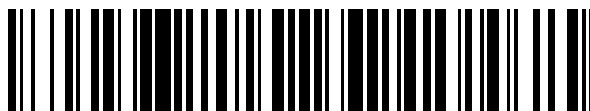


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 573**

51 Int. Cl.:

B32B 15/02 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2010 PCT/US2010/060050**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO11081874**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10841500 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2555920**

54 Título: **Partículas inorgánicas de materiales compuestos y métodos de elaboración y uso de las mismas**

30 Prioridad:

29.12.2009 US 290748 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2017

73 Titular/es:

W. R. GRACE & CO.-CONN (100.0%)
7500 Grace Drive
Columbia, MD 21044, US

72 Inventor/es:

FRUGE, DANIEL RAY y
MICHOS, DEMETRIUS

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 647 573 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

Partículas inorgánicas de materiales compuestos y métodos de elaboración y uso de las mismas

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia a partículas inorgánicas de materiales compuestos, composiciones que contienen partículas inorgánicas de materiales compuestos, métodos de elaboración de partículas inorgánicas de materiales compuestos, y métodos de utilización de partículas inorgánicas de materiales compuestos.

Antecedentes de la invención

10 En diversas aplicaciones, son muy deseadas las partículas de óxido de metal que contienen fosfato de metal. Por ejemplo, pueden aplicarse recubrimientos que tienen materiales de fosfato de metal a una variedad de sustratos para una variedad de propósitos, tales como la resistencia a la corrosión ante entornos químicos duros a temperaturas elevadas, como recubrimientos de fibra para proporcionar endurecimiento de materiales compuestos a alta temperatura, como recubrimientos para superficies bio-activas para implantes, y, en general, para la modificación de la superficie de un sustrato para obtener propiedades eléctricas, químicas, térmicas y mecánicas deseables.

15 La patente EP 1 491 499 A1 divulga partículas y un sol de material compuesto que se utiliza en la preparación de una composición de recubrimiento para una capa receptora de tinta que va a ser utilizada en registros con inyección de tinta. El sol de material compuesto contiene partículas de material compuesto de sílice que presentan un diámetro de partícula de 20 a 500 nm, un diámetro de área superficial específica de 3 a 100 nm. El fosfato de aluminio enlaza o recubre y enlaza las partículas de sílice coloidales.

20 La patente EP 2 105 482 A1 describe un proceso para la producción de un material de recubrimiento en emulsión que contiene partículas de material compuesto fotocatalizadoras y un componente de resina. Las partículas fotocatalizadoras se preparan mediante re-precipitación de fosfato de calcio y la adhesión del mismo a la superficie de óxido de titanio ajustando el pH de una dispersión/solución ácida, en la que el óxido de titanio se dispersa y los iones de fosfato y los iones de calcio se disuelven, al extremo alcalino del pH de la dispersión/solución, e
25 incorporando las partículas fotocatalizadoras de material compuesto resultantes, en un material de recubrimiento como componente fotocatalizador.

La patente US 5 981 425 A divulga una composición de recubrimiento que comprende un componente de recubrimiento y un fotocatalizador que contiene fosfato de calcio que cubre parcialmente partículas de óxido de titanio. El fotocatalizador comprende partículas inorgánicas recubiertas con una película de óxido de titanio que a su
30 vez está adicionalmente cubierta con fosfato de calcio.

Además, la patente US 5 242 880 A divulga un fotocatalizador que comprende óxido de titanio que tiene, recubierto sobre el mismo, fosfato de calcio.

35 Se continúa con esfuerzos en el arte para desarrollar partículas, tales como partículas de óxido de metal que contengan fosfato de metal, que presenten propiedades óptimas, de manera que las partículas puedan utilizarse en una variedad de aplicaciones.

Existe la necesidad en el arte de partículas de óxido de metal que contengan fosfato de metal que sean estables en una dispersión o suspensión. Más aún, existe la necesidad en el arte de partículas de óxido de metal que contengan fosfato de metal que sean relativamente pequeñas y/o uniformes en cuanto a su tamaño.

Resumen de la invención

40 La presente invención aborda algunas de las dificultades y problemas discutidos anteriormente mediante el descubrimiento de nuevas partículas inorgánicas de material compuesto que contienen fosfato de metal.

La invención proporciona una dispersión de partículas inorgánicas de material compuesto que comprende un líquido, y partículas que comprenden fosfato de metal y sílice, en donde las partículas comprenden un núcleo de sílice, con fosfato de metal formado en el mismo, y en donde el fosfato de metal consiste en fosfato de calcio, fosfato de
45 magnesio, y mezclas de los mismos.

Además, la invención proporciona un polvo de partículas inorgánicas de material compuesto que comprende partículas que comprenden fosfato de metal y sílice, en donde las partículas comprenden un núcleo de sílice con

fosfato de metal formado sobre el mismo, y en donde el fosfato de metal consiste en fosfato de calcio, fosfato de magnesio, y mezclas de los mismos.

