

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 263**

51 Int. Cl.:

C01B 32/956 (2007.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

G01N 15/02 (2006.01)

G01N 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013 PCT/EP2013/077723**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096371**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013 E 13814946 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2935099**

54 Título: **Procedimiento para el control de la producción de nanopolvo de diámetro dado a partir de por lo menos acetileno contenido en una botella presurizada**

30 Prioridad:

21.12.2012 FR 1262720

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

03.10.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**MASKROT, HICHAM;
GUIZARD, BENOÎT y
ATMAN, YOUSSEF**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 635 263 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 el control de la producción de nanopolvo de diámetro dado a partir de por lo menos acetileno contenido en una botella presurizada.

5

Campo técnico

Se trata aquí del campo técnico de la fabricación de nanopolvo técnico. Más particularmente, se trata del campo técnico de los procedimientos para el control de la producción de nanopolvo técnico a partir de acetileno.

10

Estado de la técnica

Durante la fabricación de nanopolvo técnico, es importante controlar los parámetros de producción con el fin de obtener un nanopolvo que presente unas propiedades físicas constantes. La constancia de las propiedades físicas del nanopolvo es una muestra de calidad de éste. Por eso, es importante poder controlar la producción del nanopolvo técnico.

15

Este control de la producción de nanopolvo técnico puede pasar por la extracción de una muestra de nanopolvo técnico y someter esta muestra a ensayos y/o a mediciones.

20

Por ejemplo, se conoce controlar el tamaño de los granos de nanopolvo técnico a partir, por ejemplo, de una medición de superficie específica y una medición de la densidad del nanopolvo. Estas mediciones permiten estimar el tamaño medio elemental de los granos. Se pueden realizar otros análisis químicos.

25

Sin embargo, estas mediciones y sus análisis químicos se realizan después de la producción de nanopolvo técnico. En consecuencia, la conformidad de un lote de nanopolvo técnico se puede confirmar sólo varios días después de su puesta en producción.

30

Diferentes técnicas permiten efectuar un control en línea, es decir a lo largo de la cadena de producción, por ejemplo la espectrometría sobre plasma inducida por láser, conocidas más comúnmente bajo el acrónimo de LIBS por "laser-induced breakdown spectroscopy" en inglés, o la difusión de la luz láser multiángulo, conocidas más comúnmente bajo el acrónimo de MALLS por "multiangle light scattering" en inglés.

35

El análisis LIBS ("laser-induced breakdown spectroscopy" en inglés) consiste en enfocar un láser por impulsos en el medio y en formar un plasma del cual se realiza la espectrometría de emisión. Esto permite determinar la composición del medio.

40

El análisis por MALLS permite la medición de la dimensión fractal por la explotación de las técnicas de difusión de la luz aplicadas a la medición fractal. El principio de un sistema de este tipo consiste en medir la luz difundida por los agregados según diferentes ángulos alrededor de la cubeta de análisis.

45

Sin embargo, estos métodos permiten determinar cualitativa y cuantitativamente una sola característica del polvo al mismo tiempo: la composición química con LIBS o el tamaño de los granos de nanopolvo con MALLS. Ahora bien, la calidad del nanopolvo depende de varias características tales como unas relaciones de composición química, el tamaño de los granos de nanopolvo, la granulometría y la compacidad.

Un método para el control de la producción de nanopolvo que tiene en cuenta varias características de éste sigue siendo por lo tanto necesario con el fin de mejorar la calidad del nanopolvo producido.

50

El documento KAVECKY *et al.* titulado "Silicon carbide powder synthesis by chemical vapour deposition from silane/acetylene reaction system", en JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 20, nº 12, 1 de noviembre de 2000 (2000-11-01), páginas 1939-1946- ISSN: 0955-2219, divulga la síntesis de nanopolvos de carburos de silicio por CVD.

55

El documento US 2010/024719 divulga la síntesis de capas de carburos de silicio por CVD así como un procedimiento *in situ* para el control de la relación estequiométrica C/Si.

