido co - reaccionable en forma de partículas, es decir, una composición de recubrimiento en polvo.  
60



Con independencia de la forma, las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden ser pigmentadas o transparentes, y pueden ser utilizadas solas o en combinación, como imprimaciones, capas de base, o capas superiores.

5 En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento también puede comprender otros ingredientes opcionales, tales como aquellos ingredientes que son bien conocidos en la técnica de la formulación de recubrimientos de superficies. Tales ingredientes opcionales pueden comprender, por ejemplo, agentes tensoactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, rellenos, agentes anti - gases, co - solventes orgánicos, catalizadores, antioxidantes, estabilizadores de luz, absorbentes de UV y otros agentes auxiliares acostumbrados. Cualesquiera aditivos conocidos en la técnica pueden ser utilizados, siempre que no existan  
10 problemas de compatibilidad. Ejemplos no limitativos de estos materiales y las cantidades adecuadas incluyen aquellos descritos en las patentes norteamericanas números 4.220.679; 4.403.003; 4.147.769 y 5.071.904.

15 En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento también incluyen un colorante. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "colorante" significa cualquier sustancia que da color y / o opacidad y / o otros efectos visuales a la composición. El colorante se puede añadir a la capa en cualquier forma adecuada, tal como en partículas discretas, dispersiones, soluciones y / o escamas. Se puede utilizar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

20 Colorantes ejemplares incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los que son utilizados en la industria de pinturas y / o los que están listados en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble, pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden ser incorporados en los recubrimientos mediante el uso de un vehículo para moler, tal como un vehículo para moler acrílico, cuyo uso será familiar a los expertos en la técnica.

25 Ejemplos de pigmentos y / o de composiciones de pigmentos incluyen, pero no están limitados a, pigmento crudo de carbazol dioxacina, azoico, monoazoico, disazoico, naftol AS, tipos de sal, bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, pirrol dicetopyrrolo, tioíndigo, antraquinona, indantreno, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, diantrona, dioxacina, triarilcarbonio, pigmentos de quinofalona, diceto pirrolo pirrol rojo ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro de carbón y mezclas de los mismos. Las expresiones "pigmento" y "relleno coloreado" se pueden utilizar  
30 indistintamente.

Colorantes ejemplares incluyen, pero no están limitan a aquellos que son solventes y / o de base acuosa, tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno de aluminio, y quinacridona.

35 Tintes ejemplares incluyen, pero no están limitados a, los pigmentos dispersados en portadores con base de agua o miscibles en agua tales como AQUA - CHEM 896 comercialmente disponible en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponibles en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

40 Como se ha indicado con anterioridad, el colorante puede ser en forma de una dispersión, incluyendo pero no limitado a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes y / o partículas colorantes de nanopartículas altamente dispersas que producen un color visible y / o la opacidad y / o el efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes, tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula inferior a 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm. Las nanopartículas pueden ser producidas moliendo cargas de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de moler que tiene un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Dispersiones de nanopartículas ejemplares y los procedimientos para producirlas están identificadas en la patente norteamericana número 6.875.800 B2. Las  
45 dispersiones de nanopartículas también pueden ser producidas por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re - aglomeración de las nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede utilizar una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, una "dispersión de nanopartículas recubiertas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una  
50 nanopartícula y un recubrimiento de resina en la nanopartícula. Dispersiones ejemplares de nanopartículas recubiertas con resina y los procedimientos para producir las mismas son identificados en la publicación de solicitud de patente norteamericana número 2005 - 0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la solicitud provisional norteamericana número 60/482.167 presentada el 24 de junio 2003, y la solicitud de patente norteamericana número de serie 11 / 337.062, presentada el 20 de enero de 2006.

