(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 460 574**

(51) Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
C04B 41/85 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2008** **E 08813055 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2014** **EP 2337821**

(54) Título: **Polvos cerámicos recubiertos con una capa de nanopartículas y proceso para obtención de los mismos**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2014

(73) Titular/es:

INNOVNANO-MATERIAIS AVANÇADOS, S.A. (100.0%)
Rua Edmundo Manuel da Silva, N°34
7600 000 Aljustrel, PT

(72) Inventor/es:

CALADO DA SILVA, JOÃO MANUEL y
DOS SANTOS ANTUNES, ELSA MARISA

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 460 574 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

Polvos cerámicos recubiertos con una capa de nanopartículas y proceso para obtención de los mismos

Dominio técnico de la invención

La presente invención se relaciona con polvos cerámicos recubiertos con capas de nanopartículas de estructuras cristalinas, espesor, grados de adhesión y tamaño de cristalita múltiples y procesos para obtener estos polvos recubiertos.

Por lo tanto, los polvos cerámicos de acuerdo con la presente invención presentan propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, catalíticas y reactivas sustancialmente diferentes de las de partículas no recubiertas, lo que las hace particularmente atractivas para un conjunto de aplicaciones en el campo de la nanotecnología, tales como electrónica - por ejemplo en producción de semiconductores, la biomedicina – por ejemplo, en tratamientos para el cáncer con nanopartículas magnéticas con superficie recubierta con nanopartículas funcionalmente potenciadas con el fin de adherirse a anticuerpos específicos, química - por ejemplo, en fotocatálisis, en la industria de la cerámica – tales como para obtener aditivos de sinterización, en aplicaciones en energía – tales como en la deposición de materiales de nanográfito sobre las superficie de ciertos materiales, con el fin de incrementar su conductividad eléctrica.

Antecedentes de la invención

En los años anteriores, el uso de polvos de cerámica encapsulados en recubrimientos de nanopartículas ha sido el objetivo de intensa investigación en todo el mundo, para un vasto conjunto de aplicaciones, en los campos de la química, biomedicina, electrónica, cerámica y energía, pretendiendo obtener beneficio de la conjugación de las propiedades de la partícula base y los efectos únicos introducidos por la capa de nanopartículas, la cual compone el recubrimiento de su superficie.

Últimamente, considerando la carencia de conocimiento con relación al impacto resultante de la absorción de nanopartículas en los seres vivos, así como de las dificultades asociadas con su manejo, la técnica relacionada con la adhesión de la capa de nanopartículas a la superficie de partículas de dimensiones más grandes ha sido utilizada en la búsqueda de la conjugación de las propiedades únicas provistas por la nanodimensión, pero sin los riesgos asociados con la misma.

Los métodos usualmente utilizados para preparar recubrimientos cerámicos, se dividen generalmente en cuatro categorías:

I – Recubrimientos a través de procesos químicos (húmedos)

Las técnicas de microemulsión y deposición sol-gel son ejemplos en este proceso. En este último, las cuatro etapas principales son las siguientes:

a) Las partículas coloidales con las que se busca recubrir forman una dispersión estable en un líquido, el cual también comprende los precursores del recubrimiento;

b) Deposición de estos precursores sobre las superficies de las partículas por aspersión, inmersión o rotación;

c) Las partículas son polimerizadas durante la remoción de los estabilizantes, produciendo así un gel en una red continua;

d) El manejo térmico final da como resultado la remoción por pirólisis de los materiales orgánicos, dejando un recubrimiento cristalino o amorfo.

La principal dificultad en los procesos de recubrimiento a través de química húmeda consiste en el control de la velocidad de reacción de la formación de partículas de recubrimiento, haciendo difícil obtener recubrimientos uniformes, con altas adhesiones.

II. Recubrimientos través de deposición en fase gaseosa

La tecnología de deposición química en vapor (CVD) es un ejemplo muy común de esta categoría. En este caso, el precursor de recubrimiento es calentado y vaporizado a alta temperatura (700 – 1000 °C), siendo depositado después en un sustrato fijo.

Este es un método comúnmente utilizado en recubrimiento de herramientas; el espesor del recubrimiento es alto, típicamente entre 5 y 12 micrones, y no hay un recubrimiento de partículas individuales, sino más bien un sustrato que podría tener varias formas geométricas.

Otra técnica es la deposición por capa atómica (ALD) que permite formar capas finas en un sustrato sólido, comprendiendo dos etapas:

a) Un gas, usualmente un precursor organometálico gaseoso, es absorbido en la superficie del sustrato;

b) La reacción del primer precursor gaseoso con un segundo gas, que forma una monocapa, siendo el número de ciclos de reacción entre ambos precursores el factor que controla el espesor final de la película.

Otra técnica más elaborada consiste de la síntesis de partículas base y de las partículas de recubrimiento a partir de dos precursores gaseosos inyectados en diferentes momentos en un reactor de flujo de aerosol de pared caliente.

Un ejemplo clave de esta técnica es el recubrimiento de partículas de titania (TiO_2) con sílica ($Si0_2$). La principal desventaja de este método consiste en los bajos volúmenes de producción y sus altos costes.

III - Recubrimientos electroquímicos

Esta metodología aparte de la suspensión de partículas con las que se busca recubrir, las cuales se agregan a un conjunto de cationes, siendo los cationes reducidos electrogénicamente a continuación, formando un conjunto de nanopartículas conjunto que se deposita sobre la superficie de la partícula base. La formación y deposición de nanopartículas de óxido de cobre (CuO) sobre partículas de sílica (SiO_2) es un ejemplo clásico de la implementación de esta técnica.

IV – Recubrimientos en seco

Como ejemplo, la técnica de proyección, donde un objetivo cerámico denso que comprende el material de recubrimiento es asperjado con electrones, depositando así casi átomo por átomo en un sustrato, formando de esa manera una película. Sin embargo, cuando se trata de recubrir con partículas de dimensiones submicrométricas, se hace difícil obtener un recubrimiento homogéneo en la partícula, además del hecho de que es un método bastante costoso.

Se ha establecido que las cuatro familias de métodos previamente numerados presentan las siguientes limitaciones:

a. dificultad en el recubrimiento de partículas cerámicas individuales, siendo más apropiado para recubrimiento de sustratos o superficies. Esta dificultad se incrementa a medida que la dimensión de la partícula base se reduce;

b. dificultad extrema en la obtención de recubrimientos homogéneos, esencialmente en términos de espesor y áreas recubiertas;

c. fuerte limitación sobre el tipo de estructuras cristalinas de nanopartículas que constituyen el recubrimiento;

d. dificultad en la producción de recubrimientos con excelente adhesión a la partícula base;

e. dificultad en la obtención de recubrimientos formados por nanopartículas individualizadas sobre la superficie de la partícula base; normalmente, las partículas son producidas con un recubrimiento de una película continua. Esta es una limitación importante, una vez que no permite el beneficio de las ventajas de los efectos resultantes de la dimensión nanométrica;

f. dimensión alta extrema de la cristalita de partícula base y partícula de recubrimiento debido a la etapa de tratamiento térmico.

