

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 616**

51 Int. Cl.:

C01G 23/04	(2006.01)	C01G 23/053	(2006.01)
C01G 45/02	(2006.01)	C01G 23/047	(2006.01)
C01B 33/12	(2006.01)	C01G 25/02	(2006.01)
C01B 33/18	(2006.01)	C01B 13/32	(2006.01)
C01G 53/04	(2006.01)	C01F 7/02	(2006.01)
C01B 13/18	(2006.01)	C01F 7/42	(2006.01)
C01F 5/02	(2006.01)		
C01F 5/04	(2006.01)		
C01G 3/02	(2006.01)		
C01G 9/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2008 PCT/IB2008/053932**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2009 WO09040770**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2008 E 08807822 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2205526**

54 Título: **Óxidos cerámicos esféricos nanocristalinos, proceso para la síntesis y uso de los mismos**

30 Prioridad:

28.09.2007 PT 10383807

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

14.12.2017

73 Titular/es:

**INNOVNANO- MATERIAIS AVANÇADOS, SA.
(100.0%)
IParque, Lote 13 Apartado 7030,
3040-570 Antanho, PT**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 646 616 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

Óxidos cerámicos esféricos nanocristalinos, proceso para la síntesis y uso de los mismos

Dominio técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la obtención de polvos cerámicos esféricos nanocristalinos, adecuados para el campo de compuestos cerámicos de alta tecnología.

Estado de la técnica

El rápido desarrollo en el campo de compuestos cerámicos de alta tecnología, con aplicaciones nuevas y prometedoras en vastas áreas, ha dado lugar no solo a diferentes procesos de conformación y sinterización, sino también a métodos y técnicas para obtener polvos con nuevas funcionalidades.

- 10 En general, la bibliografía ha hecho referencia al hecho de que las propiedades ideales de los polvos para la producción de objetos cerámicos de alto rendimiento deberían obedecer los siguientes requisitos: morfología, dimensión de las partículas, distribución del tamaño de partícula, pureza, estado de aglomeración, fases cristalográficas, dimensión del cristalito cristalina y estructura interna de las partículas.

1. Morfología

- 15 La esfericidad de las partículas se asocia al grado de empaquetamiento de los polvos, que es muy alto cuando la partícula es esférica, proporcionando una excelente capacidad de drenaje, una mayor precisión en las dimensiones finales y una mejor resistencia mecánica de los objetos.

2. Tamaño de partícula: 0,1 a 10 micrómetros

- 20 Las partículas con dimensiones más pequeñas muestran una mejor reactividad, permitiendo temperaturas y tiempos de sinterización más bajos, lo que eleva la rentabilidad del proceso.

3. Tipo de distribución de tamaño

La distribución bimodal mejora el grado de empaquetamiento de las partículas, lo que se traduce en mayores valores de densidad verde y, en consecuencia, beneficia la etapa de densificación.

4. Pureza

- 25 La alta pureza es un requisito fundamental en los polvos cerámicos, ya que pequeños porcentajes de contaminantes pueden afectar enormemente a las propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas.

5. Estado de aglomeración

Los polvos aglomerados aumentan la porosidad interna, que es extremadamente difícil de eliminar durante la etapa de sinterización.

- 30 6. Fases cristalográficas

Si las fases cristalinas en polvo no son estables, pueden ocurrir variaciones de volumen durante el proceso de sinterización debido a las transformaciones de fase, originando así defectos en el objeto final.

7. Tamaño del cristalito

- 35 La dimensión del cristalito influye enormemente en las propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas. Cuanto más pequeño sea el tamaño del cristal, mayor será la resistencia mecánica del objeto.

8. Estructura interna de las partículas

La porosidad interna en las partículas es muy difícil de eliminar durante el proceso de sinterización, con los objetos finales que muestran densidades y propiedades mecánicas más bajas.

Esfericidad

La morfología esférica de las partículas es un requisito bastante importante en un polvo de cerámica, debido a una vasta serie de razones:

- 5 – Durante el proceso de conformación del objeto, permite lograr altas densidades de relleno (60 % de la densidad de partículas real);
- Debido a una forma muy regular de las partículas, los polvos muestran excelentes características de drenaje que son muy importantes para su uso en procesos de red cercanos, en concreto, en el moldeo por inyección (MIC – Moldeo por inyección cerámico) y en la fundición por deslizamiento;
- 10 – La forma regular de las partículas (debido a su morfología) permite un crecimiento regular del grano durante el proceso de sinterización, lo que lleva a una contracción homogénea en varias dimensiones, que tiene consecuencias en la concepción del molde y en las tolerancias obtenidas en los objetos finales;
- Por otro lado, al partir de partículas esféricas, después del proceso de sinterización, se pueden obtener poros igualmente esféricos que proporcionan a los objetos cerámicos finales una mayor resistencia mecánica.

