

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 373**

51 Int. Cl.:

C09B 67/08 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B01J 2/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2009 E 09781680 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2315627**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de partículas sólidas orgánicas a nanoescala**

30 Prioridad:

15.08.2008 EP 08162455

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.12.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MERTLER, MICHAEL;
SACHWEH, BERND;
LINSENBUEHLER, MARKUS;
HALPAP, JÖRG;
RIPPERGER, SIEGFRIED;
VOIGT, TINO y
NIKOLAUS, KAI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 373 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de partículas sólidas orgánicas a nanoescala

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de partículas sólidas orgánicas a nanoescala mediante sublimación/desublimación mediante relajación en una tobera convergente.

5 Se dice que están a nanoescala en general las partículas sólidas, cuyo diámetro de partícula medio se encuentra en el intervalo submicrométrico, es decir, es menor de 1 μm o incluso menor de 0,5 μm (500 nm). A causa de sus dimensiones, las nanopartículas presentan propiedades que se diferencian en parte fundamentalmente de las propiedades respectivamente de la misma sustancia, sin embargo, en una distribución menos fina.

10 Los sólidos orgánicos a nanoescala se pueden preparar mediante diferentes procedimientos, en particular mediante molienda, reacciones en la fase gas, reacciones en una llama, mediante cristalización, precipitación, procedimientos de sol-gel o mediante sublimación/desublimación.

15 En este sentido sabe cómo llevar a cabo la desublimación mediante una rápida relajación de un chorro de gas inerte que contiene la sustancia de partida para la preparación de las partículas sólidas orgánicas a nanoescala en una forma molecularmente dispersa en una tobera convergente, cuyo corte transversal más estrecho está diseñado de tal manera que la corriente de gas inerte, que contiene las partículas sólidas en forma molecularmente dispersa, se acelera a una velocidad de Mach 1 o mayor. En este caso se trata preferentemente de las denominadas toberas de Laval, es decir, una forma de tobera en la que a una parte de entrada convergente le sigue una parte de salida divergente.

20 De este modo, Strelitzky en Journal of Chemical Physics, Vol. 116, N° 10, 2002, páginas 4058 a 4061, describe una nucleación controlada y un crecimiento controlado de gotas a nanoescala en toberas de velocidad supersónica, habiéndose efectuado el intento de separar la zona de nucleación de la zona de crecimiento. No se menciona ni una relajación del chorro libre de la tobera a una cámara de expansión especial ni una refrigeración de la misma.

25 Michael Türk describe, en su trabajo de habilitación "Erzeugung von organischen Nanopartikeln mit überkritischen Fluiden" en la TU Karlsruhe, 2001, páginas 40 a 43 así como 46 a 51, un procedimiento para la preparación de nanopartículas orgánicas mediante rápida expansión de soluciones supercríticas (procedimiento de RESS). Se describen toberas con diámetros en el intervalo de 50 μm y la relajación se realizaba a una cámara de expansión. El documento no contiene ningún indicio de una influencia del área de reflujo para el control de la geometría de la partícula.

30 Sane y col. describen en The Royal Society of Chemistry, 2003, 2720-2721 la preparación de porfirina según el procedimiento de RESS (Rápida Expansión de Soluciones Supercríticas). En el procedimiento de RESS se aprovecha la propiedad de gases comprimidos de disolver sustancias. La mayoría de las veces se usa dióxido de carbono para esto. Las toberas usadas tenían un diámetro de 50 μm y una proporción de diámetro a longitud 1 : 4. El documento no proporciona ningún indicio de una cámara de expansión ni ninguna una influencia del área de reflujo en la misma.

35 En la disertación de Kodde (Universidad de Hannover, 1996), publicada en VDI-Fortschrittsberichte, Serie 3, N° 451, 1996, se describen en las páginas 22 a 25 así como 84 y 85 ensayos para la desublimación heterogénea, refrigerándose una mezcla de gas atemperada de aire y ácido succínico mediante mezcla en un flujo tubular con aire frío. Como consecuencia de la refrigeración se desublimó el ácido succínico en las partículas submicrométricas contenidas en el aire de refrigeración. En una continuación de este trabajo, Wagner (véase Chemie Ingenieur Technik, Vol. 71, 1999, páginas 598 a 601) mezcló la mezcla de gas portador y vapor de ácido succínico con la corriente de gas que contenía los núcleos. La desublimación se inició entonces en una tobera con capilares posteriores mediante la relajación de la mezcla. La condensación heterogénea se realizó en los gérmenes ya existentes. Ninguno de los trabajos describe una expansión en una cámara de expansión ni ninguna influencia del área de reflujo en la cámara de expansión.