Presentación

60

Por lo tanto, un objetivo es paliar por lo menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior presentada anteriormente.

65

Para ello, se trata aquí de un procedimiento para el control de la producción de nanopolvo que comprende carbono de diámetro dado a partir de por lo menos acetileno contenido en una botella presurizada, que comprende la determinación del color del nanopolvo y la regulación del caudal de salida de la botella presurizada de acetileno en función del color del nanopolvo.

La originalidad del procedimiento se basa en que la colorimetría se acopla a la regulación del caudal de acetileno. En efecto, el color del nanopolvo depende de un conjunto de características intrínsecas del nanopolvo tales como unas relaciones de composición química, el tamaño de los granos de nanopolvo, la granulometría y la compacidad. Así, la medición del color permite tener acceso a un tipo de síntesis de estas características.

Por otro lado, los inventores se han sorprendido por el hecho de que el color del nanopolvo producido a partir de acetileno depende también del caudal de este compuesto a la salida de la botella presurizada.

Gracias a este control colorimétrico y a la regulación del caudal de acetileno, un nanopolvo que presenta no sólo unas propiedades fisicoquímicas constantes, propiedades medidas por análisis fisicoquímicos, por ejemplo la espectroscopia de emisión atómica - fuente plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES por «Inductive Plasma Coupling-Atomic Emission Spectroscopy» en inglés), la espectroscopia de descarga luminiscente (SDL), y la espectroscopia másica por descarga luminiscente (GDMS por «Glow Discharge Mass Spectroscopy» en inglés), sino también un color y una disolución en el agua constantes.

Dibujos

Otros objetivos, características y ventajas aparecerán a partir de la lectura de la descripción siguiente en referencia a los dibujos dados a título ilustrativo y no limitativo, entre los cuales:

- la figura 1 es un diagrama que representa las diferentes etapas de un procedimiento para el control de la producción de nanopolvo;
- la figura 2 es un diagrama que representa las diferentes etapas de un procedimiento para la fabricación de nanopolvo;
- la figura 3 es un gráfico que muestra la intensidad de la componente roja en función del tamaño medio de los granos de un nanopolvo de carburo de silicio; y
- la figura 4 es un gráfico que muestra la intensidad de la componente verde en función del tamaño medio de los granos de un nanopolvo de carburo de silicio;
- la figura 5 es un gráfico que muestra la variación de la componente roja en función del número de síntesis efectuada con la misma botella presurizada de acetileno, siendo, por otro lado, todos los parámetros iguales.

Descripción

Se describe a continuación en referencia a la figura 1 un procedimiento para el control de la producción de nanopolvo de diámetro dado a partir de por lo menos acetileno contenido en una botella presurizada.

Este procedimiento comprende la determinación del color del nanopolvo y la regulación del caudal de salida de la botella presurizada de acetileno en función del color del polvo.

Por "nanopolvo" se comprende en la presente memoria un conjunto de partículas o granos cuyo tamaño es del orden del nanómetro, es decir entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 100 nm. El tamaño de los granos está comprendido preferentemente entre un intervalo para el cual el color del nanopolvo varía como mucho en un 5%, aún más preferentemente en un 3%, mientras que el tamaño varía por lo menos en más del 22%, aún más preferentemente del 25%, aún más preferentemente del 42%. La variación del tamaño se calcula de la manera siguiente: si X_{\min} y X_{\max} son respectivamente el tamaño mínimo y el tamaño máximo de este intervalo, la variación del tamaño igual a $(X_{\max} - X_{\min}) / (X_{\max} + X_{\min})$. La variación del color se calcula de la manera siguiente: si R_{\min} y R_{\max} son respectivamente el valor mínimo y el valor máximo del color en este intervalo, la variación del color es igual a $(R_{\max} - R_{\min}) / (R_{\max} + R_{\min})$.