55 Composiciones de efectos especiales ejemplares que pueden ser utilizadas en las composiciones de recubrimiento incluyen pigmentos y / o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, nacarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y / o cambio de color. Composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras características perceptibles, tales como opacidad o textura. En ciertas realizaciones, las composiciones de efectos

especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color de la capa cambie cuando la capa se ve desde diferentes ángulos. Composiciones de efecto de color ejemplares están identificadas en la patente norteamericana número 6.894.086. Composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica transparente recubierta y / o mica sintética, silicona recubierta, alúmina recubierta, un pigmento transparente de cristal líquido, un recubrimiento de cristal líquido, y / o cualquier otra composición en la que se produce interferencia por un diferencial de índice de refracción en el material y no debido al diferencial de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones, una composición fotosensible y / o una composición fotocromática, que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, puede ser utilizada en las composiciones de recubrimiento. Las composiciones fotocromáticas y / o fotosensibles pueden ser activadas por la exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando se excita la composición, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando la exposición a la radiación se elimina, la composición fotocromática y / o fotosensible pueden volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En ciertas realizaciones, la composición fotocromática y / o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y mostrar un color en un estado excitado. Un cambio completo de color puede aparecer en cuestión de milisegundos a varios minutos, como por ejemplo de 20 segundos a 60 segundos. Composiciones fotocromáticas y / o fotosensibles ejemplares incluyen tintes fotosensibles.

En ciertas realizaciones, la composición fotosensible y / o la composición fotocromática pueden estar asociadas con y / o unidas al menos parcialmente, por ejemplo, por enlace covalente, a un polímero y / o materiales poliméricos de un componente polimerizable. A diferencia de algunos recubrimientos en los que la composición fotosensible pueden emigrar fuera del recubrimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y / o composición fotocromática asociadas con, y / o unidas al menos parcialmente a un polímero y / o componente polimerizable presentan una migración mínima fuera del recubrimiento. Composiciones fotosensibles y / o composiciones fotocromáticas ejemplares y los procedimientos para producirlas son identificadas en la solicitud norteamericana número de serie 10/892,919 presentada el 16 de julio de 2004.

En general, el colorante puede estar presente en una cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto visual y / o el efecto de color deseados. El colorante puede comprender desde 1 al 65 por ciento en peso de las composiciones actuales, tales como del 3 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso, estando basado el porcentaje en peso en el peso total de la composición.

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento también comprenden partículas resistente a la corrosión convencionales. Las partículas resistentes a la corrosión adecuadas incluyen, pero no están limitadas a, fosfato de hierro, fosfato de cinc, sílice con intercambio de calcio iónico, sílice coloidal, sílice amorfa sintética y molibdatos, tales como molibdato de calcio, molibdato de cinc, molibdato de bario, molibdato de estroncio, y mezclas de los mismos. La sílice con intercambio de calcio iónico adecuada se encuentra disponible comercialmente en W. R. Grace & Co. como SHIELDDEX® AC3 y / o SHIELDDEX® C303. La sílice amorfa adecuada se encuentra disponible en W. R. Grace & Co. bajo el nombre comercial SYLOID®. El fosfato hidroxilo de zinc adecuado se encuentra disponible comercialmente en Elementis Specialties, Inc. bajo la marca registrada NALZIN® 2.

Estas partículas resistente a la corrosión no de cromo convencionales típicamente tienen un tamaño de partícula de aproximadamente un micrómetro o mayor. En ciertas realizaciones, estas partículas están presentes en las composiciones de recubrimiento en una cantidad que oscila entre el 5 y el 40 por ciento en peso, tal como del 10 al 25 por ciento en peso, estando basados los porcentajes en peso en el peso total de sólidos de la composición.

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento pueden comprender partículas resistentes a la corrosión seleccionadas de (i) partículas que tienen un diámetro esférico equivalente calculado de no más de 200 nanómetros y que comprenden uno o más óxidos inorgánicos, en las que por lo menos un óxido comprende cinc, cerio, itrio, manganeso, magnesio, molibdeno, litio, aluminio, magnesio o calcio, (ii) partículas que comprende una red de óxido inorgánico que comprende una pluralidad de materiales inorgánicos, (iii) partículas que comprenden una arcilla tratada con un lantánido y / o sal metálicas de transición, y / o (iv) partículas que comprende un óxido inorgánico en combinación con un agente tampón. Tales materiales se describen en la solicitud de patente norteamericana en tramitación junto con la presente número de serie 11/213.136.