A su vez, el método propuesto por la presente invención consistente de la detonación de una emulsión (W/O), a la cual se ha agregado al menos previamente un precursor sólido, el cual se descompone durante la detonación de la emulsión, formando las nanopartículas que comprenden la composición, cantidad y estructura cristalina deseadas para el recubrimiento. Este método presenta una versatilidad enorme, dado que rápidamente permite dos medios de preparación diferentes de los polvos cerámicos recubiertos por una capa de nanopartículas:

a) Síntesis en la misma etapa de detonación de la emulsión (W/O), tanto de los polvos cerámicos que van a ser recubiertos como de las nanopartículas que forman la capa de recubrimiento. Para este propósito, se utilizan dos cinéticas de reacción de manera diferente para los precursores de los mismos, siendo la reacción de formación extremadamente rápida para los polvos cerámicos y más lentos en el caso de la descomposición de los precursores, lo cual deriva en las nanopartículas que componen la capa de recubrimiento.

b) Colocación previa en la composición de partida de la emulsión (W/O) de los polvos cerámicos que van a conformar el recubrimiento, ya preparados, junto con los precursores que durante la detonación se descomponen en las nanopartículas que formarán la capa de recubrimiento.

Además de dicha flexibilidad el proceso permite:

a. polvos cerámicos de recubrimiento tales como óxidos, carburos, nitruros, metales inertes, entre otros, desde dimensiones nanométricas hasta aproximadamente 500 micrones;

b. a partir de la adición de diferentes precursores a la emulsión (W/O) en proporciones estequiométricas y de la combinación entre ellos durante la reacción de detonación, se obtienen recubrimientos con nanopartículas de óxido en una multiplicidad de estructuras cristalinas (binaria, ternaria o superior), nitruros, metales inertes, carburos, sulfuros, etc.;

c. como resultado de las altas temperaturas, presiones y velocidad de proyección de las nanopartículas sobre la partícula base, se obtiene un recubrimiento con un grado de adhesión extremadamente alto;

d. la obtención de recubrimientos con nanopartículas individuales como si formaran una película continua, permitiendo por lo tanto el cambio de las propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, magnéticas y catalíticas de las partículas base;

e. la obtención de tamaños de cristalita inferiores a 50 y 20 nanómetros tanto para la partícula base como para las nanopartículas de recubrimiento respectivamente;

f. altas capacidades de producción de acuerdo con la alta velocidad de la reacción de detonación de la emulsión W/O.

El uso del concepto de la emulsión (W/O) para la síntesis de nanopartículas, está citado en “Metal oxidize powder synthesis by the Emulsion Combustion Method” Takas Tami, Kazumasa Takatori, Naoyoshi Watanabe and Nobuo Kamiya – Journal of Materials Research 13, 1099 (1999). En este documento se divulga un nuevo método para la síntesis de polvos de alúmina nanométricos (Método de combustión en emulsión – ECM), a partir de la combustión con aire atmosférico de una emulsión (W/O), siendo obtenidas partículas de alúmina huecas. Sin embargo el método de la presente invención utiliza un régimen diferente, dado que el tipo de reacción que ocurre es una detonación en vez de una combustión. Adicionalmente no requiere aire externo lo cual permite un mejor control sobre el tipo de productos y estructuras que se busca formar.

El documento US 5855827, a su vez, describe un proceso cíclico de detonación para la producción de polvos micrométricos y nanométricos y su proyección a alta velocidad en diferentes sustratos, obteniendo así superficies recubiertas. La detonación sucede en una mezcla gaseosa a la cual se agregan los metales de granulometría fina, formándose una suspensión. El proceso de la presente invención se separa del anterior debido al uso de una emulsión (W/O), en la fase líquida, a la cual se agregan o en la cual se disuelven los precursores sólidos, o incluso partículas cerámicas inertes, haciendo posible obtener partículas individuales recubiertas con una capa de nanopartículas.

Más recientemente, se ha hecho referencia a una detonación en emulsión (W/O) para la producción de materiales cerámicos, a saber en un conjunto de documentos:

El documento PT 103838, “Nanocrystaline spherical ceramic oxides, process for its synthesis and use thereof”, divulga un método de detonación a altas temperaturas (superior a 2000°C) de una emulsión (W/O) que comprende metales en su composición y al menos un precursor disuelto, para obtener partículas esféricas micrométricas densas. En el método de recubrimiento ahora divulgado, aunque también basado en la detonación en emulsión (W/O), esta emulsión se agrega con nuevos tipos de precursores, las partículas cerámicas inertes, con las que se busca recubrir precursores de nanopartículas sólidas, que son elementos críticos para su resultado final, recubiertos los polvos cerámicos con una capa de nanopartículas.

El documento PT 104085, “Ceramic materials of nanometric dimensión, process for its synthesis and use thereof”, divulga un método para obtener nanomateriales a temperatura baja (inferior a 2000 °C), a partir de la detonación de dos emulsiones (W/O), en donde la primera es para estabilizar el frente de detonación y la segunda tiene en su composición tres tipos de precursores: oxidantes disueltos en la fase interna, combustibles miscibles en la fase externa y metales o aleaciones en el estado sólido, que se combinan durante la detonación con el fin de sintetizar materiales de dimensión nanométrica. Sin embargo, en el método de la presente invención, la emulsión (W/O), adicionalmente a los tipos de precursores ya divulgados en el dicho documento, comprende al menos un precursor agregado a la emulsión (W/O) con el fin de garantizar una sinérgica deformación suficientemente diferenciada de la partícula base y las nanopartículas, con el fin de obtener un polvo cerámico recubierto con nanopartículas. En otra realización de la presente invención, la partícula cerámica inerte que se va a recubrir se agrega directamente a la emulsión (W/O) y, a diferencia de los precursores en el documento citado, no toma parte en la reacción de detonación en emulsión (W/O), permitiendo que las nanopartículas se depositen sobre su superficie.

El documento “Nano-$MnFe_2O_4$ powder synthesis by detonation of emulsion explosive” Xiao Hong Wang et al, Applied Physics A 90, 417 (2008), divulga la síntesis de nanopolvos de $MnFe_2O_4$ a partir de la detonación de una emulsión

(W/O), con los precursores de las nanopartículas disueltos en la emulsión (W/O) sensibilizada por un explosivo militar (RDX). Sin embargo, en el proceso de la presente invención, la emulsión (W/O), además de los oxidantes disueltos en su fase interna, citados igualmente en el dicho documento, requiere al menos un precursor agregado a la emulsión (W/O) de manera que se garantice una cinética formación suficientemente diferenciada de la partícula base y de las nanopartículas con el fin de obtener un polvo cerámico recubierto con nanopartículas. En otra realización de la presente invención, la partícula de cerámica inerte que se va a recubrir se agrega directamente a la emulsión (W/O) y, a diferencia de los precursores en el dicho documento, no toma parte en la reacción de detonación en emulsión (W/O), permitiendo que las nanopartículas se depositen sobre su superficie.

Descripción general de la invención

La presente invención se relaciona con polvos cerámicos recubiertos con una capa de nanopartículas con diferentes composiciones y un proceso para obtener los mismos.

Los recubrimientos de la presente invención presentan una multiplicidad de estructuras cristalinas, espesor de la capa de recubrimiento entre 5 y 150 nm, un porcentaje de área de superficie recubierta entre 50 a 95%, una alta adhesividad a la partícula base de soporte, cambio en sus propiedades y funcionalización de los polvos cerámicos base, para un conjunto múltiple de aplicaciones.