15 Debido a que el punto de fusión de los óxidos principales es superior a 2000 °C, las partículas esféricas densas son accesibles principalmente por un pequeño número de métodos (tabla 1), ya que dicha esfericidad implica una síntesis a temperaturas más altas que el punto de fusión.

Tabla 1 – Métodos para la síntesis de óxidos esféricos

Método	Dificultad en la síntesis de polvos
Fundición y resolidificación de polvos cerámicos en plasma gaseoso.	Muy baja eficiencia energética
Aglomeración en polvo y secado por pulverización	Tamaños de partícula altos (superiores a 30 micrómetros)
Métodos para la combustión de emulsión o solución.	Obtención de esferas huecas

20 Debido a una capacidad fácil y rentable de alcanzar temperaturas por encima de 2000 °C, el proceso descrito en la presente invención permite obtener, con alta eficiencia energética, polvos densos con una morfología esférica, superando así las dificultades de los métodos referidos en el estado de la técnica.

Dimensión del cristalito

25 El tamaño de los cristales (granos) en el objeto cerámico final determinará en última instancia todo el conjunto de propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas. Esta dimensión final depende no solo del tamaño inicial de los cristales en el polvo, sino también del crecimiento que tendrá lugar durante el ciclo de sinterización.

30 En la mayoría de los métodos conocidos, los polvos de óxido se obtienen a partir de la conversión de los hidróxidos del metal respectivo, por medio de una etapa de tratamiento térmico (calcinación). Por ejemplo, en el proceso de Bayer, las partículas de alúmina anhidra se convierten en óxido de aluminio dentro de los hornos de calcinación rotacional. El lento tratamiento térmico a altas temperaturas da lugar a un crecimiento evidente del cristalito, siendo difícil obtener cristales inferiores a 0,5 micrómetros.

En el método descrito en la presente invención, debido a la alta velocidad de enfriamiento, los cristales de polvo de cerámica tienen una dimensión nanométrica, en otras palabras, inferior a 100 nanómetros.

Los polvos de óxido cerámico obtenidos mediante el método de la presente invención asocian así dos características extremadamente importantes: la esfericidad y la nanocrystalinidad con alta eficiencia energética.

35 Además de las características de esfericidad y nanocrystalinidad, el método también permite alcanzar otras características mencionadas anteriormente, en concreto, un tamaño de partícula inferior a 40 micrómetros, una distribución del tamaño de partícula bimodal, alta pureza, partículas totalmente desaglomeradas y de estructura densa.

40 La síntesis de polvos esféricos de óxidos cerámicos nanocrystalinos a altas temperaturas y presiones a partir de la detonación de una emulsión de agua en aceite (W/O), de acuerdo con la presente invención, permite obtener objetos

cerámicos densos y porosos de alta resistencia mecánica.

Además, la excelente capacidad de drenaje de los polvos los hace particularmente adecuados para procesos de red cercanos, concretamente los procesos de moldeo por inyección, fundición por deslizamiento y recubrimiento.