Las composiciones de recubrimiento se puede preparar por cualquiera de una variedad de procedimientos. Las composiciones de recubrimiento se pueden preparar mezclando primero una resina formadora de película, las partículas ultrafinas, y un diluyente, tal como un disolvente orgánico y / o agua, en un recipiente cerrado que contiene medios para moler cerámicos. La mezcla se somete a condiciones de esfuerzo cortante elevado, tal como agitar la mezcla en un agitador de alta velocidad, hasta que una dispersión homogénea de partículas permanezca suspendida en la resina formadora de película, sin que partículas visibles se sedimenten en el contenedor. Si se desea, cualquier modo de aplicar la tensión a la mezcla puede ser utilizado, siempre y cuando se aplique suficiente tensión para conseguir una dispersión estable de las partículas en la resina formadora de película.

Las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar a un sustrato por técnicas de aplicación conocidas, tales como inmersión o sumergiéndolas, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, cepillado, o recubrimiento por rodillos. Se pueden utilizar técnicas de pulverización y equipos habituales para la pulverización aérea y pulverización electrostática, ya sean por procedimientos manuales o automáticos. Aunque las composiciones de recubrimiento se puede aplicar a diversos sustratos, tales como madera, metal, vidrio, tela, plástico, espuma, incluyendo sustratos elastoméricos y similares, en muchos casos, el sustrato comprende un metal.

En ciertas realizaciones de las composiciones de recubrimiento después de la aplicación de la composición al sustrato, se forma una película en la superficie del sustrato extrayendo el solvente, es decir, el solvente orgánico y / o el agua, fuera de la película por calentamiento o por un período de secado al aire. Las condiciones adecuadas de secado dependerán de la composición particular y / o la aplicación, pero en algunos casos, un tiempo de secado de aproximadamente 1 a 5 minutos a una temperatura de unos 20 a 121°C (80 a 250°F) será suficiente. Se puede aplicar más de una capa de recubrimiento si se desea. Por lo general, entre las capas, la capa que se ha aplicado previamente es destellada, es decir, se expone a las condiciones ambientales durante 10 a 30 minutos. En ciertas realizaciones, el grosor de la capa es de 1,3 a 127 micrómetros (0,05 a 5 milésimas de pulgada), tal como de 1,3 a 76,2 micrómetros (de 0,05 a 3,0 milésimas de pulgada). La composición de recubrimiento a continuación se puede calentar. En la operación de curado, los disolventes se eliminan y los componentes reticulables de la composición, si hay alguno, son reticulados. La operación de calentamiento y de curado a veces se realiza a una temperatura en el rango de 71 a 177°C (de 160 a 350°F), pero, si es necesario, se pueden utilizar temperaturas menores o mayores.

Además, se describen recubrimientos compuestos de varios componentes que comprenden al menos una capa de recubrimiento depositada por una composición de recubrimiento anterior. En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento compuestas de varios componentes comprenden una composición de formación de película de capa de base que actúa como una capa de base (a menudo una capa de color pigmentada) y una composición formadora de película aplicada sobre la capa de base que actúa como una capa superior (a menudo una capa transparente o traslúcida).

En estas realizaciones, la composición de recubrimiento de la que se deposita la capa de base y / o la capa superior, puede comprender, por ejemplo, cualquiera de las composiciones de recubrimiento convencionales de la capa de base conocidas por los expertos en la técnica de , por ejemplo, formular composiciones de recubrimiento OEM automotriz, composiciones de recubrimiento de acabado automotriz, composiciones de recubrimiento industriales, composiciones de recubrimiento arquitectónicas, composiciones de recubrimiento de bobinas, y composiciones de recubrimiento aeroespacial, entre otras. Tales composiciones incluyen típicamente una resina formadora de película que puede incluir, por ejemplo, un polímero acrílico, un poliéster, y / o un poliuretano. Resinas formadoras de películas ejemplares se desvelan en la patente norteamericana número. 4.220.679, de la columna 2, línea 24 a la columna 4, línea 40, así como en la patente norteamericana número 4.403.003, la patente norteamericana número. 4.147.679 y la patente norteamericana número 5.071.904.

En la presente memoria descriptiva se desvelan sustratos, tales como sustratos metálicos, al menos parcialmente recubiertos con una composición de recubrimiento como se ha descrito con anterioridad, así como sustratos, tales como sustratos metálicos, al menos parcialmente cubiertos con un recubrimiento compuesto de varios componentes, como se ha descrito con anterioridad.