1 – Procesos para obtener los polvos cerámicos recubiertos con una capa de nanopartículas

El proceso para recubrir una superficie con una capa de nanopartículas de diferentes estructuras cristalinas, se basa en la introducción de al menos un precursor, en el estado sólido o disuelto en una emulsión (W/O), descomponiéndolo durante la detonación resultando en nanopartículas que se depositan sobre la partícula base que se busca recubrir.

La dicha emulsión prevista para detonar es del tipo (W/O), siendo utilizada ampliamente, por ejemplo, en la producción de emulsiones explosivas. Esta emulsión comprende dos fases enlazadas íntimamente, bajo la acción de un surfactante: la fase interna (acuosa) y la externa (insoluble).

El proceso de la presente invención puede comprender dos realizaciones diferentes, que difieren no solamente en la formación de la partícula base (A) que se va a recubrir, sino también en la introducción del precursor o precursores que originan las nanopartículas (b), de la capa de recubrimiento (figura 1).

Por lo tanto, mientras que en la primera invención tanto las partículas cerámicas de base como las nanopartículas de recubrimiento se forman durante la detonación de la emulsión (W/O), en la segunda realización las partículas cerámicas que se van a recubrir se colocan directamente y se homogenizan en la emulsión (W/O).

Los precursores de las nanopartículas de recubrimiento son agregados, en el primer caso, en el estado sólido, mientras que en el segundo caso, se disuelven en general en la estructura interna de la emulsión (W/O).

1.1 Síntesis de las partículas base A y de recubrimiento b

En este primer caso, tanto la partícula cerámica (A) y las nanopartículas de recubrimiento (b), son sintetizadas durante la etapa de detonación de la emulsión (W/O). El aspecto clave de esta variante, es que los precursores del polvo cerámico (A) previstos para recubrimiento y los precursores de las nanopartículas (b), que constituyen la capa de recubrimiento, presentan cinéticas de reacción muy diferentes, durante la detonación en emulsión (W/O).

Con el fin de obtener esto, los precursores de las partículas de cerámica básicas A son parte de la estructura interna de la emulsión, disueltas en su fase interna, mezcladas homogéneamente en la fase externa, o siendo metales con alta reactividad, lo cual les permite presentar una cinética de reacción extremadamente rápida, reaccionando dentro o inmediatamente detrás de la zona de reacción, la cual es la zona que precede y soporta el avance de la onda de choque, en el modelo de detonación clásico.

Mientras que los precursores sólidos de nanopartículas están en la forma de nitruros, sulfatos, carburos, cloruros, etc., para que estén en estado sólido y las reacciones de descomposición respectivas sean altamente endotérmicas, no reaccionan en la zona de reacción, sino en una fase muy subsecuente de la zona denominada Taylor (o de expansión de gas), zona en donde las partículas base A se forman realmente, una vez que las temperaturas son inferiores a sus puntos de fusión, dando como resultado el hecho de que su crecimiento basado en coalescencia no ocurre más.

Siendo así, las nanopartículas (b) son depositadas y recubren la superficie de las partículas base (A). Esta cinética más lenta de los precursores sólidos es evidenciada por la reducción (entre 100 a 1000 m/s, de acuerdo con la cantidad de precursores sólidos agregados) de la velocidad de detonación en emulsión (W/O), como resultado de un número más pequeño de especies gaseosas que se forman en la zona de reacción.

Está variante presenta una ventaja enorme durante la etapa de la detonación en emulsión (W/O), cuando tanto las partículas base (A) como las nanopartículas de la capa de recubrimiento (b) se forman.

El control apropiado de las variables del proceso permite obtener no solamente una multiplicidad enorme de partículas base de diferentes dimensiones y estructuras, sino también recubrimientos de nanopartículas base no solamente de estructuras binarias (dos elementos a partir de un precursor individual) sino también ternarias (a partir de dos precursores sólidos que se combinan durante su reacción de descomposición). Siendo así, por ejemplo, es posible obtener una partícula de cerámica base con una estructura tipo espina, tal como $MgAl_2O_4$ recubierta por nanopartículas también de $MgAl_2O_4$, siendo para tal cosa suficiente que la emulsión (W/O) contenga, en su fase interna, las cantidades estequiométricas de sales de magnesio y aluminio disueltas y, al mismo tiempo, también se agreguen y mezclen una cierta cantidad de precursores sólidos de los mismos elementos (magnesio y aluminio), dependiendo del espesor de recubrimiento buscado, siendo la cantidad de precursor más grande a medida que el espesor y el porcentaje de área recubierta se incrementan.

Por lo tanto, en una primera fase de detonación, las partículas base de $MgAl_2O_4$ se forman a partir de la reacción de las sales disueltas en la emulsión (W/O). En una segunda fase de la detonación, ocurre el proceso de coalescencia y crecimiento de las partículas formadas, y en una fase subsecuente, los precursores sólidos externos se descomponen y combinan, formando así las nanopartículas de $MgAl_2O_4$, las cuales se proyectan y recubren la partícula base de $MgAl_2O_4$.

Siendo así, y en forma de resumen, está variante del proceso para preparar polvos cerámicos recubiertos con una capa de nanopartículas está constituida por las siguientes etapas:

1.1.1 – Definición de la cantidad de precursores para incluir en la estructura de la emulsión (W/O)

Los componentes de la emulsión (W/O) son seleccionados del grupo de precursores oxidantes solubles, combustibles solubles, combustibles miscibles, dependiendo la selección de su naturaleza y proporción relativa de la fórmula empírica, tipo de estructura y dimensión del polvo cerámico (A) que se va a recubrir. Partiendo de la estequiometria de la reacción química, es posible calcular la cantidad necesaria de cada precursor para la formación de un compuesto dado, y es igualmente posible estimar a partir de la entalpía de la reacción química a la temperatura de detonación y el tiempo de coalescencia de las partículas. Con estos datos es posible estimar la dimensión de las partículas formadas.

1.1.2 – Preparación de la emulsión (W/O)

Después de definir la composición en la etapa previa, comienza la etapa para la formación de una emulsión (W/O), consistente de dos fases íntimamente enlazadas, bajo la acción de un surfactante: fase interna discontinua (acuosa) y fase externa continua (insoluble).

1.1.2.1 – Preparación de la fase interna

La fase interna de la emulsión (W/O) es un resultado de la disolución de los precursores en agua, de acuerdo con la composición de la emulsión seleccionada en 1.1.1. Esta fase es calentada hasta una temperatura entre (35 – 105°C) por encima del punto de cristalización de todos los componentes, con el fin de permitir su disolución completa, lo cual es importante para obtener una buena homogeneidad de los productos formados.

1.1.2.2 – Preparación de la fase externa

La fase externa de la emulsión (W/O) se obtiene mezclando los hidrocarburos materiales orgánicos, que la componen con un surfactante apropiado a valores de pH bajo (entre 2 y 5), a calentamiento suave entre 35 – 85°C, con el fin de garantizar la viscosidad apropiada de la mezcla a una temperatura cercana de la fase interna, lo cual es importante para garantizar una buena emulsificación de las dos fases requerida para llevar a cabo detonaciones estables y reproducibles.

1.1.2.3 – Emulsificación

La emulsión (W/O) de acuerdo con la presente invención se obtiene por emulsificación tanto de las fases interna como externa preparadas anteriormente de acuerdo con lo descrito previamente, en una matriz emulsificada, y subsecuentemente refinada a aproximadamente 60 – 150 psi, con el fin de obtener micelas de 1 a 10 micrones de forma que se produzca una emulsión estable, esto es, una emulsión no degradable durante la mezcla de los precursores restantes.