45 Los sólidos orgánicos en forma de nanopartículas se emplean en diferentes ámbitos. En este caso, con frecuencia es necesario mantener tamaños de partícula, distribuciones de tamaños de partículas o formas de partícula definidos. Estos no se pueden garantizar la mayoría de las veces por las partículas formadas de forma primaria durante el proceso de relajación.

50 Por tanto, era el objetivo de la invención controlar la geometría de partículas sólidas orgánicas a nanoescala que se hubieran obtenido mediante la relajación durante la aceleración a velocidad del sonido o supersónica, en particular el tamaño de partícula, la distribución de tamaños de partículas, la forma de partícula y eventualmente la estructura cristalina para corresponderse con las especificaciones predefinidas.

La solución consiste en un procedimiento para la preparación de partículas sólidas orgánicas a nanoescala

- partiendo del sólido orgánico sublimable correspondiente como material en bruto,
- 55 - en forma de partículas con un diámetro de partícula medio en el intervalo de 1 μm a 10 mm,

- que se dispersan en un gas portador con obtención de una dispersión que contiene las partículas del sólido orgánico sublimable como fase dispersa en el gas portador como fase continua,
- sublimándose las partículas sólidas de la dispersión con aportación de calor a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición en forma molecularmente dispersa con obtención de una corriente de gas portador saturada o subsaturada con el material en bruto en forma molecularmente dispersa
- y suministrándose la corriente de gas portador que contiene el material en bruto en forma molecularmente dispersa a una tobera convergente, cuyo corte transversal más estrecho está diseñado de tal manera que la corriente de gas portador que contiene el material en la tobera convergente se acelera a una velocidad en el intervalo de Mach 1 a Mach 3 y a continuación se relaja a una cámara de expansión estirada longitudinalmente a través de una abertura de salida de la tobera convergente como chorro libre con obtención de una corriente de gas portador supersaturada, de la cual se desublima el producto, las partículas sólidas orgánicas a nanoescala,
- estando la cámara de expansión dispuesta con simetría de rotación alrededor del eje longitudinal de la tobera convergente en prolongación de la tobera convergente y estando cerrada por todos los lados, a excepción de la abertura de salida de la tobera convergente en un extremo y una abertura de salida de producto en el otro extremo de la cámara de expansión y presentando una proporción de longitud L a diámetro D de la cámara de expansión en el intervalo de 15 a 20,
- configurándose entre el chorro libre y la pared interna de la cámara de expansión un área de reflujo en la que la corriente de gas portador se desvía en dirección opuesta al chorro libre y vuelve a ser aspirada por el chorro libre, caracterizado por que

en la pared de la cámara de expansión que comprende la abertura de salida de producto están previstas, con simetría de rotación alrededor del eje central de la cámara de expansión, aberturas a través de las cuales se inyecta una corriente de gas secundario que comprende un portador de gas y moléculas, iones o partículas a nanoescala, que son distintas del material en bruto y que presentan un diámetro de partícula medio que es menor que el diámetro de partícula medio del producto, contenidas en su interior de forma molecularmente dispersa.

Preferentemente, el gas portador es un gas inerte.

Por tanto, de acuerdo con la invención se pone a disposición un procedimiento según el cual, a través de una influencia del área de reflujo que envuelve el chorro libre que sale de la tobera convergente con una velocidad en el intervalo de 340 m/s a 1020 m/s (de Mach 1 a Mach 3) y que está limitada por la pared interna de la cámara de expansión, se controlan las propiedades de producto de las partículas sólidas orgánicas a nanoescala obtenidas mediante desublimación, en particular el tamaño, la distribución de tamaños, la forma y eventualmente la estructura cristalina.

Para esto, en el área de reflujo se inyecta de acuerdo con la invención una corriente de gas secundario que es distinta del material en bruto y que presenta un diámetro de partícula medio que es menor que el diámetro de partícula medio del producto.

El procedimiento de acuerdo con la invención parte del sólido orgánico sublimable correspondientemente al producto como material en bruto en forma de partículas con un diámetro de partícula medio en el intervalo de 1 μ m a 10 mm.