- 5 La detonación es una reacción adiabática significativamente rápida y que se caracteriza porque se produce simultáneamente a altas temperaturas (aproximadamente 3000 °C) y presiones (50 Kbar -50 GPa-). Entonces, de acuerdo con las características de los elementos químicos, se supone que una amplia gama de metales reacciona con el oxígeno en la fase gaseosa y los metales restantes reaccionan en la fase líquida. Por lo tanto, hay un momento en la reacción en que los productos formados (óxidos cerámicos) están en la fase líquida y solo más tarde se convierten en la fase sólida.
- 10 La síntesis de óxidos por medio del proceso de detonación se produce de este modo como un proceso alternativo con excelentes potencialidades, dado que se logran altas temperaturas de una manera rentable. El hecho de que todos los productos (óxidos cerámicos) se sintetizan en la fase líquida, da lugar a la obtención de polvos esféricos. Las altas presiones alcanzadas durante la reacción enriquecen la formación de fases cristalinas más densas.
- 15 Los polvos sintetizados por detonación todavía muestran propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas, térmicas y eléctricas diferentes a las normales, debido a la combinación simultánea de altas presiones y temperaturas durante este proceso de síntesis.
- El uso del proceso de detonación en la síntesis de materiales con propiedades especiales se menciona en un conjunto de documentos de patente y publicaciones, en concreto:
- 20 La patente US 5855827 describe un proceso cíclico para la producción de recubrimientos cerámicos en diferentes sustratos. La detonación se produce en una mezcla gaseosa que comprende una suspensión metálica de granulometría extremadamente delgada. El proceso de la presente invención destaca por el uso de una emulsión de W/O en fase líquida o sólida, que permite un mejor control de las condiciones de síntesis de óxido.
- 25 La patente EP 1577265 describe un proceso industrial para la producción de polvo de óxido de aluminio fino, a partir de un proceso cíclico de detonación de aluminio granulado mixto con un agente oxidante. La presente invención destaca por incorporar varios tipos de precursores metálicos (tales como, aunque no se limitan a: metales, nitratos, sulfatos, acetatos) y por controlar las propiedades finales de los óxidos sintetizados, en concreto, la esfericidad y la nanocristalinidad.
- 30 El documento de Fenglei H., Yi T., Shourong Y., "Synthesis Mechanism and Technology of ultrafine diamond from detonation" - "Physics of the Solid State, MAIK Nauka/Interperiodica ISSN 1063-7834 (Form) 1090-6460 (Online) Vol. 46, nº 4 de abril, describe la obtención de polvos de diamante nanométricos a partir de la detonación de compuestos ricos en carbono. La presente invención destaca por usar una emulsión de W/O rica en metales o sales de los mismos para la producción de óxidos con características de esfericidad y nanocristalinidad. El documento de Chiganova, GA, "Detonation synthesis of ultrafine alumina" - "Inorganic Materials", MAIK Nauka/Interperiodica ISSN 0020-1685 (Form) 1608-3172 (Online) Vol. 41, nº 5, mayo de 2005, p. 468-475, describe el uso de la energía de la explosión para acelerar y oxidar el aluminio en tableros muy finos, dentro de una cámara con oxígeno, produciendo alúmina nanométrica. En la presente invención, la oxidación del metal se produce principalmente por detonación, mientras que en este documento la reacción del aluminio se produce más tarde, en una cámara gaseosa, obteniendo así alúmina con fases de transición cristalinas (inestables).
- 35
- 40 La detonación se menciona adicionalmente en una serie de documentos como método de transformación de fase o incluso como método de compactación/densificación para polvos cerámicos que tiene lugar después de la onda de choque, en el que se obtienen densificaciones del 100 % y, dependiendo de la velocidad del proceso, el crecimiento del grano es mínimo. Debe señalarse que, en este caso, la detonación es un método alternativo a los procesos de sinterización convencionales y, en la presente invención, la detonación es un método para la síntesis de polvos cerámicos.
- 45
- 50 La patente NL 1014199 describe fracciones de polvo (2) que se añaden a un cilindro interno (1) dentro de un cilindro externo (3), llenándose el espacio entre los dos cilindros con material explosivo (4), que se detona para comprimir las fracciones de polvo. Un método para el choque dinámico o la compresión por medio de la compactación de las fracciones de polvo metálico, cerámico o polimérico comprende la adición de las fracciones o sus combinaciones en relaciones de mezcla específicas y su posterior distribución en un primer cilindro vertical (interno). Este último se coloca después sobre la base de un segundo cilindro vertical (externo) que contiene un diámetro y una altura más grandes, y el espacio entre los dos cilindros se llena con material explosivo antes de añadir un detonador (9), a través del centro del extremo superior del segundo cilindro. La detonación del material explosivo genera una onda de choque que pasa a través de las fracciones de polvo. La cantidad y el tipo de explosivo se seleccionan para crear una compresión de alto impacto de las fracciones de polvo. La presente invención destaca por usar la detonación
- 55 como método de síntesis para óxidos cerámicos.

5 La Publicación de Patente de Estados Unidos n.º 2007/0215837 A1 se refiere a partículas de fósforo a nanoescala con un alto grado de cristalinidad. En el Ejemplo 1, describe la síntesis por pirólisis con láser de óxido de itrio y aluminio dopado con cerio. La difracción de rayos X mostró fases cristalinas en las muestras que corresponden a la perovskita de itrio y aluminio y al monoclinico de itrio y aluminio. Las micrografías electrónicas de barrido muestran una distribución bimodal de tamaños de partículas con una mayoría de nanopartículas pequeñas con diámetros de 10 nm a 100 nm y una fracción de partículas más grandes con tamaños de 200 a 1000 nm.