Las partículas inorgánicas de material compuesto tienen un tamaño de partícula y una distribución de tamaño de partícula, que les permite permanecer en suspensión durante largos periodos de tiempo. Más aún, las partículas inorgánicas de material compuesto poseen una composición y estructura que proporciona cantidades deseables de fosfato de metal disponible que se distribuye uniformemente sobre la superficie de las partículas. Las nuevas partículas inorgánicas de material compuesto son habitualmente partículas de sílice, porosas o no porosas, y pueden utilizarse como agentes anti-corrosión, sustancias de relleno, agentes endurecedores, y agentes de modificación de superficie. Las nuevas partículas inorgánicas de material compuesto son particularmente adecuadas para su uso en recubrimientos anti-corrosión, pinturas, recubrimientos bio-activos de superficie, recubrimientos protectores, sustancias de relleno para implantes dentales, sustancias de relleno para cerámicas, y dopantes para cristales.

En otro ejemplo de realización preferida, un polvo de partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención comprenden partículas de sílice y fosfato de metal que tienen una distribución de tamaño de partícula tal que el tamaño de partícula medio es de menos de 50 μm . El tamaño de partícula medio puede ser de 40 μm o menor, 30 μm o menor, o 20 μm o menor. El tamaño de partícula medio puede encontrarse en un rango de 0,001 μm a 50 μm , de 0,001 μm a 40 μm , o de 0,001 μm a 30 μm .

La dispersión permanece estable durante al menos seis meses. En una realización alternativa, la dispersión permanece estable durante al menos un año.

La presente solicitud también describe métodos de elaboración de partículas inorgánicas de material compuesto. Un método de elaboración de partículas inorgánicas de material compuesto comprende proporcionar partículas de sílice, que forman un recubrimiento de fosfato de metal en las partículas de sílice.

Las partículas inorgánicas de material compuesto pueden tener una distribución del tamaño de partícula de tal manera que el tamaño medio de partícula sea menor de 50 μm .

Estas y otras características y ventajas de la presente invención serán aparentes después del análisis de la siguiente descripción detallada de las realizaciones divulgadas y las reivindicaciones anexas.

Descripción detallada de la invención

Para facilitar la comprensión de los principios de la presente invención, siguen a continuación descripciones de las realizaciones específicas de la invención, y se utiliza un lenguaje específico para describir las realizaciones específicas. Se ha de entender, no obstante, que no se pretende limitar en forma alguna el alcance de la invención con el uso del lenguaje específico. Se contemplan alteraciones, modificaciones adicionales, y dichas aplicaciones adicionales de los principios de la presente invención discutidas, tal como ocurriría de forma habitual para una persona experta en el arte al que la invención pertenece.

La presente invención está dirigida a partículas inorgánicas de materiales compuestos. La presente invención además describe métodos de elaboración de partículas inorgánicas de material compuesto, además de métodos de utilización de partículas inorgánicas de material compuesto. A continuación se proporciona una descripción de ejemplos de partículas inorgánicas de material compuesto, métodos de elaboración de partículas inorgánicas de material compuesto, y métodos de utilización de partículas inorgánicas de material compuesto.

Debe señalarse que tal como se utiliza en la presente patente y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "uno/a", "y", y "el/la" incluye los referentes en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por tanto, por ejemplo, una referencia a "un óxido" incluye una pluralidad de tales óxidos, y una referencia a "óxido" incluye una referencia a uno o más óxidos y equivalentes del mismo conocidos por los expertos en el arte, y así sucesivamente.

Tal como se utiliza en la presente patente, el término "inorgánico" hace referencia a compuestos que habitualmente no contienen átomos de carbono, excepto por algunos compuestos que contienen carbono, tal como por ejemplo, monóxido de carbono, dióxido de carbono, carbonatos, cianidas, cianatos, carburos, y tiocianatos. Los materiales inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, óxidos, sulfuros, hidróxidos, carbonatos, silicatos, fosfatos, y mezclas de los mismos.

Tal como se utiliza en la presente patente, "óxidos de metal" se define como compuestos binarios de oxígeno en los que el metal es el catión y el óxido es el anión. Los metales pueden también incluir metaloides. Los metales incluyen aquellos elementos a la izquierda de la línea diagonal dibujada del boro al polonio en la tabla periódica. Los

metaloides o semi-metales incluyen aquellos elementos que se encuentran en esta línea. Los óxidos de metal son sílice, y mezclas de la misma con alúmina, titanía, zirconia.

Tal como se utiliza en la presente patente "partículas porosas" hace referencia a partículas que tienen porosidad interna significativa según se mide mediante porosimetría de nitrógeno, es decir, una porosidad de más de 0,05 cc/g, y el término "no porosas" hace referencia a partículas que tienen poca o ninguna porosidad, es decir, una porosidad interna de menos de 0,05 cc/g. Ejemplos de partículas porosas incluyen, gel de sílice, sílice precipitada, sílice pirógena, y ejemplos de partículas no porosas incluyen sílice coloidal.