1.1.2.4 – Adición de un sensibilizador orgánico

Se añade aproximadamente 0,2 a 2% de un sensibilizador orgánico, tal como un poliestireno expandido o esferas plásticas sin contaminantes, a la emulsión (W/O), los cuales se consumen en la reacción de detonación y son

responsables para la regulación de la densidad hasta un valor entre 1,15 y 1,25 g/cm^3, con el fin de asegurar el nivel de sensibilidad, el cual es requerido para alcanzar una velocidad de detonación estable. La velocidad de detonación varía dependiendo de la densidad de la emulsión (W/O) entre 4000 y 6000 m/s.

1.1.2.5 – Adición de metales

De acuerdo con la dimensión de la partícula (A) que se va a recubrir, la adición de metales en el estado sólido está asociada, con homogeneización subsecuente en la emulsión (W/O). La homogeneización de la emulsión es fundamental para garantizar que los parámetros de la reacción de detonación permanezcan estables a lo largo del tiempo y el espacio.

La dimensión de la partícula A depende de la temperatura de reacción y el tiempo de coalescencia, y estos últimos dos parámetros varían de acuerdo con la cantidad de precursores y el material final producido, la temperatura de reacción/detonación es el resultado de la diferencia entre las entalpías de deformación de los reactivos y los productos finales.

1.1.3 – Adición de los precursores sólidos del nanorecubrimiento

Después de que la emulsión (W/O) es preparada en 1.1.2, se agregan con homogeneización subsecuente las cantidades de precursores en nanopartículas sólidas, como nitruros, sulfatos, cloruros, carburos, etc., los cuales se definen de acuerdo con el tipo de estructura y otras características previstas para la capa de recubrimiento, tales como espesor, porcentaje de superficie de área recubierta, grado de adhesividad, porosidad, etc. La dimensión de las nanopartículas que son parte del recubrimiento se determinan de acuerdo con la temperatura de reacción y tiempo de coalescencia. La temperatura de reacción se determina esencialmente por la entalpía de reacción. La buena homogeneización de los precursores es fundamental para obtener una reacción completa entre los precursores y obtener lotes de polvos cerámicos recubiertos reproducibles.

1.1.4 – Detonación de la emulsión (W/O)

La emulsión (W/O) se coloca subsecuentemente en un cartucho de geometría cilíndrica, por ejemplo, en un material apropiado para detonación, tal como papel, polietileno u otro material que se selecciona con el fin de no introducir contaminantes en los materiales sintetizados, con un diámetro que es superior a su diámetro crítico (el diámetro crítico es el diámetro a partir del cual es posible sostener una detonación, el cual usualmente se determina experimentalmente), iniciándose entonces la detonación dentro de una cámara apropiada desde un sistema de detonación, tal como un detonador, un sistema de descarga capacitiva, un sistema de láser, entre otros.

1.1.5 – Recolección y tratamiento de los productos de reacción

Los polvos son arrastrados por los gases resultantes de la reacción de detonación, dentro de la cámara de expansión, donde son enfriados y recolectados en medios secos o húmedos. Subsecuentemente, son sometidos a un proceso de secado y caracterización.

1.2 – Partícula A más síntesis del recubrimiento (b)

En esta realización alternativa de la invención, hay principalmente dos aspectos diferentes de la metodología previamente descrita: el primer aspecto se refiere a la colocación del polvo cerámico (A) que se va a recubrir directamente en la emulsión (W/O), en vez de ser sintetizado de acuerdo con la realización previamente descrita de la invención.

El segundo aspecto se refiere a los precursores de nanopartículas (b), los cuales en este caso son ya parte de la estructura interna de la emulsión (W/O) y no se agregan subsecuentemente en el estado sólido, a diferencia de la realización previamente descrita de la invención, permitiendo así no solamente la reducción de la cantidad de sólidos totales en la composición final, sino también la mejora de la reología, procesabilidad y detonabilidad de la emulsión (W/O). La incorporación de sólidos en la emulsión incrementa significativamente su viscosidad, lo cual limita el porcentaje de sólidos considerado como posible de introducir y dificulta su homogenización, siendo preferible esta manera para disolverlos en la fase interna.

Durante la reacción de detonación de la emulsión (W/O), estos precursores se descomponen rápidamente en nanopartículas y se depositan en la superficie de los polvos cerámicos de partida (A).

En esta realización, la etapa clave del proceso de recubrimiento incluye el control del tipo de atmósfera del sistema (oxidante/reductora/inerte), principalmente la temperatura de detonación de la emulsión (W/O), con el fin de asegurar dos aspectos esenciales: a) la partícula base A no se descompone, por ejemplo los carburos se descomponen a altas temperaturas en un óxido sólido y liberan CO_2 gaseoso; y b) no tiene lugar reacción en el estado sólido entre la partícula base (A) y las nanopartículas (b) que componen el recubrimiento tal como, por ejemplo, cuando se intenta recubrir partículas base de alúmina, con nanopartículas de MgO, la temperatura de detonación de la emulsión (W/O)

debería ser inferior a 800°C, sin tener en cuenta que una temperatura por encima de tal valor dará como resultado una reacción lateral indeseada en el estado sólido entre la alúmina y el óxido de magnesio, llevando a la formación de otra estructura ($MgAl_20_4$ en espina), en la forma de una partícula no recubierta individual.

Con el fin de evitar la situación descrita en a) es necesario mantener la temperatura de detonación por debajo de la temperatura de descomposición de la partícula A que se pretende recubrir. La reacción en estado sólido siempre puede ser evitada si la temperatura de la reacción de detonación es constantemente inferior a la temperatura de formación de los compuestos tipo espina o de otras estructuras. Estos datos se encuentran en diagramas de fase, que tienen una composición de acuerdo con la temperatura.

Es importante anotar, sin embargo, que la formación de polvo cerámicos, con estructuras cristalinas múltiples (binarias, ternarias y superiores), entre las cuales están las de tipo espina, que surgen de la reacción en estado sólido, entre la partícula base (A) y las nanopartículas (b), cuando la temperatura de detonación es superior a la temperatura de formación de la estructura deseada, constituye un método extremadamente interesante y alternativo para la síntesis de este tipo de compuestos no recubiertos.

Cuando se compara con la realización previamente descrita, esta realización del proceso de la presente invención, en la cual el polvo cerámico que se va a recubrir se coloca directamente en la emulsión (W/O), tiene una desventaja en cuanto que la partícula prevista para recubrir ha sido sintetizada previamente por cualquier proceso, pero en compensación permite que, tanto las partículas que se prevé recubrir y las nanopartículas de recubrimiento pueden ser más diversificadas incluyendo, por ejemplo, óxidos, nitruros, carburos, sulfuros, metales nobles o inertes. Comprende esencialmente las siguientes etapas:

1.2.1 – Precursores de nanopartículas en la emulsión (W/O)

Los componentes de la emulsión (W/O) se seleccionan del grupo de precursores oxidantes solubles, combustibles solubles – tales como hidracina y urea, para la síntesis de nitruros, combustibles miscibles, siendo su proporción relativa dependiente de la fórmula empírica, del tipo de estructura y de las propiedades de nanorecubrimiento (b) deseadas (espesor, porcentaje de área recubierta de la partícula base, adhesividad). La selección de los precursores se alcanza como se describe en 1.1.1.