10 La Publicación de Patente de los Estados Unidos n.º 2003/0061766 A1 proporciona un proceso para pulir materiales semiconductores con un sol de sílice coloidal modificado compuesto de partículas de sílice esféricas discretas que no están unidas entre sí a través de enlaces que tienen una distribución de tamaño de partícula bimodal con el 5 al 95 % en peso de un tamaño de 5 a 50 nm y el 95 al 5 % en peso de un tamaño de 50 a 200 nm. En el Ejemplo 1 se combina una sílice con un tamaño de partícula medio de 15 nm con sílice que tiene un tamaño medio de partícula de 70 nm.

Descripción general de la invención

15 La presente invención está dirigida a un proceso como se define en las reivindicaciones adjuntas. En diversas realizaciones, consiste en un proceso para la síntesis de óxidos cerámicos mediante la detonación de una emulsión de agua en aceite (W/O), que es característica por poseer una morfología esférica y por presentar una naturaleza nanocristalina (dimensión de cristalitas inferior a 100 nanómetros), y que combina además el siguiente conjunto de características:

- a) tamaño de partícula inferior a 40 micrómetros,
- 20 b) distribución del tamaño de partícula bimodal;
- c) Alta pureza - superior al 99,5 %
- d) Diferentes fases cristalinas;
- e) Partículas desaglomeradas.

25 Además del conjunto de características ya mencionadas, el hecho de que las partículas se formen a partir de un mecanismo de coalescencia, a temperaturas y presiones significativamente altas, desarrolladas por el proceso de detonación, proporciona una resistencia mecánica extremadamente alta a los polvos individualmente y a la cerámica objetos o matrices donde los polvos se incorporan como agentes de refuerzo.

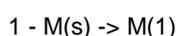
30 El proceso para la síntesis de polvos de óxido cerámico nanocristalino de la presente invención consiste esencialmente en detonar una emulsión, con la posterior síntesis de los óxidos cerámicos referidos como productos de reacción de detonación.

Dicha emulsión base de la presente invención es de tipo (W/O), ampliamente utilizada en la fabricación de emulsión explosiva, que está compuesta por dos fases íntimamente unidas bajo un efecto tensioactivo:

- a) fase interna (basada en nitrato de amonio, acuosa y rica en oxígeno)
 - b) fase externa (basada en compuestos orgánicos)
- 35 Uno de los aspectos esenciales para este proceso es la incorporación en dicha emulsión base de metales en su composición, tales como Al, Ti, Si, Mg, etc., con diferentes formas y geometrías, en concreto, polvo fino, gránulos, películas, cuadrados mezclados y homogeneizados. La composición de la emulsión se complementa por medio de la disolución de sales metálicas en la fase oxidante, tales como, aunque sin limitación, nitratos, sulfatos, cloruros, acetatos, de los metales correspondientes, tales como nitrato de magnesio, cloruro de titanio y sulfato de circonio, tal como para ajustar la temperatura de detonación.
- 40

Durante el proceso de detonación de la emulsión, se forman los óxidos respectivos a partir de la reacción entre el elemento metálico (M) y el oxígeno (O).

45 A pesar de la falta de un acuerdo absoluto sobre este asunto, se admite que el mecanismo para la formación de óxidos se produce mediante una reacción globalmente exotérmica, generalmente de acuerdo con la siguiente cinética:



ES 2 646 616 T3

2 - $M(1) \rightarrow M(g)$

3 - $M(g) + O(g) \rightarrow MO(g)$

4 - $MO(g) \rightarrow MO(1)$

5 - $MO(1) \rightarrow MO(s)$

5 en la que (s) representa el estado sólido, (g) representa el estado gaseoso y (1) representa el estado líquido.

Las etapas (1 a 5) ocurren en tres fases diferentes a partir de la reacción de detonación:

a) Etapas 1 y 2

10 Ocurren en la fase designada como Van Newman Peak, que corresponde a la compresión máxima originada por la onda de choque, causando el calentamiento del metal y su consiguiente transformación de la fase sólida a la líquida (etapa 1) y posteriormente a fase gaseosa (etapa 2).

b) Etapa 3

Ocurre en la fase designada como zona de reacción, que corresponde a la zona que precede y mantiene la etapa de la onda de choque que termina en el punto C,J (Chapman, Jouget) en el caso de detonaciones ideales.

c) Etapas 4 y 5

15 Ocurren en la fase designada como zona de Taylor, que corresponde a la expansión adiabática de los gases resultantes de la reacción.

La emulsión de agua en aceite (W/O) es particularmente adecuada para el proceso de síntesis de polvo por detonación, por tres razones:

20 1. Debido al alto grado de homogeneidad entre las fases de oxidante y combustible, tiene la estructura necesaria para asegurar reacciones químicas completas durante la detonación.