El siguiente ejemplo es para ilustrar la invención, que no se debe considerar como limitador de la presente invención a sus detalles. Todas las partes y porcentajes presentados en los ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son en peso, a menos que se indique lo contrario.

### **Ejemplo 1**

Se realizó una simulación por ordenador de un sistema de reactor de plasma que comprende un reactor aislado, inyección de gas de envoltura a lo largo de la pared de reactor, e inyección de corriente de enfriamiento aguas abajo de un miembro de convergencia, para mostrar que las partículas ultrafinas pueden ser producidas a partir de precursores sólidos. En la simulación, el sistema de reactor principal incluye una antorcha de plasma de CC operada con 60 litros por minuto estándar de gas portador de argón y 13 kilovatios de potencia suministrada al reactor. Para la simulación, el polvo de sílice con un tamaño medio de partícula de 25 micrómetros fue alimentado al reactor con un caudal de 2,5 gramos por minuto a través de un alimentador de polvo asistido por gas situado en la salida de la antorcha de plasma. En el alimentador de polvo, aproximadamente 4 litros por minuto estándar de argón se utilizó como gas portador. Para la simulación, el reactivo de oxígeno se inyectó a 10 litros por minuto estándar a través de dos boquillas de diámetro 3,175 mm (1/8 de pulgada) situadas separadas 180° a 1,7526 cm (0,69 pulgadas) aguas abajo del puerto de inyección de polvo y se inyectó aire de envoltura usando varias orientaciones de remolino a través de ambos: (1) tres boquillas de diámetro 6,35 mm (1/4 pulgada) separadas 120° en el extremo de entrada de la sección de reactor cilíndrica en V con un caudal de 100 litros por minuto estándar, y (2) doce boquillas de diámetro 3,175 mm (1/8 pulgada) situadas con una separación de 30° en el inicio de la sección cónica de reactor con un caudal de 100 litros por minuto estándar. Después de una sección cilíndrica de reactor de 40,64 cm (16 pulgadas) de largo y una sección de reactor cónica convergente de 20,32 cm (8 pulgadas) de largo hay un

puerto de inyección de gas que incluye seis boquillas de diámetro 3,175 mm ( $\frac{1}{8}$  pulgadas) separadas 60° a través de las cuales se inyectó aire de enfriamiento con un caudal de 100 litros por minuto estándar.

5 La distribución de temperaturas y el comportamiento de flujo de fluido en el reactor que se ha descrito con anterioridad se simuló utilizando un software de Modelado de Flujo FLUENT®, versión 6.2, disponible comercialmente en Fluent, Inc., Lebanon, New Hampshire. Utilizando las condiciones descritas con anterioridad, los resultados de la simulación mostraron que las partículas de sílice que tenían un tamaño medio de partícula de 25 micrómetros necesitaban alrededor de 8 milisegundos de tiempo de residencia en la zona de alta temperatura del sistema de reactor para la vaporización completa.

10 Sobre la base de la simulación por ordenador que se ha descrito con anterioridad, se cree que la construcción de una realización física de un sistema de este tipo y la producción de partículas ultrafinas a partir de un precursor sólido utilizando tal sistema, es una cuestión de mera rutina y de aplicación mecánica.

### **Ejemplo 2**

15 Las partículas fueron preparadas utilizando un sistema de reactor de plasma térmico de CC. El sistema de reactor de plasma incluía una antorcha de plasma de CC (un Cañón de Pulverización de Plasma Modelo SG - 100 disponible comercialmente en Praxair Technology, Inc., Danbury, Connecticut) operado con un caudal de 120 litros por minuto estándar de gas portador de argón y 30 kilovatios de potencia suministrada a la antorcha. Polvo de óxido de tungsteno sólido (disponible comercialmente en Sigma - Aldrich Co., St Louis, Missouri) fue alimentado al reactor con un caudal de 4,2 gramos por minuto a través de un alimentador de polvo asistido por gas (Modelo 1264 disponible comercialmente en Praxair Technology) situado en la salida de la antorcha de plasma. En el alimentador de polvo, se suministraron 3,1 litros por minuto estándar de argón como gas portador. El oxígeno se suministró con un caudal de 8 litros por minuto estándar a través de dos boquillas de diámetro 3,175 mm ( $\frac{1}{8}$  pulgadas) separadas 180° a 6,35 mm ( $\frac{1}{4}$  pulgada) aguas abajo del puerto de inyección de polvo. Se inyectó aire de envoltura a través de doce boquillas de diámetro 3,175 mm ( $\frac{1}{8}$  pulgadas) separadas 30° al principio de la sección cónica de reactor con un caudal de 100 litros por minuto estándar. Después de una sección de reactor de 40,64 cm (16 pulgadas) de longitud y una sección de reactor convergente cónica de 21,59 cm (8,5 pulgadas) de longitud había un puerto de inyección de gas que incluía seis boquillas de diámetro 3,175 mm ( $\frac{1}{8}$  pulgadas) separadas 60° radialmente. El aire de enfriamiento se inyectó a través de las seis boquillas de diámetro 3,175 mm ( $\frac{1}{8}$  pulgadas) con un caudal de 270 litros por minuto estándar.