1.2.2 – Preparación de la emulsión (W/O)

La preparación de la emulsión (W/O) se lleva a cabo como se describe en 1.1.2.

1.2.2.1 – Preparación de la fase interna

La preparación de la emulsión (W/O) interna se lleva a cabo como se describe en 1.1.2.1.

1.2.2.2 – Preparación de la fase externa

La preparación de la fase externa de la emulsión (W/O) se lleva a cabo como se describe en 1.1.2.2.

1.2.2.3 – Emulsificación de ambas fases, en una matriz emulsificada

La emulsificación de las fases, para obtener la emulsión (W/O) se lleva a cabo como se describe en 1.1.2.3.

1.2.2.4 – Adición de un sensibilizador orgánico

La adición de un sensibilizador orgánico se lleva a cabo como se describe en 1.1.2.4.

1.2.3. – Adición de las partículas base A que se van a recubrir

Subsecuentemente, las partículas base A que se van a recubrir se agregan en dosis a la emulsión (W/O), la cual fue preparada como se describió previamente, siendo seguida por homogenización.

1.2.4 – Detonación de la emulsión (W/O)

La detonación de la emulsión (W/O) se lleva a cabo como se describe en 1.1.4.

1.2.5 – Recolección y tratamiento de los productos de reacción

La recolección y tratamiento de los productos de reacción se lleva a cabo como se describe en 1.1.5.

2 – Caracterización de los recubrimientos

Los recubrimientos de acuerdo con la presente invención, previstos para partículas cerámicas comprenden una capa de nanopartículas, y se basan en la detonación de una emulsión (W/O), de acuerdo con el proceso de la presente invención. Puesto que son obtenidos a temperaturas y presiones simultáneamente altas, presentan un conjunto de propiedades pecualiares.

2.1. Caracterización de las partículas cerámicas de base que se van a recubrir

Estas partículas presentan las siguientes características principales:

a) están constituidas por una multiplicidad de familias de compuestos químicos, tales como óxidos, nitruros, carburos, sulfuros, metales nobles;

b) comprenden dimensiones entre 20 nm hasta aproximadamente 500 micrones, de diferentes morfologías, una vez que la morfología de la partícula no afecta el tipo de recubrimiento;

c) presentan tamaños de cristalita inferiores a 50 nm.

2.2. Caracterización de la capa de recubrimiento

a) está formada por una capa de nanopartículas de óxido metálico de estructura binaria, terciaria o superior, o de una capa de nitruros, carburos, sulfuros, metales nobles o inertes;

b) tiene un espesor que puede variar entre 5 y 150 nm, dependiendo de la cantidad y tamaño de las nanopartículas formadas;

c) recubre un área desde 50 a 95% del área superficial total de la partícula base, dependiendo del propósito de la aplicación;

d) está formada por partículas primarias esféricas individuales, entre 20 y 100 nm, que permiten la alteración de las propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas, térmicas y catalíticas de la partícula cerámica de base;

e) presenta cristalitas inferiores a 20 nm;

f) presenta un grado de adhesividad a la partícula base, que permite mantener el recubrimiento, incluso cuando las partículas recubiertas en suspensión acuosa son sometidas a sonicación a 400 vatios;

g) presente un alto grado de homogeneidad, superior a 70%.

Con el fin de caracterizar las propiedades antes mencionadas, es necesario apelar a los siguientes métodos fisicoquímicos:

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es un análisis indispensable en la caracterización de recubrimientos, puesto que permite identificar los compuestos presentes en una muestra dada, cuando una partícula A (partícula base) es recubierta por una partícula (B), significa que dos compuestos diferentes son identificados por la técnica de difracción de rayos X; cuando se identifica un compuesto individual, significa que las condiciones de reacción de detonación no fueron ideales para la formación de un recubrimiento, excepto cuando el compuesto de la partícula base es similar al compuesto de recubrimiento. Utilizando la técnica de difracción de rayos X es posible cuantificar el porcentaje de cada compuesto en una muestra dada. El valor de tamaño de la cristalita es determinado a partir de la ecuación de Scherrer y con los valores de anchura a la altura media del pico más intenso del difractograma de rayos X. Sin embargo, está técnica debería ser complementada con la microscopia electrónica de barrido.

Microscopia electrónica de barrido – SEM

La microscopia juega un papel fundamental en la caracterización de los recubrimientos, puesto que permite la observación de la morfología de un compuesto dado, dando lugar a definir si hay partículas individuales o partículas recubiertas con partículas de dimensión nanométrica. Esta técnica permite adicionalmente cuantificar la dimensión de la partícula base así como la dimensión/espesor de las nanopartículas responsables del recubrimiento.

Actualmente, los equipos de alta resolución están equipados con una técnica que se utiliza comúnmente en la caracterización del recubrimiento y en la composición química de muestras – EDX – Análisis de Rayos X con Energía Dispersa. Está técnica permite evaluar los elementos químicos presentes en una muestra, en una partícula o, en el límite, en una cierta área de la partícula. La información de esta técnica conjugada con los resultados a partir de la difracción de rayos X hace posible determinar las composiciones de la partícula base y de recubrimiento. En el caso donde el EDX provee la opción de llevar a cabo mapas de difracción de rayos X, es posible cuantificar el área

de recubrimiento a través de un software de imágenes apropiado. El resultado de un mapa de difracción de rayos X es una imagen con los elementos de la muestra identificados por diferentes colores.

En resumen, con la SEM y la EDX es posible evaluar la homogeneidad del recubrimiento, la dimensión/espesor de las nanopartículas que son responsables para el recubrimiento de la partícula base y el porcentaje respectivo del área recubierta.

Distribución del tamaño de partícula

La preparación de una suspensión para determinar la distribución del tamaño de partícula puede ser decisiva para evaluar cuantitativamente la adhesividad de las nanopartículas a la partícula base. Si la distribución del tamaño de partícula no es sensible a la intensidad y tiempo de sonicación (aplicación de ultrasonido en una muestra), significa que la adhesión del recubrimiento es bastante intensa. Los resultados de la distribución del tamaño de partícula deberían ser conjugados con las imágenes de SEM, una vez que en el SEM es posible evaluar el tamaño de las partículas base y de las nanopartículas de recubrimiento, si en la distribución del tamaño de partícula las partículas con la dimensión característica de las nanopartículas de recubrimiento aparece, significa que su adhesividad a la partícula base es débil, dado que tal enlace fue roto con la aplicación del ultrasonido durante la preparación de la suspensión de la muestra. Por ejemplo, en el caso de una adhesión excelente del recubrimiento a la partícula base, el resultado del tamaño de la distribución del tamaño de partícula reflejará solamente el tamaño de la partícula base que debería ser coherente con el tamaño observado en la SEM.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1

Proceso I – Síntesis simultánea de A y b

Proceso II – Colocación de A más síntesis de b

A – Partícula cerámica de base

b – Nanopartícula de recubrimiento

La figura 1 ilustra las tres etapas que son parte de los dos procesos de la presente invención:

En el proceso I, donde tanto la partícula cerámica base A y las nanopartículas de la capa de recubrimiento (b) son sintetizadas simultáneamente, la etapa 1 consiste de la preparación de la emulsión (W/O) que comprende los precursores, tales como sales disueltas o metales de la partícula cerámica base (A). En la etapa 2 se agrega el precursor sólido de nanopartículas, el cual presenta una cinética de reacción más lenta. Finalmente, en la tercera etapa, ocurre la detonación de la emulsión (W/O), de la cual resulta la partícula cerámica (A) recubierta por la capa de nanopartículas (b).