Preferentemente se puede partir de partículas del material en bruto con un diámetro de partícula medio en el intervalo de 1 μ m a 1 mm o incluso de 1 μ m a 10 μ m.

En una primera etapa del procedimiento, el material en bruto se dispersa en una corriente de gas inerte con obtención de una dispersión de las partículas del material en bruto como fase dispersa en el gas inerte como fase continua. En caso de diámetros de partículas medios menores de 10 μ m se denomina la dispersión obtenida habitualmente aerosol.

El material en bruto se dispersa en el gas inerte preferentemente a presión, en particular a una presión en el intervalo de 0,15 a 1 MPa (1,5 a 10 bar) de presión absoluta, más preferentemente a una presión en el intervalo de 0,15 a 0,3 MPa (1,5 a 3 bar) de presión absoluta.

El gas inerte, en el que se dispersa el material en bruto así como el portador de gas inerte para la corriente de gas secundario es preferentemente nitrógeno.

En la siguiente etapa del procedimiento, la dispersión o el aerosol se sublima mediante aportación de calor a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del material en bruto en una forma molecularmente dispersa. Preferentemente, en este caso se calienta a una temperatura en el intervalo de 300 a 800 °C. A este respecto se obtiene una corriente de gas inerte saturada o insaturada con el material en bruto en forma molecularmente dispersa.

De esto se separan preferentemente impurezas sólidas no sublimables que se han introducido junto con el material en bruto en la corriente de gas inerte en un separador, preferentemente un filtro de gas caliente, un ciclón o un filtro electrostático.

La corriente de gas inerte que contiene el material en bruto en forma molecularmente dispersa y de la cual se han separado eventualmente impurezas sólidas no sublimadas se puede suministrar, preferentemente, a una cámara de mezcla, en la que se unifica el flujo a través de una ampliación del corte transversal. La cámara de mezcla está dispuesta preferentemente de forma vertical.

5 El gas inerte homogeneizado eventualmente en una cámara de mezcla con partículas sólidas contenidas en su interior en forma molecularmente dispersa se suministra a continuación a una tobera convergente, cuyo corte transversal más estrecho está diseñado de tal manera que la corriente de gas inerte, que contiene el material en bruto en forma molecularmente dispersa, se acelera a una velocidad en el intervalo de 340 m/s a 1020 m/s (Mach 1 a Mach 3). En este caso se relaja bruscamente la corriente de gas inerte caliente y a este respecto se refrigera
10 intensamente, generándose una sobresaturación muy elevada. Debido a que este proceso es extremadamente corto, se puede considerar prácticamente adiabático.

A la tobera convergente le puede seguir preferentemente otra parte de tobera divergente, de tal manera que se puede denominar la tobera en su conjunto tobera de Laval, es decir, una forma de tobera que comprende una parte convergente en la zona de entrada y una parte divergente en la zona de salida, que están unidas entre sí en la zona
15 del corte transversal más estrecho, y que está diseñada de tal manera que se realiza una aceleración de la corriente de gas a una velocidad en el intervalo de 340 m/s a 1020 m/s (Mach 1 a Mach 3).

El número de Mach, como es sabido, es un parámetro físico y adimensional de la velocidad. Indica la proporción de fuerzas de inercia a fuerzas de compresión y se reduce a la proporción del valor de una velocidad V , por ejemplo, de un cuerpo o de un fluido a la velocidad del sonido c en el fluido circundante (véase el número de Mach de la
20 Wikipedia).

La tobera convergente o, preferentemente, la tobera de Laval desemboca a través de una abertura de salida como chorro libre en una cámara de expansión estirada longitudinalmente, cuya proporción de longitud L a diámetro D está diseñada en el intervalo de 5 a 20.