Por ejemplo, para un nanopolvo de carburo de silicio, se respetan estas condiciones cuando el tamaño de los granos está comprendido preferentemente entre aproximadamente 20 nm y aproximadamente 50 nm, aún más preferentemente entre aproximadamente 24 nm y aproximadamente 40 nm, más preferentemente entre aproximadamente 24 nm y aproximadamente 38 nm (véanse las figuras 3 y 4 y la tabla 1 siguiente).

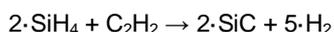
Tabla 1

Tamaño medio de los granos (nm)	Valor de la componente roja (u.a.)	Valor de la componente verde (u.a.)
16,95	1680	1353
19,05	1591	1379
19,23	1587	1374

Tamaño medio de los granos (nm)	Valor de la componente roja (u.a.)	Valor de la componente verde (u.a.)
22,47	1502	1397
24,39	1434	1409
29,41	1396	1413
31,25	1423	1402
32,79	1427	1400
33,33	1437	1403
34,70	1414	1400
35,09	1420	1402
36,36	1398	1407
37,74	1388	1411

El procedimiento puede comprender eventualmente la medición del tamaño del diámetro de los granos de nanopolvo. Así, la medición del tamaño del diámetro de los granos de nanopolvo permitiría obtener un procedimiento de control más estricto con el fin de obtener un nanopolvo de mayor calidad. Sin embargo, esta etapa no es siempre necesaria ya que la calidad del nanopolvo obtenido de otra manera ya es suficiente para numerosas aplicaciones.

Preferentemente, el nanopolvo es un nanopolvo de carburo de silicio. El carburo de silicio se obtiene generalmente a partir de acetileno y de silano SiH₄ según la reacción:



Por "color" se hace referencia a las ondas electromagnéticas que reflejan el nanopolvo. Las ondas electromagnéticas tenidas en cuenta son las de la luz visible, es decir aquellas cuya longitud de onda está comprendida entre aproximadamente 380 nm y aproximadamente 750 nm. Se designa mediante el término de color o bien las ondas electromagnéticas de una longitud de onda dada o de un intervalo de longitudes de onda dado. Por "color" se hace referencia también a los métodos de descomposición de la luz que permiten un tratamiento digital de ésta, es decir a los métodos RVB (rojo-verde-azul también denominado sistema aditivo, también conocida bajo el acrónimo de RGB por "red-green-blue" en inglés), CMJ (cian-magenta-amarillo también denominado sistema sustractivo, también conocido bajo el acrónimo de CMY o YMC por "cyan-magenta-yellow", respectivamente "yellow-magenta-cyan" en inglés) o también TSL (tonalidad-saturación-luminosidad también conocido bajo el acrónimo de HSL por "hue-saturation-lightness" en inglés). Así, por "color", se designa una de las componentes de la luz o cualquiera de las combinaciones de éstas en el método de descomposición considerado.

Preferentemente, el método de descomposición es el método RVB. En este método, se capta la luz reflejada y se descompone en tres componentes: (rojo, verde, azul). Estos tres colores corresponden más o menos a las tres longitudes de onda a las que son sensibles los tres tipos de conos del ojo humano. La adición de los tres da blanco para el ojo humano. Así, cada color visible recibe un conjunto de coordenadas. Sin embargo, todos los colores visibles no se pueden renderizar en RVB y se han elaborado unas descomposiciones particulares para facilitar la gestión del color en un conjunto informático. Sin embargo, poco importa la descomposición RVB utilizada, el principio sigue siendo idéntico.

Más preferentemente, sólo se utilizan los colores de entre el rojo, el verde y el azul que entran principalmente en la composición del color del nanopolvo. Por ejemplo, para un nanopolvo de carburo de silicio SiC, sólo el rojo y el verde pueden ser tenidos en cuenta ya que el color del carburo de silicio varía del blanco al amarillo (mezcla de rojo y verde en el sistema aditivo). Más preferentemente, sólo el rojo se toma en cuenta para SiC. En efecto, el rojo es la componente que presenta la variación más amplia a lo largo de la producción no controlada del nanopolvo.