En el proceso II, la primera etapa está constituida por la preparación de la emulsión (W/O), que comprende los precursores de nanopartículas (b) como sales o combustibles solubles. En la segunda etapa, se agregan las partículas de cerámica base (A), las cuales se busca recubrir. Finalmente, la tercera etapa tal como en el proceso I, consiste la detonación de la emulsión (W/O) de la primera etapa, de la cual resultan las partículas cerámicas (A) recubiertas con las nanopartículas (b).

Figura 2

Proceso II – Colocación de A más síntesis de b

a) - Partícula cerámica (A) recubierta por nanopartículas (b)

b) - Partícula cerámica (Ab) con estructura cristalina sencilla – producción de una partícula sencilla sin recubrimiento

A - Partícula cerámica base

b - Nanoparticulas de recubrimiento

T - Temperatura de reacción de la emulsión (W/O)

Trs - Temperatura de reacción en estado sólido

La figura 2 ilustra la subdivisión del proceso II, en donde dependiendo de la temperatura de la detonación de la emulsión (W/O), se obtienen diferentes situaciones en términos de productos, a saber para:

a) - Temperatura de detonación de la emulsión (W/O) inferior a la temperatura de reacción en el estado sólido (Trs), entre las partículas (A) y las nanopartículas (b), dando como resultado partículas base (A) recubiertas por nanopartículas (b);

b) - Temperatura de detonación de la emulsión (W/O) superior a la temperatura de reacción en el estado sólido, entre las partículas cerámicas base (A) y las nanopartículas (b), da lugar a un polvo cerámico uniforme (no recubierto), con estructura cristalina binaria, ternaria o superior.

Descripción detallada de la invención

1. Proceso para obtener recubrimientos nanométricos, en partículas cerámicas

El proceso para obtener polvos cerámicos, recubiertos con una capa de nanopartículas, depende en primer lugar del tipo de polvo que se pretende utilizar para recubrir:

a. Síntesis de las partículas base A y recubrimiento b

En el caso de un óxido, es posible sintetizar y recubrirlo con nanopartículas del mismo u otro óxido en esta realización introduciendo precursores con cinética de descomposición rápida para la formación del óxido que se pretende para el recubrimiento, y cinética de descomposición lenta para la formación de nanopartículas del óxido de recubrimiento, presentando el proceso la siguiente secuencia:

1.1.a. Cantidad de precursores

Determinación de las cantidades de precursor de cinética de descomposición rápida que se prevén para disolver en la fase interna de la emulsión (W/O), de acuerdo con la fórmula, estructura y dimensión de la partícula que se busca para recubrir.

1.2.a. Preparación de fase interna

Para la preparación de la fase interna los precursores se disuelven en agua, de acuerdo con la composición previamente seleccionada. Subsecuentemente, la solución se calienta hasta una temperatura (35 – 105°C) superior al punto de cristalización de los diferentes reactivos.

1.3.a. Preparación de fase externa

La preparación de la fase externa de la emulsión tiene lugar mezclando los hidrocarburos o materiales orgánicos que la componen, con un surfactante apropiado para los valores de pH de la mezcla. La mezcla se calienta hasta una temperatura entre 35 – 85°C.

1.4.a. Emulsificación de la fase interna con la fase externa

La emulsificación de ambas fases en una matriz emulsificada tiene lugar en un emulsificador apropiado al rango de viscosidad y se obtiene así una matriz emulsificada. Subsecuentemente, tiene lugar una refinación a alrededor de 60 – 150 psi, haciendo que la emulsión pase por mezcladores estáticos.

1.5.a. Sensibilización de la emulsión (W/O)

Poco después, ocurre la adición de un sensibilizador orgánico (0.2 a 2%), tal como un polietileno expandido o esferas plásticas sin contaminantes, las cuales se consumen en la reacción de detonación y son responsables para la regulación de la densidad hasta un valor inferior a 1,25 g/cm^3, con el fin de asegurar el nivel de sensibilidad requerido, para alcanzar una velocidad de detonación estable.

1.6.a. Adición y homogeneización de los precursores

La última fase para la preparación de la composición de detonación es la mezcla de la emulsión (W/O) sensibilizada con los dos precursores en las proporciones previamente definidas. Esta mezcla, la composición detonable se hace en un tanque agitado mecánicamente, a una velocidad muy lenta para evitar fricción o degradación del precursor.

1.7.a. Detonación de la emulsión (W/O)

La emulsión (W/O) se coloca subsecuentemente en un cartucho cilíndrico (o que presente una geometría diferente, tal como esférico o de caras plana) hecho de papel, polietileno o cualquier otro material, con un diámetro que es superior a su diámetro crítico y se inicia dentro de una cámara apropiada de un detonador, o de cualquier otro sistema con efectos similares, tales como una descarga capacitiva, láser, etc.

1.8.a. Recolección y tratamiento de los productos de reacción

Los polvos son arrastrados por los gases resultantes de la reacción de detonación dentro de la cámara de expansión donde son enfriados y recolectados por medios secos o húmedos.

b) Partícula (A) más la síntesis de las nanopartículas (b)

Este método se diferencia del anterior en el hecho de que la partícula A, la partícula que se pretende recubrir, se introduce en la composición en vez de ser sintetizado durante la reacción de detonación.

Las etapas del proceso son las siguientes:

1.1.b. Cantidad de precursores/Partícula A

Se determinan las cantidades de la partícula A y de los precursores de acuerdo con la fórmula y estructura de las nanopartículas, así como de las propiedades de recubrimiento buscadas.

1.2.b. Preparación de fase interna

Para la preparación de la fase interna, los precursores son disueltos en agua, de acuerdo con la composición previamente seleccionada. Subsecuentemente, la solución se calienta hasta una temperatura (35 – 105°C) superior al punto de cristalización de los diferentes reactivos.

1.3.b. Preparación de fase externa

La preparación de la fase externa de la emulsión tiene lugar a través de la mezclas de hidrocarburos o materiales orgánicos que la componen, con un surfactante apropiado para los valores de pH de la mezcla. La mezcla se calienta hasta una temperatura entre 35 – 85°C.

1.4.b. Emulsificación de la fase externa con la fase interna

La emulsificación de ambas fases, en una matriz emulsificada, tiene lugar en un emulsificador apropiado para el rango de viscosidad y se obtiene así una matriz emulsificada. Subsecuentemente, ocurre una refinación a aproximadamente 60 – 150 psi, por medio del paso de la emulsión a través de mezcladores estáticos.

1.5.b. Adición del sensibilizador

Poco después se promueve la adición de un sensibilizador orgánico (0,2 a 2%), tal como un poliestireno expandido o esferas plásticas sin contaminantes.

1.6.b. Adición y homogeinización de la partícula base (A)

Adición de las partículas base que se pretende recubrir con homogeinización subsecuente de la emulsión (W/O).