2. Presenta una alta flexibilidad en cuanto a la posibilidad de añadir los diferentes precursores metálicos disueltos en la solución oxidante, incorporados en la fase de combustible, permitiendo así un estricto control de la pureza y otras propiedades de los polvos sintetizados.

25 3. Es una emulsión explosiva estable, muy segura e insensible contra el choque y la fricción, debido al alto contenido de agua de su composición.

En general, la composición de la emulsión debe garantizar una entalpía de reacción global exotérmica; de lo contrario, la reacción de detonación no tendrá lugar de manera estable y reproducible.

30 La incorporación de metales en la composición de la emulsión da como resultado una mayor liberación de energía y altas temperaturas resultantes del carácter exotérmico de la reacción de oxidación del metal. Por otro lado, la integración de los elementos endotérmicos en la composición de la emulsión, como el agua, las sales metálicas (tales como, pero no limitado a, nitratos, sulfatos), implica una reducción del calor de explosión y la temperatura final de los gases.

35 El factor más importante para la obtención de partículas de morfología esférica es la temperatura de reacción. La obtención de partículas esféricas por detonación requiere que la temperatura en la zona de reacción, es decir, en el punto C,J (Chapman, Jouget) sea superior al punto de fusión del óxido, permitiendo que estos permanezcan en estado líquido en el respectivo diagrama de fases (P, T) y, en consecuencia, obtienen la forma esférica por medio de un proceso de coalescencia.

40 La Tabla 2 muestra las temperaturas en el punto C,J, calculadas por simulación para la composición de una matriz oxidante que comprende un 30 % de metal, y las temperaturas de fusión de los óxidos respectivos a 1 atmósfera de presión. Sin embargo, debe notarse que esta temperatura de fusión aumenta con la presión (de acuerdo con la relación de Clapeyron), pero disminuye sustancialmente por otro lado con la reducción del tamaño de partícula, es decir, por debajo de 50 nanómetros.

Tabla 2 - Temperaturas en el punto C,J, calculadas por simulación para la composición de una matriz de oxidante

ES 2 646 616 T3

que comprende un 30 % de metal, y las temperaturas de fusión de los óxidos respectivos a una presión de 1 atmósfera.

Composición	Temperatura en el punto C,J (°C)	Temperatura de fusión del óxido a P = 1 atm (°C)
Matriz (70) + Al (30)	4294	2072
Matriz (70) + Si (30)	4176	1410
Matriz (70) + Mg (30)	4034	2852
Matriz (70) + Ti (30)	3465	1830
Matriz (70) + Zr (30)	3450	2700
Matriz (70) + Zn (30)	3422	1975
Matriz (70) + Fe (30)	2199	1538

5 En la mayoría de los casos se observa que las temperaturas de reacción que comprenden un 30 % de metal son claramente más altas que la temperatura de fusión de los óxidos respectivos.

10 A través de la composición de la emulsión es posible controlar la temperatura en el punto C,J y, en consecuencia, la forma final de las partículas. Vale la pena mencionar que una expansión extremadamente rápida de los gases calientes, donde el crecimiento de partículas se produce a través de un mecanismo de coalescencia, se considera un proceso adiabático (es decir, sin intercambio de calor con el exterior), donde la detonación da lugar a una alta eficiencia energética.

El tamaño del cristalito se define básicamente en la zona de Taylor (expansión de gas), donde cuanto mayor sea la velocidad de enfriamiento de las partículas de óxido, más pequeñas serán las partículas. Vale la pena mencionar que el tamaño del cristalito final es la característica que más influye en la resistencia mecánica de los polvos de óxido o los objetos cerámicos que los incorporan.

15 Desde este punto de vista, el proceso para la síntesis de polvo por detonación es ideal porque la velocidad de enfriamiento puede ser muy rápida, lo que permite obtener cristales nanométricos. Dado que los polvos se sintetizan a temperaturas superiores a la temperatura de sinterización, la tasa de crecimiento de cristalitos durante el ciclo de sinterización es menor. La combinación de estos dos motivos da lugar a la obtención de cristales muy pequeños, con docenas de nanómetros en los objetos cerámicos finales y, en consecuencia, a la presencia de altos valores de
20 resistencia mecánica tanto en los objetos cerámicos porosos como densos.