Se comprende mediante el término "caudal de salida", el caudal regulado a la salida de la botella presurizada, es decir el del descompresor entre la botella presurizada y un conducto para llevar acetileno dentro de un reactor en el que se produce la formación de nanopolvo.

El acetileno, de fórmula química HC≡CH, es un gas a temperatura ambiente y conservado en botellas presurizadas. En realidad, el acetileno raramente se conserva solo en estas botellas presurizadas, se mezcla con acetona. A la salida de la botella, el gas contiene del 0,1 al 2,5% de acetona, es decir del 97,5 al 99,9% de acetileno.

En la utilización de la botella de acetileno, a un caudal de salida dado, la cantidad de acetileno enviada hacia el reactor no es por lo tanto constante a lo largo del tiempo. En efecto, la relación acetileno/acetona en el interior de la botella presurizada disminuye con el consumo de ésta, de manera que al principio de la utilización, la cantidad de acetileno es superior a aquella al final de la utilización.

5 Por ejemplo, la figura 5 y la tabla 2 siguiente muestran que para diferentes síntesis de nanopolvo de carburo de silicio a partir de silano y de acetileno, procediendo el acetileno de una única botella presurizada, el color del nanopolvo varía a pesar de los mismos parámetros fijados por otra parte, tales como el caudal de salida de la botella, los reactivos, la potencia láser, la presión, la duración de una síntesis, etc. Más particularmente, en la tabla 2, las síntesis son sucesivas, el tiempo indica el tiempo de las síntesis acumuladas

Tabla 2

nº de síntesis	Tiempo (min)	Componente X (u.a)
1	120	1400
2	170	1425
3	290	1424
4	410	1433
5	515	1501

10 La determinación del color se puede realizar por la iluminación del polvo con una fuente de luz seguida de la medición de la luz reflejada por el polvo.

15 La medición de la luz reflejada por el polvo puede consistir en la captura por un sensor de la intensidad de la luz reflejada a longitudes de ondas que corresponden al campo de lo visible, preferentemente al color rojo (es decir entre aproximadamente 630 nm y aproximadamente 780 nm) y verde (es decir entre aproximadamente 492 nm y aproximadamente 575 nm), aún más preferentemente al color rojo.

20 Cuando el método de descomposición utilizado es el RVB, se pueden capturar los tres colores y sólo se utilizan el rojo y eventualmente el verde.

25 La regulación del caudal de acetileno se puede realizar con la ayuda de una tabla que pone en correspondencia el color del polvo con un valor de aumento de caudal de salida de la botella presurizada de acetileno. A continuación, en referencia a la figura 2, se describe un procedimiento de producción de nanopolvo de diámetro dado y de un color dado a partir de por lo menos acetileno contenido en una botella presurizada.

Este procedimiento comprende las etapas siguientes:

- proporcionar una botella presurizada de acetileno;
- proporcionar por lo menos un reactivo apto para reaccionar con el acetileno para producir el nanopolvo;
- 30 - poner en contacto el reactivo con acetileno para la formación de nanopolvo;
- extraer una muestra de nanopolvo;
- controlar colorimétricamente la muestra de nanopolvo gracias al procedimiento descrito anteriormente; y
- recuperar el nanopolvo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el control de la producción de nanopolvo que comprende carbono de diámetro dado a partir de por lo menos acetileno contenido en una botella presurizada, que comprende la determinación del color del nanopolvo la regulación del caudal de salida de la botella presurizada de acetileno en función del color del nanopolvo.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el nanopolvo producido es un nanopolvo de carburo de silicio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la determinación del color se realiza por:
- 15 - la iluminación del nanopolvo con una fuente de luz; y
- la medición de la luz reflejada por el nanopolvo.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la medición de la luz reflejada por el nanopolvo consiste en la captura de la intensidad de la luz reflejada a unas longitudes de onda que corresponden al color rojo.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que las longitudes de onda que corresponden al color rojo están comprendidas en un intervalo de 630 nm a 780 nm.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se utiliza una tabla de correspondencia entre el color del nanopolvo y el caudal de acetileno para la regulación del caudal de acetileno.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además la medición del tamaño del diámetro de los granos de nanopolvo.
- 30 8. Procedimiento de producción de nanopolvo de diámetro dado y de un color dado a partir de por lo menos acetileno contenido en una botella presurizada, que comprende:
- 35 - proporcionar una botella presurizada de acetileno;
- proporcionar por lo menos un reactivo apto para reaccionar con el acetileno para producir el nanopolvo;
- poner en contacto el reactivo con acetileno para la formación de nanopolvo;
- extraer una muestra de nanopolvo;
- 40 - controlar colorimétricamente la muestra de nanopolvo gracias al procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7; y
- recuperar el nanopolvo.