1.7.b. Detonación de la emulsión (W/O)

La emulsión (W/O) se coloca subsecuentemente en un cartucho cilíndrico (o de cualquier otra geometría, tal como una esfera o caras planas) hecho de papel, polietileno o cualquier otro material con un diámetro que es superior a su diámetro crítico y se inicia dentro de una cámara apropiada partiendo de un detonador, o de cualquier otro sistema con efectos similares, tales como descarga capacitiva, láser, etc.

1.8.b. Recolección y tratamiento de los productos

Los polvos son arrastrados, por los gases resultantes de la reacción de detonación dentro de la cámara de expansión donde son enfriados y recolectados en medios secos o húmedos. Subsecuentemente, son referenciados y caracterizados.

Ejemplos

Los dos ejemplos presentados aquí ilustran dos maneras diferentes de llevar a cabo los recubrimientos de acuerdo con el método de detonación de una emulsión (W/O).

Ejemplo 1 (Síntesis de partícula base y recubrimiento)

Obtención de partículas de alúmina (Al_2O_3), recubiertas con nanopartículas de óxido de cobre utilizando aluminio y sulfato de cobre como precursores en una composición en emulsión (W/O).

1. Se preparó una composición con los siguientes componentes:

- Emulsión W/O sensibilizada: 80%
- Sulfato de cobre pentahidratado: 16%
- Aluminio (tamaño de partícula <200 micrones): 4%

1.1. La preparación de la composición detonable fue llevada a cabo de acuerdo con las siguientes etapas:

1.1.1. Preparación de la solución oxidante. Fase interna: disolución de nitrato de amonio al 90% en 10% de agua desmineralizada en un tanque con agitación a 100°C.

1.1.2. Preparación de la fase externa: mezcla homogénea de aceite vegetal al 80% con 20% de surfactante.

1.1.3. Emulsificación de las fases externa e interna: emulsificación en un emulsificador apropiado al rango de viscosidad, de las dos fases obteniéndose una matriz emulsificada.

1.1.4. Preparación de la emulsión W/O sensibilizada: mezcla homogénea, en un tanque con agitación mecánica, de 99.7% de la matriz emulsificada con 0,3% de polietileno expandido, siendo designado el producto final como emulsión W/O sensibilizada.

1.1.5. La última fase de la preparación de la composición revista para detonación consiste de la mezcla de la emulsión W/O sensibilizada con ambos precursores en las proporciones antes mencionadas. Esta mezcla, designada como composición detonable, se lleva a cabo en un tanque con agitación magnética, a una velocidad muy lenta con el fin de evitar la fricción metálica.

2. La composición detonable fue puesta en un cartucho de papel con un diámetro de 35 mm y 200 mm de longitud. Subsecuentemente la detonación fue llevada a cabo, utilizando el detonador eléctrico como fuente de ignición para la detonación.

3. Recolección, tratamiento y caracterización de los productos. El polvo de alúmina recubierto con óxido de cobre fue recolectado en estado húmedo y luego secado a 70°C. Subsecuentemente, se sometió una muestra representativa a los siguientes análisis: observación en SEM, difracción de rayos X y análisis de tamaño de partículas.

Ejemplo 2 (Colocación previa de la partícula base en la emulsión (W/O))

Obtención de titania (TiO_2) recubierta con nanopartículas de óxido de zinc (ZnO)

Se preparó una composición que comprende los siguientes componentes:

- Emulsión W/O sensibilizados: 85%
- Titania (tamaño de partícula inferior a 500 nanómetros): 15%

1.1. La preparación de la composición detonable fue llevada a cabo de acuerdo con las siguientes etapas:

1.1.1. Preparación de la solución oxidante - Fase interna: disolución y homogeinización de nitrato de amonio al 50% con nitrato de zinc hexahidratado al 50% en un tanque con agitación a 90°C.

1.1.2. Preparación de la fase externa: mezcla homogénea de aceite vegetal al 70% con 30% de surfactante apropiado para valores de aproximadamente 3.

1.1.3. Emulsificación de las fases externa e interna: en un emulsificador adecuado al rango de viscosidad, emulsificando las dos fases obteniendo una matriz emulsificada.

1.1.4. Preparación de la emulsión W/O sensibilizada: mezcla homogénea, en un tanque agitado mecánicamente, 99.5% de matriz emulsificada con 0,5% de polietileno expandido, siendo designado el producto final como emulsión W/O sensibilizada.

1.1.5. La última fase para la preparación de la composición prevista para detonación es la mezcla de la emulsión W/O sensibilizada con los dos precursores en las proporciones antes mencionadas. Esta mezcla, designada como composición detonable, se lleva a cabo en un tanque agitado mecánicamente.

2. La composición detonable fue colocada en un cartucho de papel con un diámetro de 35 mm y 200 mm de longitud. Subsecuentemente siguió la detonación, bajo aplicación del detonador eléctrico como fuente de ignición para la detonación.

3. Recolección, manejo y caracterización de los productos. El polvo de alúmina recubierto con óxido de cobre fue recolectado en estado húmedo y fue secado a 70°C. Subsecuentemente, se sometió una muestra representativa a los siguientes análisis: observación en SEM, difracción de rayos X y análisis de tamaño de partícula.

Tabla 1 – Características de polvo cerámico recubierto de acuerdo con las condiciones en los Ejemplos 1 y 2

Propiedades	Ejemplo 1		Ejemplo 2	
	Partícula base A	Recubrimiento de nanopartículas	Partícula base A	Recubrimiento de nanopartículas
Material	Alúmina	Óxido de cobre	Titania	Óxido de zinc
Fases cristalinas	Alfa	Tenorita	Rutilo	Zincita
Tamaño de cristalita (nm)	40	10	35	15
% de área de partícula recubierta A	80		70	
Espesor de recubrimiento (nm)	20		32	
Diámetro de partícula A promedio (µm)	5,0		0,20	

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de polvos cerámicos recubiertos con una capa de nanopartículas que comprende la introducción de una emulsión (W/O) de al menos un precursor bien sea:

- en estado sólido

o

- disuelto en una emulsión (W/O),

que por descomposición durante una etapa de detonación origina nanopartículas (b), las cuales se depositan sobre la partícula base (A) prevista para ser recubierta, formando así una capa de recubrimiento,

en donde las partículas cerámicas base (A) son bien sea:

- sintetizadas durante la detonación de la emulsión (W/O)

o

- colocadas y homogenizadas previamente en la emulsión (W/O),

en el cual la formación del recubrimiento es controlada por la temperatura de detonación de la emulsión (W/O) que está por debajo de la temperatura de descomposición de la partícula cerámica (A) prevista para ser recubierta y por debajo de la temperatura de reacción en estado sólido entre la partícula base (A) y las nanopartículas (b).

2. Proceso para la preparación de polvos cerámicos recubiertos, de acuerdo con la reivindicación previa, caracterizado porque la emulsión prevista para la detonación es del tipo (W/O), que comprende dos fases, íntimamente enlazadas, bajo la acción de un surfactante: la fase acuosa interna y la fase insoluble externa.

3. Proceso para la preparación de polvos cerámicos recubiertos de acuerdo con las reivindicaciones previas caracterizado porque los precursores de las nanopartículas de recubrimiento se agregan en estado sólido a la emulsión (W/O) y tanto las partículas cerámicas base (A) como las nanopartículas de recubrimiento (b) se forman durante la detonación de la emulsión (W/O).

4. Proceso para la preparación de polvos cerámicos recubiertos de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las partículas cerámicas (A) previstas para ser recubiertas se colocan y homogenizan directamente en la estructura interna de la emulsión (W/O).