25 La dimensión final de las partículas depende fundamentalmente del tiempo de coalescencia que es proporcional a la diferencia entre la temperatura de reacción en el punto C,J y la temperatura de fusión del óxido (se considera que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la partícula se solidifica y su crecimiento cesa) lo que significa que al regular la temperatura de reacción es posible controlar el tamaño final de las partículas. Para cierto tipo de geometría de emulsión, tal como un cilindro, se comprueba que durante el proceso de expansión radial, las partículas periféricas tienen números de colisión más pequeños y crecen menos. Por lo tanto, cuanto menor sea el grosor del cilindro inicial, mayor será la relación (área superficial/volumen) y, en consecuencia, más estrecha y homogénea será la distribución obtenida.

30 Las fases, tales como el tamaño de cristalito, se definen en la zona de expansión del gas, y se obtienen las fases más estables cuando la temperatura se mantiene alta durante un período de tiempo más largo. Debe mencionarse que además de la temperatura, las altas presiones alcanzadas durante la detonación tienden a favorecer la formación de fases cristalinas más densas. Cabe señalar que los diagramas de fases en este proceso tienen en cuenta tres variables: presión, temperatura y composición. Sin embargo, hoy en día todavía no se conocen
35 diagramas de fases con influencia de la presión, dado que los procesos químicos usuales normalmente no conjugan altas presiones y temperaturas simultáneas.

El grado de pureza obtenido en el óxido depende principalmente de los contaminantes primarios dentro de las materias primas presentes en la composición de la emulsión, dado que el único producto sólido formado es el propio óxido, y los restantes son gaseosos.

Hay una serie de aplicaciones en las que uno de los requisitos es el carácter hidrófobo del óxido, de modo que puede ser compatible con el medio (líquido, suspensión, matriz, etc.) en el que se aplica. En estos casos, generalmente es necesario proporcionar un recubrimiento previo para obtener dicha característica.

5 Durante la detonación y debido a su mayor reactividad, los metales ganan la carrera por el oxígeno, siendo el óxido el primer compuesto que se forma. Por lo tanto, controlando el equilibrio de oxígeno en la emulsión, es posible prever la formación de un recubrimiento de carbono, en otras palabras, si la composición inicial comprende principalmente el oxígeno necesario para la reacción estequiométrica con el metal, todo el porcentaje de carbono presente en esa composición no tendrá la posibilidad de combinarse con el oxígeno y, como tal, estará presente como recubrimiento del óxido formado.

10 El grado de cobertura más alto o más bajo es la tarea principal del equilibrio del oxígeno global de la composición inicial.

15 Por lo tanto, la emulsión explosiva, además de una composición de agua, nitratos y la fase externa como se ha mencionado anteriormente, debería contener un equilibrio de oxígeno negativo entre 0 y 400 g/kg, para permitir la obtención de un recubrimiento hidrófobo en los polvos sintetizados, que se garantiza mediante la inclusión de una fase externa rica en hidrocarburos del 2 al 30 %.

20 El método de síntesis de polvo descrito en la presente invención destaca de los procesos conocidos por razones de rentabilidad, es un proceso de alta eficiencia energética dado que la detonación es una reacción adiabática (exenta de intercambio de calor con el exterior). Por otro lado, en procesos convencionales de la industria química es difícil combinar simultáneamente altas presiones y temperaturas, que tienen influencia sobre las propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas, térmicas y eléctricas de los óxidos formados.

25 Los polvos sintetizados por detonación tienen la particularidad de combinar propiedades que, por lo general, son extremadamente difíciles de obtener simultáneamente en otros procesos. La morfología esférica es una de las características del polvo a la que se puede acceder mediante pocos métodos, esencialmente por razones de rentabilidad y, en otros casos, se obtienen esferas huecas, que no son deseables para la mayoría de las aplicaciones. En procesos conocidos, se obtienen fases cristalinas estables sometiendo los polvos a un tratamiento térmico, generalmente llevado a cabo a altas temperaturas, cuyo mayor inconveniente es el aumento del tamaño de cristalitas.

30 Los polvos obtenidos por detonación de la emulsión de W/O muestran una serie de propiedades que los hace especialmente adecuados para procesos de red cercanos, concretamente, en el moldeo por inyección, la fundición por deslizamiento y el recubrimiento.

Estos óxidos se sintetizan naturalmente a temperaturas y presiones simultáneamente elevadas, lo que permite obtener objetos cerámicos densos y porosos de resistencia mecánica extremadamente alta cuando se aplican a la industria de la cerámica.