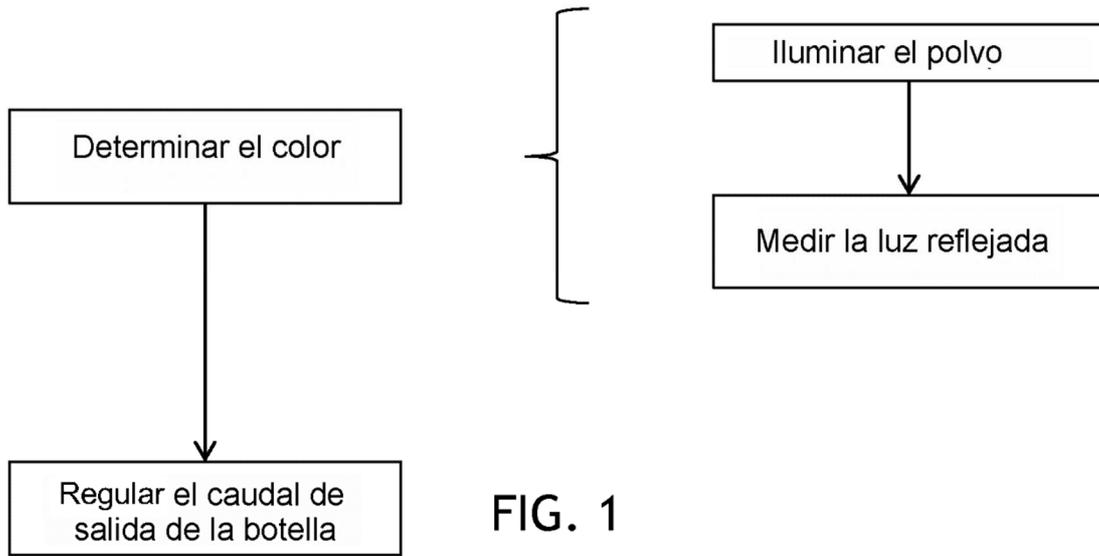
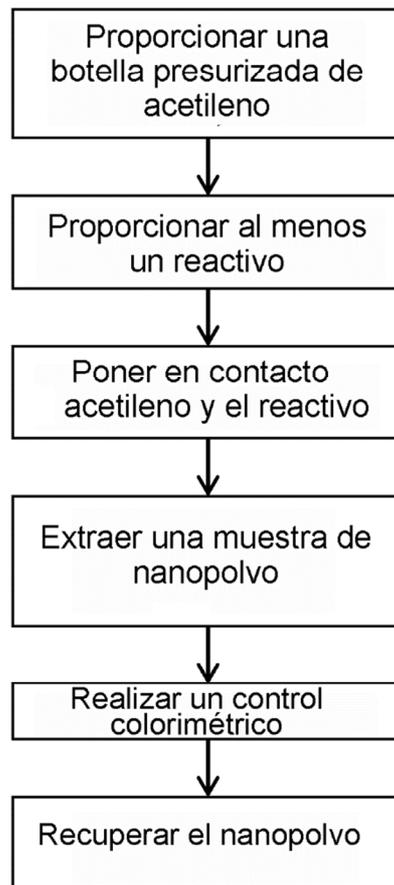