5. Polvos cerámicos recubiertos obtenidos de acuerdo con el proceso descrito en las reivindicaciones previas caracterizados porque poseen dimensiones desde 20 nm hasta 500 micrones y porque presentan tamaños de cristalita inferiores a 50 nm.

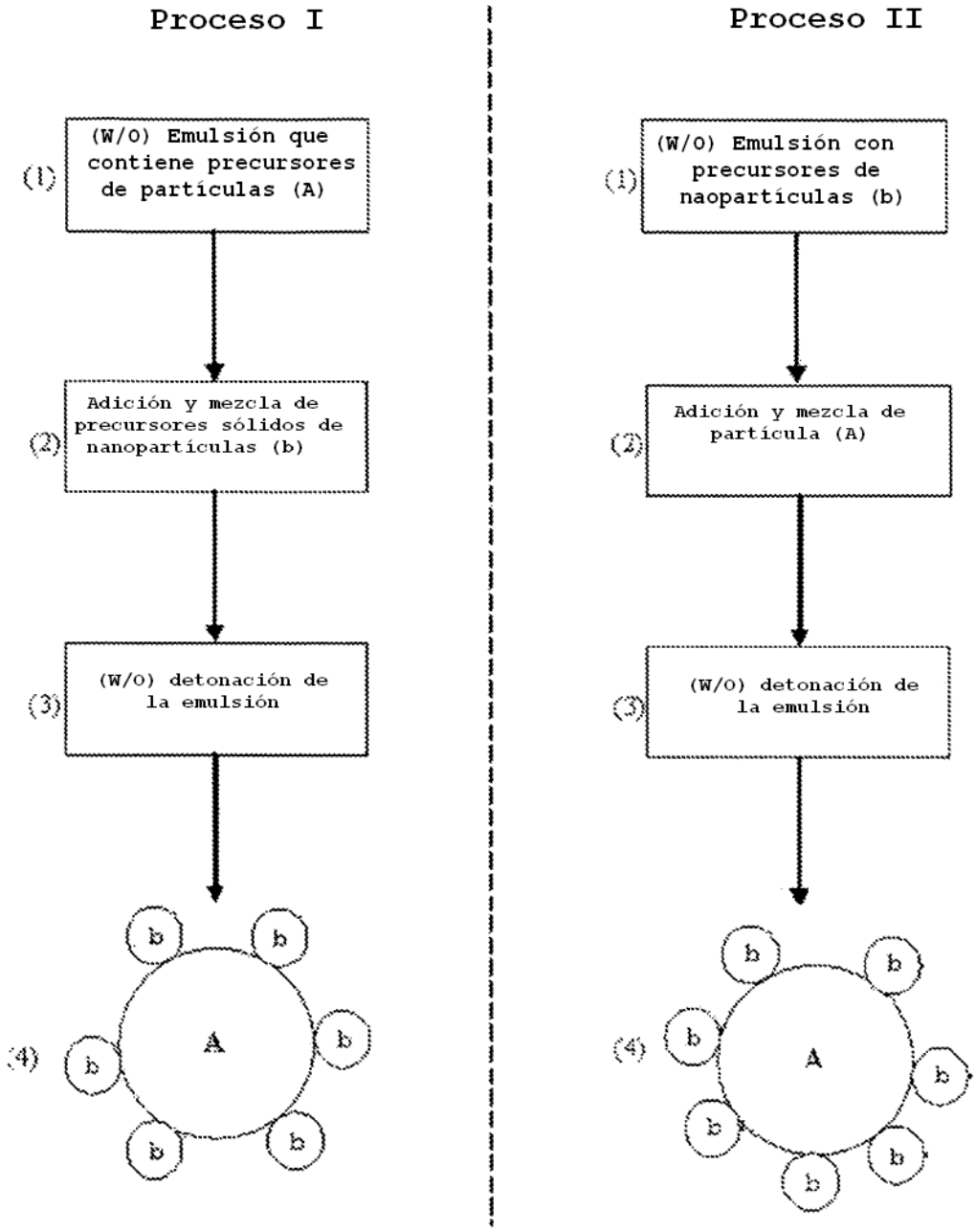
Proceso I
(1) (W/O) Emulsión que contiene precursores de partículas (A)
(2) Adición y mezcla de precursores sólidos de nanopartículas (b)
(3) (W/O) detonación de la emulsión
(4)
A
b
Proceso II
(1) (W/O) Emulsión con precursores de naopartículas (b)
(2) Adición y mezcla de partícula (A)
(3) (W/O) detonación de la emulsión
(4)
A
b

Figura 1

Proceso II

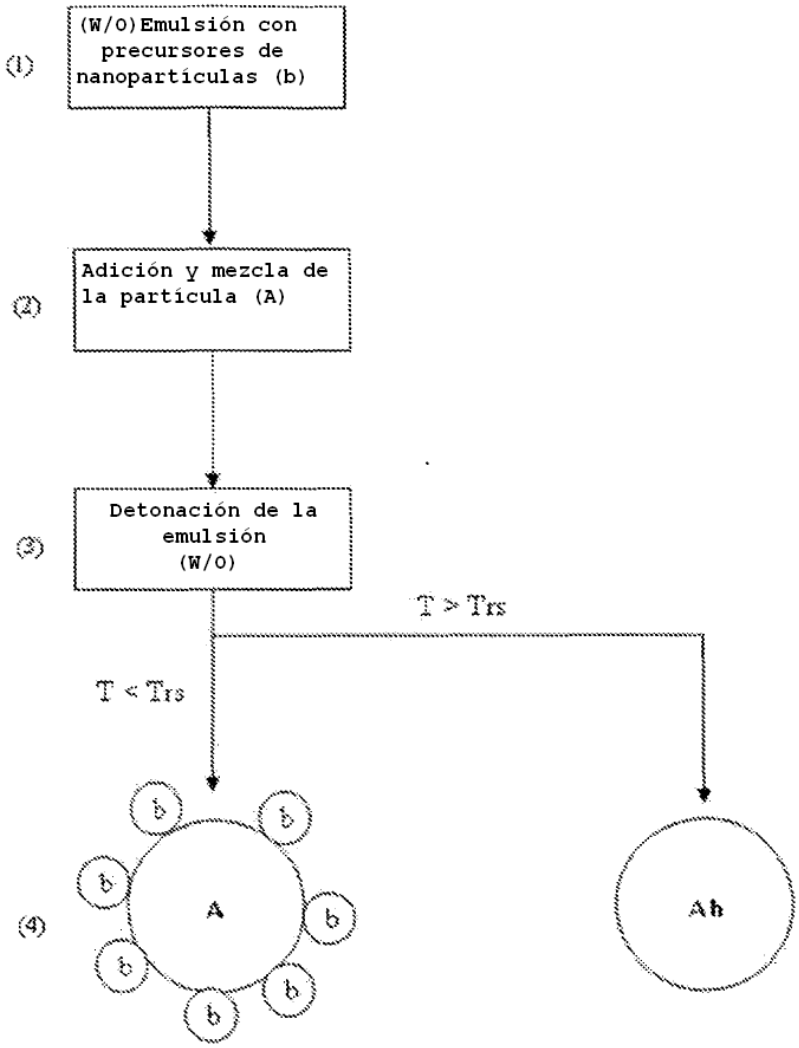

Figura 2