Las partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención tienen una estructura física y propiedades que permiten que dichas partículas inorgánicas de material compuesto proporcionen una o más ventajas en comparación con partículas inorgánicas de material compuesto conocidas. La presente invención aborda algunas de las dificultades y problemas que se discuten anteriormente, mediante el descubrimiento de nuevas partículas inorgánicas de material compuesto que contienen fosfato de metal y sílice. Las partículas inorgánicas de material compuesto tienen propiedades, que proporcionan una estabilidad mejorada cuando las partículas inorgánicas de material compuesto se dispersan en un líquido. Las partículas inorgánicas de material compuesto tienen un tamaño de partícula y una distribución de tamaño de partícula, que les permite permanecer en suspensión durante largos periodos de tiempo. Más aún, las partículas inorgánicas de material compuesto poseen una composición y estructura que proporciona cantidades deseables de fosfato de metal disponible que se distribuye uniformemente en la superficie de las partículas. Las nuevas partículas inorgánicas de material compuesto son habitualmente partículas porosas y no porosas de fosfato de metal y sílice, y pueden utilizarse como agentes anti-corrosión, sustancias de relleno, agentes endurecedores, y agentes de modificación de superficie. Las nuevas partículas inorgánicas de material compuesto son particularmente adecuadas para su uso en recubrimientos anti-corrosión, pinturas, recubrimientos bio-activos de superficie, recubrimientos protectores, sustancias de relleno para implantes dentales, sustancias de relleno para cerámicas, y dopantes para cristales.

En un ejemplo de realización, un polvo de partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención comprenden fosfato de metal y sílice en donde las partículas tienen un núcleo de sílice y un recubrimiento de fosfato de metal en el núcleo de sílice.

En otro ejemplo de realización, un polvo de partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención comprenden partículas de sílice y de fosfato de metal que tienen una distribución del tamaño de partícula tal que el tamaño de partícula medio es menor de 50 μm . En un ejemplo de realización adicional, el tamaño medio de partícula puede ser de 40 μm o menor, 30 μm o menor, o de 20 μm o menor. En incluso una realización adicional, el tamaño medio de partícula puede encontrarse en un rango de 0,001 μm a 50 μm , de 0,001 μm a 40 μm , o 0,001 μm a 30 μm .

El polvo de partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención, después de mezclarlo con un líquido, forma una dispersión que permanece estable durante al menos seis meses. En una realización alternativa, la dispersión permanece estable durante al menos un año.

La dispersión de las partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención comprende fosfato de metal y sílice, en donde las partículas tienen un núcleo de sílice y un recubrimiento de fosfato de metal en el núcleo de sílice.

La dispersión de partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención comprende fosfato de metal y sílice, y permanece estable durante al menos seis meses. En una realización alternativa, la dispersión permanece estable durante al menos un año.

En un ejemplo de realización, una partícula de material compuesto de la presente invención comprende partículas inorgánicas de material compuesto que presentan una distribución de tamaño de partícula tal que el tamaño medio de partícula es de 50 μm o menor. La distribución del tamaño de partícula puede ser tal que el tamaño medio de partícula es de 49 μm o menor, 48 μm o menor, 47 μm o menor, 46 μm o menor, 45 μm o menor, 44 μm o menor, 43 μm o menor, 42 μm o menor, 41 μm o menor, 40 μm o menor, 39 μm o menor, 38 μm o menor, 37 μm o menor, 36 μm o menor, 35 μm o menor, 34 μm o menor, 33 μm o menor, 32 μm o menor, 31 μm o menor, 30 μm o menor. En otro ejemplo de realización, el tamaño medio de partícula de la partícula de material compuesto puede encontrarse en un rango de 0,001 μm a 50 μm , de 0,001 μm a 40 μm , o 0,001 μm a 30 μm .

En otro ejemplo de realización en el que se utilizan materiales porosos, las partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención pueden tener un volumen de poros según se mide por porosimetría de nitrógeno de al menos 0,40 cc/g. En un ejemplo de realización de la presente invención, las partículas inorgánicas de material compuesto tienen un volumen de poros según se mide mediante porosimetría de nitrógeno de 0,40 cc/g a 1,4 cc/g. En otro ejemplo de realización de la presente invención, las partículas inorgánicas de material compuesto tienen un volumen de poros según se mide por porosimetría de nitrógeno de 0,75 cc/g a 1,1 cc/g. Un beneficio

añadido de utilizar partículas porosas con núcleo de sílice es que proporciona cantidades deseables de fosfato de metal que pueden ser solubilizadas fácilmente, y permiten una interacción mejorada con componentes en formulaciones elaboradas a partir de las mismas.

En un ejemplo de realización, las partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención pueden tener un área de superficie, según se mide por el método de BET de adsorción de nitrógeno (es decir, el método de Brunauer Emmet y Teller), de al menos 150 m²/g. En otro ejemplo de realización de la presente invención, las partículas inorgánicas de material compuesto tienen un área de superficie BET de 400 m²/g a 700 m²/g. En un ejemplo de realización adicional de la presente invención, las partículas inorgánicas de material compuesto tienen un área de superficie BET de 450 m²/g a 500 m²/g.