FIG. 1

FIG. 2



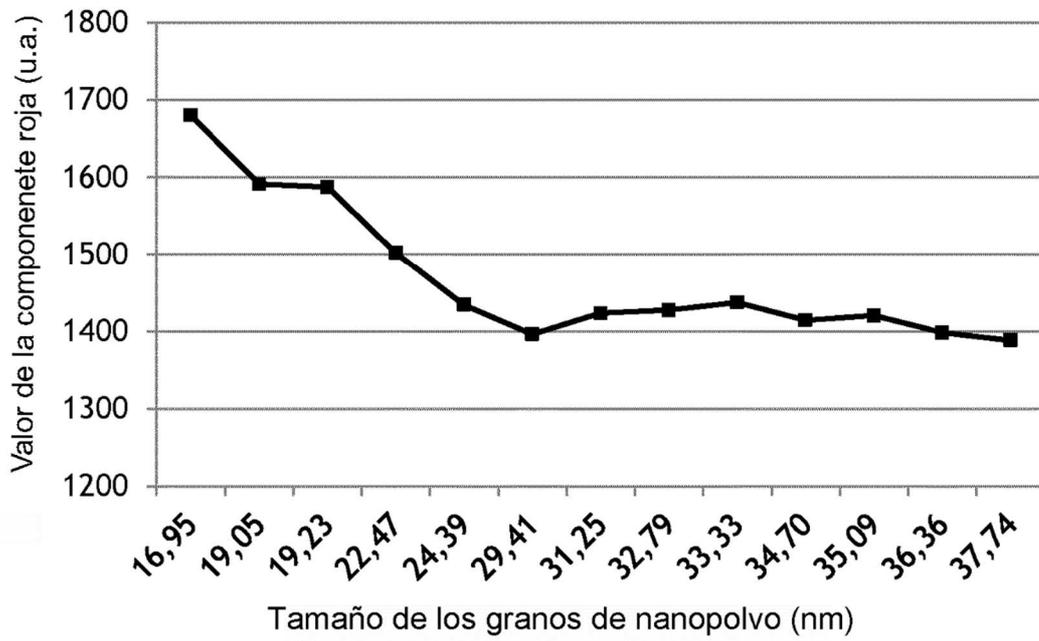


FIG. 3