30 El tamaño de partícula medio fue de 20 micrómetros para el material de alimentación. Para las partículas de óxido de tungsteno producidas, el área superficial específica medida B. E. T. fue de 59 metros cuadrados por gramo, utilizando el analizador modelo Gemini 2360 y el diámetro esférico equivalente calculado fue de 14 nanómetros.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de fabricación de las partículas ultrafinas, que comprende:
  - (a) introducir un precursor sólido que comprende un óxido y / o un carburo en una cámara de plasma,
  - (b) calentar el precursor en la cámara de plasma, produciendo una corriente de producto gaseoso;
  - 5 (c) hacer pasar la corriente de producto gaseoso a través de un miembro de convergencia, y a continuación,
  - (d) poner en contacto la corriente de producto gaseoso con una pluralidad de corrientes de enfriamiento que se inyectan en la cámara de plasma a través de una pluralidad de puertos de inyección de corrientes de enfriamiento, en el que las corrientes de enfriamiento se inyectan con caudales y ángulos de inyección que producen el choque de las corrientes de enfriamiento entre sí dentro de la corriente de producto gaseoso, con lo que se producen partículas ultrafinas, e
  - 10 (e) inyectar una corriente de envoltura aguas arriba de los miembros convergentes.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el precursor entra en contacto con un gas portador antes del calentamiento.