En otro ejemplo de realización, el núcleo de sílice comprende cualquier partícula porosa o no porosa formada mediante cualquier proceso conocido, incluyendo, pero sin limitarse a, un proceso de polimerización de una solución, tal como para formar partículas coloidales, una técnica de hidrólisis de llama continua tal como por ejemplo para formar partículas fusionadas, una técnica de gel tal como para formar partículas gelificadas, y una técnica de precipitación tal como para formar partículas precipitadas. Las partículas pueden ser una variedad de diferentes formas simétricas, asimétricas o irregulares, incluyendo la forma de cadena, barra o enrejado. Las partículas pueden tener diferentes estructuras incluyendo amorfa o cristalina, etc. Las partículas pueden incluir mezclas de partículas que comprenden diferentes composiciones, tamaños, formas o estructuras físicas, o que pueden ser las mismas excepto por diferentes tratamientos de superficie.

En una realización, las partículas con núcleo de sílice comprenden materiales porosos, tales como sílice precipitada, gel de sílice, o sílice pirógena. Tal como se conoce bien en el arte, la formación de sílice precipitada ocurre en una reacción entre vidrio soluble y un ácido mediante la formación, en primer lugar, de una semilla de partículas que pueden aumentar su tamaño para convertirse en partículas más grandes, seguido de la agregación y a continuación aglomeración de estos agregados. Dependiendo de las condiciones de reacción, los aglomerados pueden crecer incluso más juntos, por, el así llamado, refuerzo. A un tamaño de aglomerado y concentración determinados, la sílice hidratada comienza a sedimentarse a partir de la suspensión de reacción como un precipitado. Para aislar la sílice hidratada de la suspensión y retirar el electrolito de reacción de la sílice en crudo, el precipitado se filtra de la suspensión y se lava. La torta de filtración resultante se seca a continuación utilizando un equipo de secado, tal como se conoce en el arte. Dependiendo del método y grado del secado, se producirá rigidez de la estructura de sílice durante la etapa de secado en la que los enlaces irreversibles de Si-O-Si se forman a partir de grupos iniciales de silanol. Los procesos para elaborar óxidos de metal precipitados incluyen aquellos expuestos en las Patentes de EE.UU. Nos. 7,037,475B1; 5,030,286 y 4,157,920. En una realización adicional de la presente invención, las partículas de sílice se derivan de las partículas primarias, partículas crecidas, partículas agregadas, partículas aglomeradas o de la torta de filtración de un proceso general de precipitación de sílice, según se describe anteriormente.

Los métodos de preparación de los geles de sílice son bien conocidos en el arte e incluyen los expuestos en la patente de EE.UU. N° 6,380,265. Por ejemplo, un gel de sílice se prepara mezclando una solución acuosa de un silicato de metal alcalino (por ejemplo, silicato de sodio) con un ácido fuerte tal como ácido nítrico o sulfúrico, la mezcla que se realiza bajo condiciones adecuadas de agitación para formar un sol de sílice transparente que se solidifica en forma de un hidrogel, es decir, un macrogel, en menos de media hora. El gel resultante se lava a continuación. La concentración de sílice, es decir, SiO₂, formada en el hidrogel se encuentra habitualmente en el rango de un 10 y un 50 por ciento en peso, donde el pH de ese gel es de 1 a 9, preferiblemente de 1 a 4. Puede emplearse un amplio rango de temperaturas de mezclado, donde este rango es habitualmente de 20 a 50 °C. Los hidrogeles recién formados se lavan simplemente mediante inmersión en una corriente de agua en continuo movimiento que realiza una lixiviación de las sales no deseadas, dejando atrás un 99,5 por ciento en peso o más de sílice puro. El pH, la temperatura y la duración del agua de lavado ejercerá una influencia en las propiedades físicas de la sílice, tales como en el área de superficie (AS) y el volumen de poros (VP). El gel de sílice lavado a 65-90°C a un pH de 8-9 durante 15-36 horas tendrá habitualmente un AS de 250-400 y forma aerogeles con VP de 1,4 a 1,7 cc/gm. El gel de sílice lavado a un pH de 3-5 durante a 50-65 °C durante 15-25 horas tendrá habitualmente un AS de 700-850 y forma aerogeles con VP de 0,6-1,3. Estas mediciones se generan mediante análisis de porosidad de N₂. Los métodos de preparación de geles de óxido de metal tales como alúmina y mezcla de geles de óxido de metal tales como co-geles de sílice/alúmina son también bien conocidos en el arte. Métodos para la preparación de dichos geles se divulgan en la patente de EE.UU. 4,226,743. En general, los geles de alúmina se preparan mezclando aluminatos de metales alcalinos y sulfato de aluminio. Los co-geles se preparan co-gelificando dos óxidos de metales de manera que los geles forman un material compuesto juntos. Por ejemplo, los co-geles de sílice y alúmina pueden prepararse mediante gelificación de un silicato de metal alcalino con un ácido o sal ácida, y a continuación añadiendo aluminato de metal alcalino, dejando en reposo la mezcla y posteriormente añadiendo sulfato de aluminio. El gel se lava a continuación utilizando técnicas convencionales.