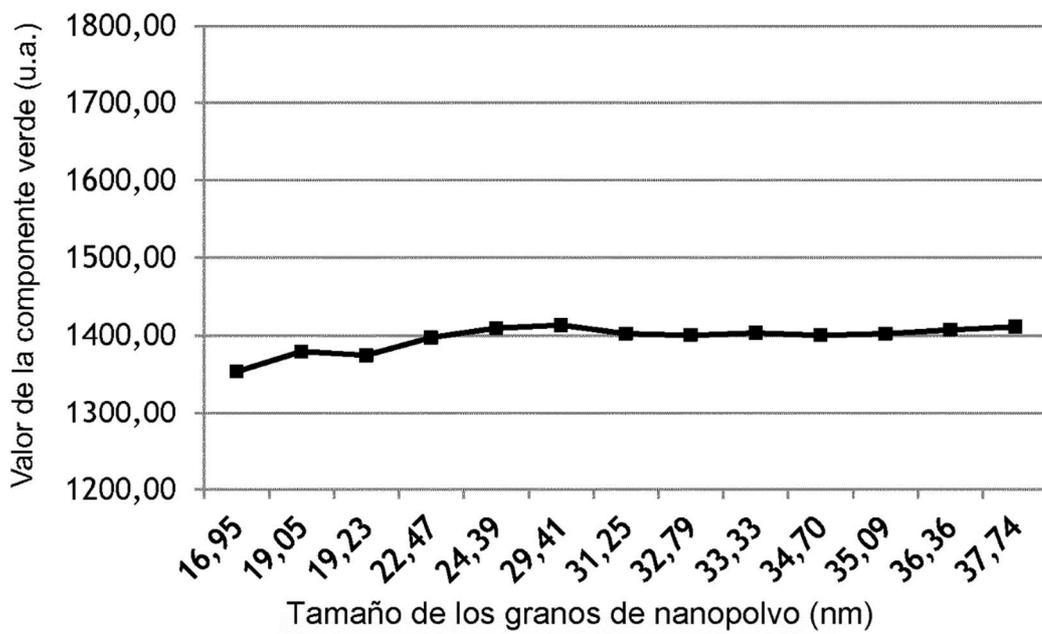


FIG. 4

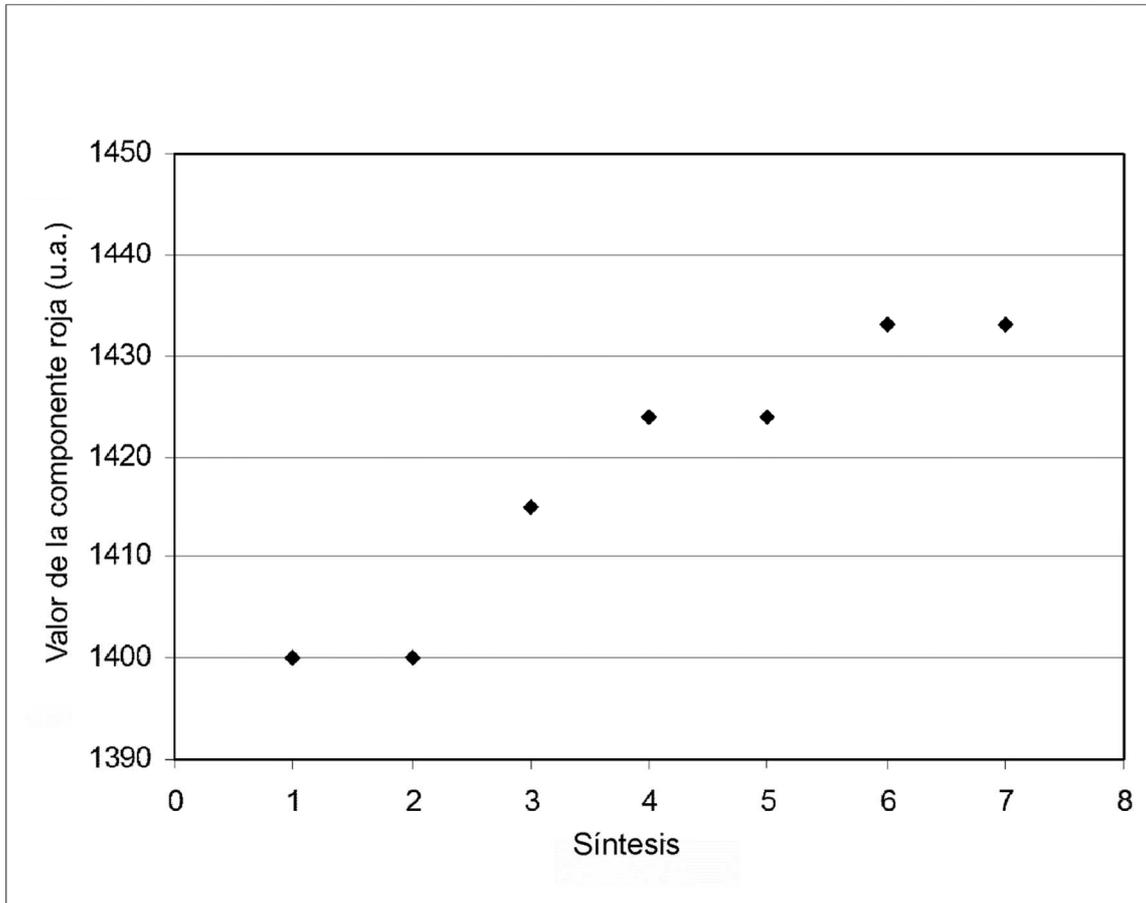


FIG. 5