Descripción detallada de la invención

35 En general, el proceso para obtener óxidos cerámicos a partir de la detonación de una emulsión de agua en aceite (W/O) tiene lugar en dos etapas:

1. Obtención de la emulsión de W/O

La emulsión se produce de acuerdo con las siguientes etapas:

40 1.1 - Preparación de la solución oxidante: disolución en agua del nitrato de amonio y precursores metálicos, de acuerdo con la composición deseada. Estos precursores metálicos se pueden seleccionar entre nitratos, sulfatos, acetatos, etc. La cantidad de agua debe ser del 3 al 50 % y el nitrato de amonio y el precursor metálico del 2 al 90 %.

1.2 - Preparación de la mezcla de combustible: homogeneización del hidrocarburo del 50 al 95 %, con el respectivo tensioactivo del 5 al 50 %.

45 1.3 - Emulsificación: Homogeneización del oxidante (valores del 70 al 98 %) y fases del combustible (del 2 al 30 %) en un emulsionante en el intervalo de temperatura de 70 a 110 °C, obteniéndose una emulsión estable.

1.4 - Adición de un agente sensibilizante: formación de una mezcla homogénea (emulsión sensibilizante) que consta de dos elementos esenciales: la emulsión, obtenida en la etapa 3, y el agente sensibilizante requerido para obtener una detonación estable.

1.5 – Adición de metal al porcentaje deseado. Esta adición y homogeneización respectiva tienen lugar en un tanque bajo agitación.

2 – Empaquetamiento de la emulsión

5 La emulsión formada en las etapas 1 a 5 se empaqueta posteriormente en una geometría cilíndrica en un dispositivo de empaquetamiento apropiado.

3 - Detonación de la emulsión de W/O

El cartucho de emulsión se coloca en una cámara de detonación y posteriormente se acciona mediante un detonador eléctrico seguido de la recolección de los óxidos formados.

4 - Recolección de los polvos de óxido

10 Los polvos se recogen más tarde en un depósito que está acoplado a la cámara de detonación respectiva.

Después de haberse recogido, los polvos obtenidos de acuerdo con el proceso descrito anteriormente, se someten a varios tipos de análisis con fines de caracterización:

a) Difracción de rayos X

15 La difracción de rayos X permite identificar el material, sus fases cristalinas y el tamaño de los cristales. El valor de la dimensión del cristalito se determina mediante la ecuación de Scherrer y con los valores de anchura a la mitad de la altura del pico más intenso en el difractograma de rayos X.

b) Distribución del tamaño de partícula

20 La distribución del tamaño de partícula se determina en un dispositivo de medición granulométrico a partir de una suspensión que consiste en el polvo, agua y 1 ml de dispersante que es químicamente compatible con el polvo que se pretende analizar. Por medio del gráfico obtenido, se determina el tipo de distribución (monomodal, bimodal o multimodal) del polvo respectivo.

c) - Determinación de la morfología del polvo

25 Se coloca una pequeña cantidad de polvo sobre un soporte de carbono reticulado que a su vez está pegado a un soporte adecuado de la microscopía electrónica de barrido - SEM a utilizar, y finalmente el polvo se cubre con una capa de carbono nanométrico. Continuamente, se observan en el SEM la morfología, la textura, así como el estado de aglomeración del polvo. Debe mencionarse que este análisis es principalmente cualitativo.

Tabla 3 - Características de los polvos obtenidos de acuerdo con las condiciones en los ejemplos 1 y 2.

Óxido cerámico	Tamaño medio de partícula	Morfología	Dimensión del cristalito	Fases cristalinas
Alúmina	6,5	Esférico	60	Alfa
Titania	3,9	Esférico	40	Rutilo

Ejemplos

30 **Ejemplo 1:** (fuera del alcance de las reivindicaciones)

Se preparó una mezcla homogénea que comprende los siguientes reactivos/cantidades:

- Matriz (aceite: 5 %; NH₄NO₃: 85 %; H₂O: 10 %): 139,5 g;
- Aluminio esférico (150 < diámetro de partícula < 500 µm): 60 g;
- Agente sensibilizante: 0,5 g;

ES 2 646 616 T3

- Velocidad de detonación de la mezcla: 4700 m/s.

La mezcla explosiva se colocó en un cartucho de geometría cilíndrica y se accionó por medio de un detonador eléctrico. La alúmina obtenida de la reacción entre el aluminio y el oxígeno es esencialmente alúmina alfa, muestra una morfología esférica y tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal (Tabla 3).

- 5 El tamaño del cristalito es de aproximadamente 60 nanómetros (este valor se calculó por medio de la ecuación de Scherrer como se ha descrito anteriormente).