En otro ejemplo de realización, las partículas de sílice comprenden sílices no porosas, tales como partículas coloidales de sílice. Las sílices coloidales incluyen aquellas partículas que se originan a partir de dispersiones o soles en los que las partículas no sedimenten a partir de la dispersión durante periodos de tiempo relativamente

largos. Tales partículas se encuentran habitualmente por debajo de una micra de tamaño. Son bien conocidos en el arte sílices coloidales que tienen un tamaño de partícula medio en el rango de 1 a 300 nanómetros, y los procesos para elaborar las mismas. Ver las patentes de EE.UU. 2,244,325; 2,574,902; 2,577,484; 2,577,485; 2,631,134; 2,750,345; 2,892,797; 3,012,972; y 3,440,174. En un ejemplo de realización, las partículas coloidales de sílice pueden ser sílices coloidales que tienen tamaños medios de partícula en el rango de 5 a 100 nanómetros. Las sílices coloidales pueden tener un área de superficie (según se mide por el método de BET) en el rango de 9 a 2700 m²/g.

En un ejemplo de realización, las partículas con núcleo de sílice poseen un tamaño medio de partícula de 40 µm o menor, 30 µm o menor, o 20 µm o menor. En otro ejemplo de realización, las partículas con núcleo de sílice poseen un rango de tamaño medio de partícula de 0,001 µm a 50 µm, de 0,001 µm a 40 µm, o de 0,001 µm a 30 µm. En un ejemplo de realización adicional, las partículas con núcleo de sílice poseen un tamaño medio de partícula de 10 micras o menor, o 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o incluso 1 micra o menor.

En un ejemplo de realización, las partículas inorgánicas de material compuesto incluyen un núcleo de sílice con un recubrimiento que comprende fosfato de metal formado sobre las mismas. El recubrimiento puede ser continuo o discontinuo. En una realización, el fosfato de metal puede ser fosfato cálcico. La cantidad de fosfato de metal depositada en el núcleo de sílice varía dependiendo de las condiciones de reacción. Por ejemplo, en una realización, las partículas inorgánicas de material compuesto comprenden una relación en peso del metal con respecto al peso de la sílice (relación en peso de M/MO_x) de 0,001 a 0,5 en las partículas inorgánicas de material compuesto, o de 0,001 a 0,4, o de 0,001 a 0,3, o incluso de 0,001 a 0,2.

La presente solicitud describe métodos de elaboración de partículas inorgánicas de material compuesto. En un ejemplo de realización, el método de elaboración de partículas inorgánicas de material compuesto comprende proporcionar partículas de sílice, formando un recubrimiento de fosfato de metal en las partículas de sílice.

En otro ejemplo de realización, el método de elaboración de partículas inorgánicas de material compuesto comprende proporcionar partículas de sílice, formando un recubrimiento de fosfato de metal en las partículas de sílice. Las partículas inorgánicas de material compuesto pueden tener una distribución de tamaño de partícula tal que el tamaño medio de partícula sea menor de 50 µm. En un ejemplo de realización, las partículas con núcleo de sílice poseen un tamaño medio de partícula de 40 µm o menor, 30 µm o menor, o 20 µm o menor. En otro ejemplo de realización, las partículas con núcleo de sílice poseen un rango de tamaño medio de partícula de 0,001 µm a 50 µm, de 0,001 µm a 40 µm, o de 0,001 µm a 30 µm.

La dispersión puede permanecer estable durante al menos seis meses, e incluso hasta más de un año.

Las partículas de sílice pueden formarse previamente a la formación de las partículas inorgánicas de material compuesto. Las materias primas utilizadas para formar las partículas de sílice y las partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención, además de las etapas del método para formar las partículas de sílice y partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención, se discuten a continuación.

Los métodos de elaboración de partículas de sílice de la presente invención pueden formarse a partir de una cantidad de materias primas que contienen sílice. Por ejemplo, entre las materias primas adecuadas para elaborar sílice se incluyen, pero sin limitarse a, silicatos de metal, tales como silicatos de metales alcalinos. Dependiendo de qué partícula de sílice se seleccione para el material del núcleo (por ejemplo, coloidales, pirógenas, precipitadas, en gel, etc.), los reactivos y las condiciones de proceso variarán según se expone en la presente patente.