En la tobera convergente o de Laval y la cámara de expansión conectada tiene lugar, mediante la refrigeración y la sobresaturación que esto conlleva, una desublimación. El grado de la sobresaturación depende, en particular, de la concentración de masa del material en bruto en forma molecularmente dispersa en el gas inerte delante de la tobera convergente o convergente-divergente (tobera de Laval) así como de la curva de presión de vapor específica del material en bruto. En particular en caso de sustancias de alto peso molecular se desplaza, a causa de la reducida presión de vapor, la formación de partículas en dirección de la cámara de expansión. Por ello, el tiempo de permanencia en la cámara de expansión, es decir, en el chorro libre así como en el área de reflujo, adquiere una importancia sustancial para la nueva formación de partículas y el crecimiento de partículas. A través de la influencia en el tiempo de permanencia se pueden controlar las propiedades de partícula, en particular el tamaño, la distribución de tamaños, la forma así como eventualmente la estructura cristalina. Gracias al procedimiento de acuerdo con la invención se prolonga en particular el tiempo de permanencia en la cámara de expansión y/o
30 mediante introducción de una corriente de gas secundario con moléculas, iones o partículas a nanoescala, que son distintas del material en bruto, contenidas en su interior de forma molecularmente dispersa, se estimula la formación de partículas y se controlan, por tanto, las propiedades de partícula.

Se denomina chorro libre a un chorro que fluye desde una tobera al entorno libre sin delimitación de pared. El fluido que fluye al exterior de la tobera y el fluido del entorno tienen diferentes velocidades. El fluido que rodea al chorro libre es aspirado y arrastrado.
40

Frente a esto, se denomina área de reflujo en el presente caso a la zona que envuelve al chorro libre entre el chorro libre y la pared interna de la cámara de expansión, donde la corriente de gas inerte se desvía en dirección opuesta al chorro libre expandido y es aspirada de nuevo por el chorro libre. El caudal en el área de reflujo es claramente menor que en el chorro libre. Los enfoques teóricos para describir los reflujos se basan en la teoría ampliada de la capa límite de Prandtl.
45

Al inyectarse a través de la tobera de acuerdo con la invención una corriente de gas secundario, que comprende un portador de gas inerte y moléculas, iones o partículas a nanoescala, que son distintas del material en bruto, contenidas en su interior de forma molecularmente dispersa, se inicia mediante estas denominadas partículas de siembra o agentes de nucleación una desublimación heterogénea.

50 La corriente de gas secundario se introduce de acuerdo con la invención a través de aberturas que están dispuestas en la pared de la cámara de expansión, que comprende la abertura de salida de producto y que se encuentra frente a la abertura de salida de la tobera convergente o de la tobera convergente-divergente, con simetría de rotación alrededor del eje central de la cámara de expansión.

Las aberturas dispuestas con simetría de rotación alrededor del eje central de la cámara de expansión pueden estar unidas también entre sí hasta dar una hendidura anular.
55

Para el control del tiempo de permanencia para la formación de núcleo y el crecimiento de partículas se diseña la proporción del diámetro de la abertura de salida desde la tobera convergente o la tobera de Laval d en relación con

el diámetro de la cámara de expansión D, ventajosamente en el intervalo de 5 a 100. A través de la proporción del diámetro de la abertura de salida de la tobera convergente o de la tobera de Laval d en relación con el diámetro de la cámara de expansión D se controla la formación de núcleo y el crecimiento de partículas del producto obtenido mediante desublimación.

- 5 La influencia del área de reflujo se puede realizar, ventajosamente, de forma adicional mediante refrigeración de la pared de la cámara de expansión.

La refrigeración se puede realizar, en una forma de realización, mediante una doble camisa atravesada por un medio refrigerante.

- 10 Adicionalmente pueden estar previstas aletas de refrigeración para la refrigeración que se introducen desde la pared de la cámara de expansión al espacio interno de la cámara de expansión.

- 15 En otra forma de realización puede introducirse a través de toberas o aspirarse una corriente de gas secundario adicional a través de dos o varias aberturas en la camisa de la cámara de expansión que están dispuestas preferentemente de forma simétrica. La corriente de gas secundario que se introduce a través de las dos o varias aberturas en la camisa de la cámara de expansión comprende un portador de gas inerte y moléculas, iones o partículas a nanoescala, que son distintas del material en bruto, contenidas en su interior de forma molecularmente dispersa, y que presentan un diámetro de partícula medio que es menor que el diámetro de partícula medio del producto.

- 20 Adicionalmente o como alternativa a dos o varias aberturas en la camisa de la cámara de expansión pueden estar previstas en la pared de la cámara de expansión, que comprende la abertura de salida de la tobera convergente, dos o varias aberturas para el suministro de una corriente de gas secundario que comprende un portador de gas inerte y moléculas, iones o partículas a nanoescala, que son distintas del material en bruto y que presentan un diámetro de partícula medio que es menor que el diámetro de partícula medio del producto, contenidas en su interior de forma molecularmente dispersa.