15

FIG. 1

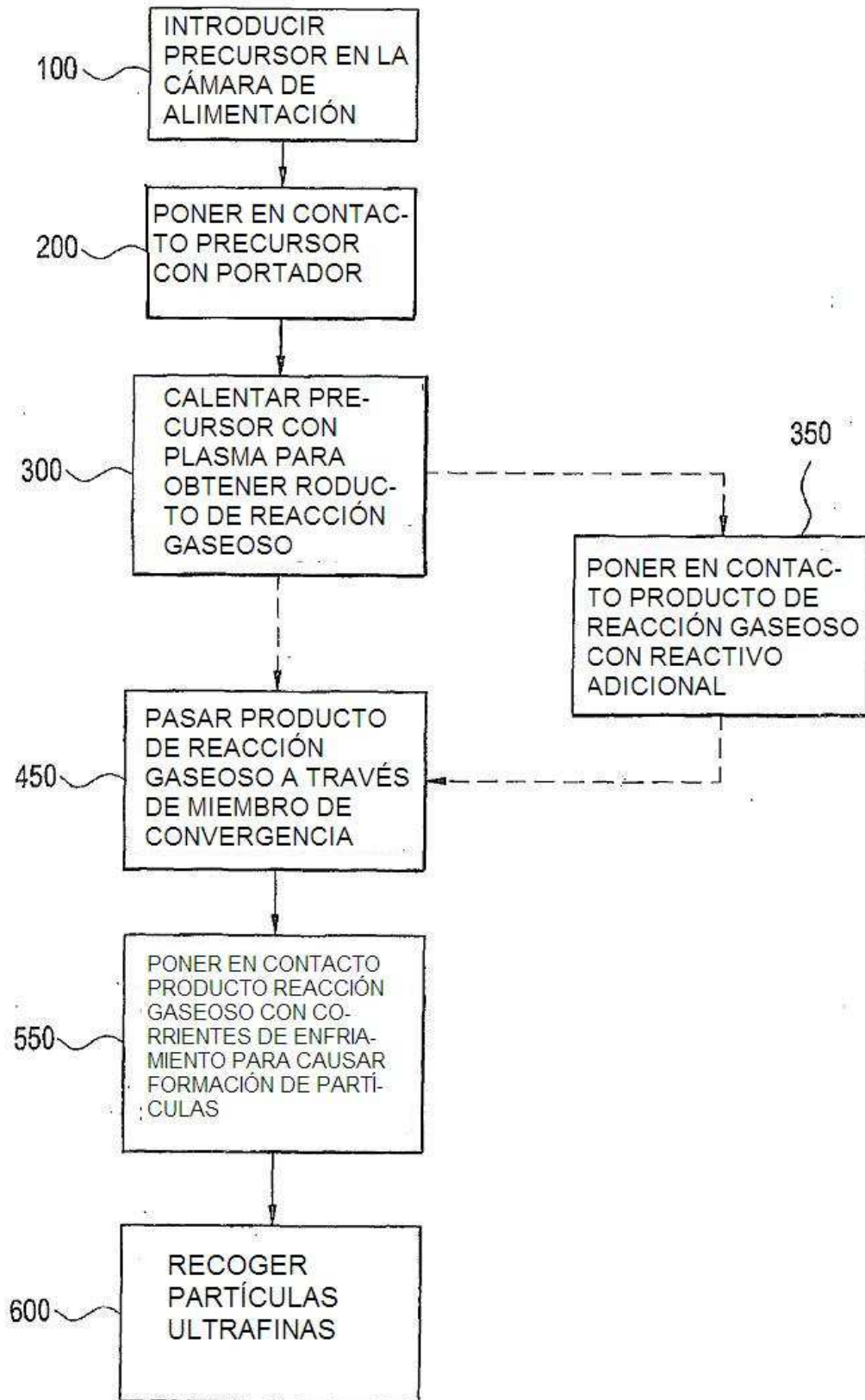


FIG. 2

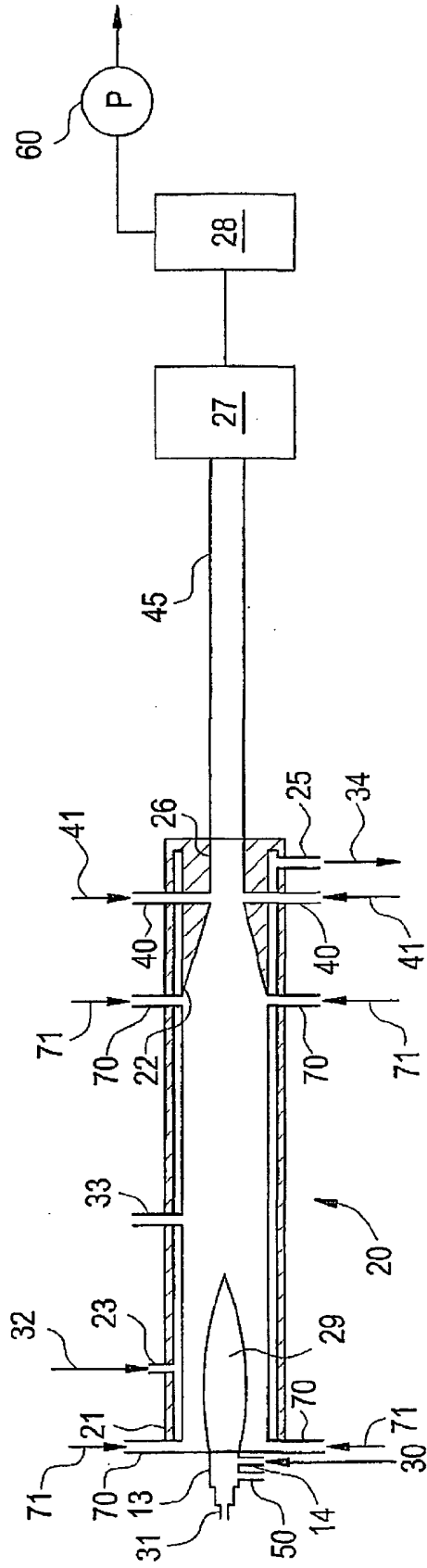


FIG. 3