Por ejemplo, si se selecciona el gel de sílice como las partículas del núcleo de sílice, se preparan mediante el proceso mencionado anteriormente para elaborar geles. Después del lavado, el gel se seca. La velocidad de secado tiene un efecto sobre el área de superficie y el volumen de poros de las partículas de sílice finales. En un ejemplo de realización, la etapa de secado comprende extender un volumen decantado o torta de filtración del producto de sílice en una bandeja para formar una torta de sílice con un grosor de 1,25 cm; colocar la bandeja que contiene la torta de sílice en un horno de convección por gravedad durante 20 horas a una temperatura de horno de 140°C; retirar la bandeja y la sílice del horno; y recoger la sílice. El material seco de sílice se somete a molienda a continuación y/o se clasifica para preparar un polvo que tenga un tamaño medio de partícula de 50 µm o menor. En un ejemplo de realización, las partículas con núcleo de sílice poseen un tamaño medio de partícula de 40 µm o menor, 30 µm o menor, o 20 µm o menor. En otro ejemplo de realización, las partículas con núcleo de sílice poseen un rango de tamaño medio de partícula de 0,001 µm a 50 µm, de 0,001 µm a 40 µm, o de 0,001 µm a 30 µm. Las partículas están entonces preparadas para la posterior preparación de las partículas inorgánicas de material compuesto.

Un método de elaboración de partículas inorgánicas de material compuesto comprende formar una dispersión de partículas con núcleo de sílice, y añadir soluciones de sales de metal y sales de fosfato a la misma a un pH básico (por ejemplo, 7-14) mientras se agita la mezcla. La relación molar de la sal de metal con respecto a la sal de fosfato puede estar en cualquier rango, pero en dentro del rango de 1,0 a 2,0. Los reactivos de metal y fosfato pueden añadirse durante un periodo de tiempo, por ejemplo, hasta varias horas, pero es habitualmente de menos de una

hora. El pH básico se mantiene durante la reacción con las bases apropiadas, incluyendo pero sin limitarse a, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, o mezclas de los mismos. La suspensión resultante se lava y se somete a filtración/ultrafiltración para retirar cualquier sal formada durante la reacción. En ejemplos de realizaciones, en los que las partículas inorgánicas de material compuesto son nanopartículas, la suspensión resultante es estable durante largos periodos de tiempo, incluso durante más de un año. El contenido de metal para el componente de metal en las partículas inorgánicas de material compuesto resultantes, se encuentra en un rango de 0,01 a 0,50 en base al peso de sílice en las partículas inorgánicas de material compuesto. El contenido sólido en las dispersiones resultantes de partículas inorgánicas de material compuesto se encuentra en un rango de un 1 a un 40% en peso en base al peso total de la dispersión. En un ejemplo de realización alternativa, las dispersiones que comprenden partículas inorgánicas de material compuesto se drenan para formar una torta de filtración y a continuación se secan, o simplemente se secan por pulverización.

Las partículas inorgánicas de material compuesto pueden ser utilizadas en una variedad de aplicaciones, incluyendo como agentes anticorrosión en aplicaciones de recubrimientos anticorrosión, como pigmentos para otras aplicaciones de recubrimiento, como sustancias de relleno en aplicaciones biocompatibles o cerámicas, como componente activo en cementos dentales, como un endurecedor en recubrimientos protectores, como modificadores de la superficie en recubrimientos para la modificación de la superficie de un sustrato para obtener propiedades eléctricas, químicas y térmicas y mecánicas deseables. En un ejemplo de método de utilización de partículas de sílice, el método comprende proporcionar un polvo de partículas inorgánicas de material compuesto que comprenden fosfato de metal y sílice; mezclar dicho polvo con un líquido para formar una dispersión; y aplicar la dispersión a un sustrato, en donde las partículas tienen un núcleo de sílice y un recubrimiento de fosfato de metal en el núcleo de sílice. En otro ejemplo de método de utilización de partículas inorgánicas, el método comprende proporcionar una dispersión de partículas inorgánicas de material compuestas y líquidas, que comprenden fosfato y sílice; y aplicar la dispersión a un sustrato, en donde las partículas tienen un núcleo de sílice y un recubrimiento de fosfato de metal en el núcleo de sílice. Las partículas inorgánicas de material compuesto pueden tener una distribución del tamaño de partícula tal que el tamaño medio de partícula sea menor de 50 μm . La dispersión puede incluir diversos otros componentes y/o ser utilizadas en otras formulaciones que dependen de la aplicación deseada. Por ejemplo, si las partículas inorgánicas de material compuesto están destinadas para su uso en una formulación de recubrimiento anticorrosión, las partículas inorgánicas de material compuesto se añaden a la formulación en forma de polvo, dispersiones o pastas. Si las partículas de sílice de material compuesto se utilizan en cementos dentales, pueden añadirse en forma de polvo, dispersiones o pastas.

Las ventajas de las partículas inorgánicas de material compuesto de la presente invención se proporcionan mediante un tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula, lo que les permite permanecer en suspensión durante largos periodos de tiempo. Más aún, las partículas inorgánicas de material compuesto poseen una composición y una estructura que proporciona cantidades deseables de fosfato de metal disponible que esté uniformemente distribuido en la superficie de las partículas.

Ejemplos

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no han de interpretarse en modo alguno como limitaciones impuestas al alcance de la misma. Los siguientes ejemplos referencian sílice y fosfato de calcio.