Ejemplo 2: (fuera del alcance de las reivindicaciones)

Para obtener polvo de óxido de titanio, se preparó una mezcla homogénea que comprende los siguientes reactivos/cantidades:

- 10
- Matriz (aceite: 5 %; NH_4NO_3 : 80 %; H_2O : 15 %): 159,5 g;
 - Titanio granulado ($100 < \text{diámetro de partícula} < 800 \mu\text{m}$): 40 g;
 - Agente sensibilizante: 0,5 g;
 - Tasa de detonación de la mezcla: 4800 m/s

- 15 La mezcla explosiva se colocó en un cartucho de geometría cilíndrica y se accionó por medio de un detonador eléctrico. La titania sintetizada por el proceso de detonación muestra principalmente la fase cristalina de rutilo, muestra una morfología esférica y tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal (Tabla 3).

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la síntesis de polvo de óxidos cerámicos esféricos nanocristalinos caracterizado por que se lleva a cabo por detonación de una emulsión de agua en aceite (W/O) que comprende metales, una fase oxidante interna basada en una solución acuosa de nitrato de amonio que comprende sales metálicas de los metales correspondientes disueltos en ella para ajustar la temperatura de detonación y una fase externa de combustible basada en compuestos orgánicos, las dos fases íntimamente unidas por un tensioactivo, a una temperatura en la zona de reacción (punto C,J (Chapman, Jouguet)) que es mayor que el punto de fusión del óxido.
2. Proceso para la síntesis de óxidos cerámicos según la reivindicación 1, caracterizado por que el metal se selecciona entre Al, Ti, Si y Mg.
3. Proceso para la síntesis de óxidos cerámicos según la reivindicación 1, caracterizado por que la sal metálica se selecciona entre nitratos, sulfatos, acetatos y cloruros.
4. Proceso para la síntesis de óxidos cerámicos según la reivindicación 1, caracterizado por que los metales y las sales metálicas se seleccionan entre los siguientes elementos: aluminio, silicio, circonio, nitrato de cinc, nitrato de níquel, nitrato de magnesio, sulfato de aluminio, carbonato de cobre, cloruro de titanio, acetato de manganeso, sulfato de circonio.
5. Proceso para la síntesis de óxidos cerámicos según la reivindicación 1, caracterizado por que la emulsión tiene un contenido de agua del 3 al 50 %.
6. Proceso para la síntesis de óxidos cerámicos según la reivindicación 1, caracterizado por que la emulsión tiene un balance negativo de oxígeno de 0 a 400 g/kg.
7. Proceso para la síntesis de óxidos cerámicos según la reivindicación 6, caracterizado por que la fase externa es una fase rica en hidrocarburos y constituye del 2 al 30 % de la composición.
8. Proceso para la síntesis de óxidos cerámicos según la reivindicación 1, caracterizado por que
- (i) la emulsión se produce de acuerdo con las siguientes etapas
- (1) preparar la fase oxidante interna disolviendo nitrato amónico y precursores metálicos, preferentemente seleccionados entre nitratos, sulfatos y acetatos, en agua, en una cantidad del 3 al 50 % de agua y del 2 al 90 % de nitrato de amonio y precursor metálico;
- (2) preparar la fase de combustible externo homogeneizando del 50 al 95 % de hidrocarburo con el 5 al 50 % de tensioactivo;
- (3) preparar la emulsión homogeneizando del 70 al 98 % de la fase oxidante interna preparada de acuerdo con la etapa (1) y del 2 al 30 % de la fase de combustible externa preparada de acuerdo con la etapa (2) con un emulsionante a una temperatura de 70 a 110 °C;
- (4) añadir un agente sensibilizante a la emulsión obtenida en la etapa (3); y
- (5) añadir los metales en el porcentaje deseado a la emulsión obtenida en la etapa (4) y homogeneizar la emulsión en un tanque bajo agitación;
- (ii) la emulsión obtenida en la etapa (i) se empaqueta en una geometría cilíndrica en un dispositivo de empaquetamiento apropiado para obtener un cartucho de emulsión;
- (iii) el cartucho de emulsión se coloca en una cámara de detonación y se detona mediante un accionador eléctrico; y
- (iv) los polvos de óxido formados se recogen en un depósito acoplado a la cámara de detonación.
9. Proceso para la síntesis de óxidos cerámicos según la reivindicación 1, caracterizado por que el tamaño final de las partículas del polvo de óxidos cerámicos esféricos nanocristalinos se controla regulando la temperatura de reacción en el punto C,J.
10. Proceso para la síntesis de óxidos cerámicos según la reivindicación 9, caracterizado por que la temperatura de reacción en el punto C,J se ajusta mediante las sales metálicas de los metales correspondientes en la fase oxidante interna.