- 25 En otra forma de realización pueden estar previstas, adicionalmente o como alternativa, en el área de reflujo en la cámara de expansión, chapas de conducción que preferentemente están refrigeradas. Ventajosamente, entre las chapas de conducción dispuestas en el área de reflujo y la pared interna de la cámara de expansión puede aplicarse una tensión eléctrica.

- 30 Un campo de aplicación preferente de las partículas generadas con el procedimiento de acuerdo con la invención son los semiconductores orgánicos, por ejemplo, pantallas ópticas, celdas solares o detectores de gas. Precisamente en el caso de las pantallas ópticas y los componentes semiconductores, tales como OLED y OFED, son de fundamental importancia los tamaños de partícula pequeños y las distribuciones estrechas de tamaños de partículas para las propiedades del producto. Para tales componentes semiconductores se emplean, por ejemplo, ftalocianinas.

- 35 Otro campo de aplicación preferente es la impresión de circuitos impresos. Para fines de aplicación especiales, por ejemplo, periódicos electrónicos o sensores de flujo termoelectrónicos, se necesitan circuitos impresos de capa extremadamente delgada. Estos se pueden aplicar mediante procedimientos de impresión especiales sobre una placa. Sin embargo, para esto, las partículas contenidas en la suspensión de tinta tienen que cumplir requisitos especiales en relación con tamaño y forma, la mayoría de las veces una fase dispersa distribuida de forma muy estrecha y eventualmente una fase cristalina especial. De este modo, por ejemplo, la fase beta de la ftalocianina de cobre es térmicamente muy estable y posee buenas propiedades semiconductoras.

- 40 Son otros campos de empleo preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención nanopigmentos orgánicos para barnices, por ejemplo, el nanoaglutinante COL.9® de BASF SE, barnices con efecto de loto, capas funcionales ópticas, catalizadores, superficies autolimpiantes, revestimientos transparentes resistentes al rayado, productos cosméticos o superficies biocompatibles.

- 45 A continuación se explica con más detalle la invención mediante un dibujo:

La única Figura 1 muestra una representación esquemática de una instalación para llevar a cabo una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 50 Una corriente de alimentación 1, que comprende un gas inerte así como partículas sólidas orgánicas sublimables como material en bruto, se conduce a través de un dosificador de cepillo B, dispersándose las partículas sólidas orgánicas sublimables en el gas inerte. La dispersión 2 obtenida en este caso se calienta en un horno calefactor H a una temperatura a la que subliman las partículas sólidas orgánicas del material en bruto, que, sin embargo, es menor que la temperatura de descomposición de las mismas. Con ello se obtiene una corriente de gas inerte 3 saturada o subsaturada con el material en bruto en forma molecularmente dispersa que puede contener todavía partículas sólidas no sublimables de la corriente 1. Para la retirada de las mismas se conduce la corriente 3 por ejemplo sobre un filtro de gas caliente F. La corriente filtrada se puede suministrar a través de otro calefactor H para el atemperado y, a continuación, a una tobera D preferentemente convergente-divergente. A la abertura de salida de

5 la tobera D le sigue una cámara de expansión EK que puede presentar paredes refrigeradas (en la figura está representada una forma de realización sin refrigeración de pared) y, en una forma de realización preferente, chapas de conducción L. De la abertura de salida de la cámara de expansión EK en el extremo opuesto en relación con la abertura de salida de la tobera convergente/divergente a la cámara de expansión se retira la corriente de gas de producto que contiene las partículas sólidas orgánicas a nanoescala, la corriente 4.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de partículas sólidas orgánicas a nanoescala