Ejemplo 1

La sílice coloidal se elabora utilizando el proceso expuesto en la Patente de EE.UU. Nº 2,631,134. En este ejemplo, la reacción se realiza mediante la adición simultánea de silicato y resina a una cuba de reacción, mientras que se extrae de forma continua el sol de sílice formado de este modo. La reacción se realiza en un vaso de precipitados de acero inoxidable de cuatro litros, con un tubo de rebose, que mantiene los contenidos del vaso de precipitados en dos litros; al principio el vaso de precipitados está lleno de agua. Una solución de silicato de sodio (3,25 $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$, SiO_2 al 10 por ciento), se añade al vaso de precipitados a una velocidad de 25 ml./min. Se añade "Amberlite® IRC-50" simultáneamente húmeda y drenada (forma de hidrógeno) en el vaso de precipitados a una velocidad tal como para mantener el pH en $9\pm 0,3$. La temperatura se mantiene a 60° C. El sistema se agita vigorosamente durante la adición de silicato. El exceso de flujo se vierte en un filtro y se filtra inmediatamente, desechando los primeros dos litros del filtrado. La adición de resina y silicato continúa durante diversas horas. El producto es un sol de sílice que tiene un tamaño de partícula de 12 nm, pH de 9, una relación de $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ de 100:1, y que contiene SiO_2 al diez por ciento. El sol se concentra entonces hasta un 40 por ciento de sílice mediante evaporación a 100 °C. Se colocan 600 g de la suspensión de sílice coloidal (SiO_2 al 40%) en un vaso de precipitados. Para esto, tres reactivos diferentes se añaden al mismo tiempo mezclando bien, utilizando un vaso mezclador. Todas las adiciones se realizan a temperatura ambiente. El primer reactivo (2000g) añadido a la mezcla es una solución del 3% en peso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (en base al peso de la solución). El segundo reactivo (1200g) añadido a la mezcla es una solución del 3% en peso de Na_2HPO_4 . El tercer reactivo añadido a la mezcla es una solución del 2% en peso de NaOH. Los reactivos de calcio y fosfato se añaden a una velocidad tal como para añadir las cantidades totales en 40 minutos. El pH se mantiene a 9,5 mediante la adición adecuada de NaOH, en este ejemplo, se utilizan 355 g de la solución

mencionada anteriormente del 2% en peso de NaOH. Una vez todos los reactivos se añaden y la reacción se completa, la suspensión se somete a ultrafiltración para retirar las sales generadas durante la reacción. La dispersión final de partículas de material compuesto de sílice y fosfato de calcio es estable (es decir, las partículas no precipitan), y dichas partículas poseen una relación molar Ca/P de 1,67 y una relación en peso de Ca/SiO₂ de 0,04. El pH de la dispersión es 9,4 y el contenido en sólidos es del 21,3% en peso en base al peso total de la dispersión (obtenido mediante secado a 205°C hasta un peso constante). La dispersión permanece estable durante al menos seis meses.

Ejemplo 2

El proceso del Ejemplo 1 se repite pero utilizando la mitad de las cantidades de nitrato de calcio y fosfato de sodio. Estos reactivos se añaden durante un periodo de 19 minutos. La dispersión final de partículas de material compuesto de fosfato de calcio y sílice es estable y las partículas poseen una relación molar de Ca/P de 1,68 y una relación en peso de Ca/SiO₂ de 0,02. El pH de la dispersión es de 9,3 y el contenido en sólidos es del 19,2% en peso en base al peso total de la dispersión. La dispersión permanece estable durante al menos seis meses.

Ejemplo 3

El proceso del Ejemplo 1 se repite pero utilizando 800g de una suspensión de sílice coloidal 7 nm (SiO₂ al 30%) preparada mediante el proceso citado en el Ejemplo 1. Las partículas más pequeñas se forman empleando menos tiempo de reacción y el menor tamaño de los sólidos permite emplear menos tiempo de evaporación. Las demás cantidades de reactivos utilizados son las mismas que las expuestas en el Ejemplo 1. La dispersión final de partículas de material compuesto de fosfato de calcio y sílice es estable y las partículas poseen una relación molar de Ca/P de 1,71 y una relación en peso de Ca/SiO₂ de 0,04. El pH de la dispersión es 9,5 y el contenido en sólidos es del 21,6% en peso en base al peso total de la dispersión. La dispersión permanece estable durante al menos seis meses.

Ejemplo 4

El proceso del Ejemplo 3 se repite pero utilizando la mitad de las cantidades de nitrato de calcio y fosfato de sodio. Las demás cantidades de reactivos utilizados son las mismas que las expuestas en el Ejemplo 1. La dispersión final de partículas de material compuesto de fosfato de calcio y sílice es estable y las partículas poseen una relación molar de Ca/P de 1,99 y una relación en peso de Ca/SiO₂ de 0,02. El pH de la dispersión es de 9,5 y el contenido en sólidos es del 21,6% en peso en base al peso total de la dispersión. La dispersión permanece estable durante al menos seis meses.