- partiendo del sólido orgánico sublimable correspondiente como material en bruto,
- en forma de partículas con un diámetro de partícula medio en el intervalo de 1 μm a 10 mm,
- 5 - que se dispersan en un gas portador con obtención de una dispersión que contiene las partículas del sólido orgánico sublimable como fase dispersa en el gas portador como fase continua,
- sublimándose las partículas sólidas de la dispersión con aporte de calor a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición en forma molecularmente dispersa con obtención de una corriente de gas portador saturada o subsaturada con el material en bruto en forma molecularmente dispersa
- 10 - y suministrándose la corriente de gas portador que contiene el material en bruto en forma molecularmente dispersa a una tobera convergente, cuya sección transversal más estrecha está diseñada de tal manera que la corriente de gas portador que contiene el material en bruto en la tobera convergente se acelera a una velocidad en el intervalo de 340 m/s a 1020 m/s (Mach 1 a Mach 3) y a continuación se relaja a una cámara de expansión estirada longitudinalmente a través de una abertura de salida de la tobera convergente como chorro libre con obtención de una corriente de gas portador supersaturada, de la cual se desublima el producto, las partículas sólidas orgánicas a nanoescala,
- 15 - estando la cámara de expansión dispuesta con simetría de rotación alrededor del eje longitudinal de la tobera convergente en prolongación de la tobera convergente y estando cerrada por todos los lados, a excepción de la abertura de salida de la tobera convergente en un extremo y una abertura de salida de producto en el otro extremo de la cámara de expansión, y presentando una proporción de longitud L a diámetro D en el intervalo de 15 a 20,
- 20 - configurándose entre el chorro libre y la pared interna de la cámara de expansión un área de reflujo en la que la corriente de gas portador se desvía en dirección opuesta al chorro libre y vuelve a ser aspirada por el chorro libre, **caracterizado por que**
- 25 en la pared de la cámara de expansión que comprende la abertura de salida de producto están previstas, con simetría de rotación alrededor del eje central de la cámara de expansión, aberturas a través de las cuales se inyecta una corriente de gas secundario que comprende un portador de gas y moléculas, iones o partículas a nanoescala, que son distintas del material en bruto, contenidas en su interior de forma molecularmente dispersa y que presentan un diámetro de partícula medio que es menor que el diámetro de partícula medio del producto.
- 30 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el material en bruto se emplea en forma de partículas con un diámetro de partícula medio en el intervalo de 1 μm a 1 mm.
- 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la tobera convergente está configurada en forma de una tobera de Laval en la que a una primera zona convergente de la tobera le sigue una segunda zona divergente.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** las aberturas previstas con simetría de rotación alrededor del eje central de la cámara de expansión están unidas entre sí hasta dar una hendidura anular.
- 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el gas portador en el que se dispersa el material en bruto así como el portador de gas para la corriente de gas secundario es un gas inerte, preferentemente nitrógeno.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el material en bruto en el gas inerte se dispersa con una presión en el intervalo de 0,15 a 1 MPa (1,5 a 10 bar) de presión absoluta, preferentemente una presión en el intervalo de 0,15 a 0,3 MPa (1,5 a 3 bar) de presión absoluta.
- 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** de la corriente de gas inerte que contiene el material en bruto en forma molecularmente dispersa se separan impurezas sólidas no sublimables que se han introducido junto con el material en bruto en un separador, preferentemente un filtro de gas caliente, un ciclón o un filtro electrostático.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por** una proporción del diámetro de la abertura de salida de la tobera convergente d en relación con el diámetro de la cámara de expansión D en el intervalo de 5 a 100.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la pared de la cámara de expansión está refrigerada.
- 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** la refrigeración se realiza mediante una doble camisa atravesada por un medio refrigerante.

11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado por que** la refrigeración se realiza mediante aletas de refrigeración que se introducen desde la pared de la cámara de expansión al espacio interior de la cámara de expansión.
- 5 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** están previstas dos o más aberturas en la camisa de la cámara de expansión, preferentemente de forma simétrica, a través de las cuales se inyecta o aspira una corriente de gas secundario que comprende un portador de gas inerte y moléculas, iones o partículas a nanoescala, que son distintas del material en bruto, contenidas en su interior de forma molecularmente dispersa y que presentan un diámetro de partícula medio que es menor que el diámetro de partícula medio del producto.
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** en la pared de la cámara de expansión que comprende la abertura de salida de la tobera convergente están previstas dos o más aberturas para el suministro de una corriente de gas secundario que comprende un portador de gas inerte y moléculas, iones o partículas a nanoescala, que son distintas del material en bruto, contenidas en su interior de forma molecularmente dispersa y que presentan un diámetro de partícula medio que es menor que el diámetro de
- 15 partícula medio del producto.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** en el área de reflujo en la cámara de expansión están previstas chapas de conducción que preferentemente están refrigeradas.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** entre las chapas de conducción dispuestas en el área de reflujo y la pared interna de la cámara de expansión se aplica una tensión eléctrica.

20

FIG.1