Ejemplo 5

El gel de sílice se elabora de acuerdo al proceso citado en la presente patente y en la Patente de EE.UU. N° 6,380,265. Por ejemplo, el gel de sílice se prepara mezclando una solución acuosa de un silicato de metal alcalino (por ejemplo, silicato de sodio) con un ácido sulfúrico, realizando la mezcla bajo las condiciones de agitación adecuadas para formar un sol de sílice transparente que se solidifica en forma de un hidrogel, es decir, un macrogel, en menos de media hora. El gel resultante se lava a continuación. La concentración de óxido de metal, es decir, SiO₂, formada en el hidrogel se encuentra habitualmente en el rango de un 19 por ciento en peso, donde el pH de dicho gel es de 1,5. Puede utilizarse un amplio rango de temperaturas de mezclado, siendo esta temperatura de 27°C. Los hidrogeles recién formados se lavan simplemente mediante inmersión en una corriente de agua en continuo movimiento, que realiza una lixiviación de las sales no deseadas, dejando atrás un 99,5 por ciento en peso o más de óxido de metal puro. El gel de sílice se lava a 80°C a un pH de 8 durante 25 horas. El gel de sílice se drena, se seca y a continuación se somete a molienda para formar un polvo con un área de superficie de 270m²/g, un volumen de poros de 1,2cc/g y un tamaño medio de partícula de 6 micras. Se dispersa 528g del polvo de sílice en 792g de agua desionizada, y el pH se ajusta a 9,5 con una solución del 2% en peso de hidróxido de sodio. Todas las adiciones se realizan a temperatura ambiente. A continuación, se añade simultáneamente 2200g del 3% en peso de Ca(NO₃)₂·4H₂O y 880g del 3% en peso de Na₂HPO₄ durante un periodo de 39 minutos. El pH de la suspensión se mantiene a 9,5 mediante la adición apropiada del 2% en peso de NaOH. Se utiliza 517g del 2% en peso de NaOH para este propósito. A continuación la suspensión se filtra y se lava tres veces con 550ml de agua desionizada. La torta de filtración es re-dispersada en agua desionizada y a continuación se seca por pulverización. El producto en polvo final tiene una relación en peso de Ca/SiO₂ de 0,06.

Estos ejemplos demuestran que las partículas inorgánicas de material compuesto (por ejemplo, sílice y fosfato de metal) de la presente invención, proporcionan dispersiones de partículas estables con una cantidad suficiente de fosfato de metal en las mismas. Estas dispersiones producen formulaciones deseables que presentan niveles ventajosos de fosfato de metal, que pueden ser utilizadas en una variedad de aplicaciones, incluyendo pero sin limitarse a, aplicaciones médicas, dentales, anticorrosión, y en pinturas.

Aunque la invención ha sido descrita con un número limitado de realizaciones, estas realizaciones específicas no pretenden limitar el alcance de la invención según se describe y se reivindica de otro modo en el presente documento. Puede resultar evidente para los expertos habituales en el arte, con el análisis de los ejemplos de realización en la presente memoria, que son posibles modificaciones, equivalentes, y variaciones adicionales. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, además de en el resto de la especificación o reivindicaciones, son en peso, a menos que se especifique de otro modo. Además, cualquier rango de números citados en la especificación o reivindicaciones, tales como los que representan un conjunto en particular de propiedades, unidades de medición, condiciones, estados físicos o porcentajes, están destinados a literalmente incorporar expresamente en el presente documento por referencia o de otro modo, cualquier número que se encuentre dentro de dicho rango, incluyendo cualquier subconjunto de números dentro de cualquier rango citado de este modo. Por ejemplo, cuando un rango numérico con un límite inferior, R_L , y un límite superior, R_U , se divulga, cualquier número R que se encuentre dentro del rango es divulgado específicamente. En particular, se divulgan específicamente los siguientes números R dentro del rango: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, donde k es una variable que se encuentra en un rango de 1% a 100% con un incremento de 1%, por ejemplo, k es 1%, 2%, 3%, 4%, 5%.... 50%, 51%, 52%.... 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, o 100%. Más aún, cualquier rango numérico representado por cualquiera de los dos valores de R , según se calcula anteriormente, también se divulga específicamente.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de partículas inorgánicas de material compuesto que comprende:
 - un líquido;
 - partículas que comprenden fosfato de metal y sílice; en donde las partículas comprenden un núcleo de sílice, con fosfato de metal formado en las mismas, en donde el fosfato de metal consiste en fosfato de calcio, fosfato de magnesio, y mezclas de los mismos.
2. La dispersión según la reivindicación 1, en donde la sílice comprende nanopartículas.
3. La dispersión según la reivindicación 1, en donde las partículas inorgánicas de material compuesto comprenden una relación en peso del metal (contenido en el fosfato de metal) con respecto al peso de la sílice de 0,001 a 0,5.
4. El polvo de partículas inorgánicas de material compuesto que comprenden:
 - partículas que comprenden fosfato de metal y sílice;
 - en donde las partículas comprenden un núcleo de sílice con fosfato de metal formado en las mismas, en donde el fosfato de metal consiste en fosfato de calcio, fosfato de magnesio, y mezclas de los mismos.
5. El polvo según la reivindicación 4, en donde la sílice comprende nanopartículas.
6. El polvo según la reivindicación 4, en donde las partículas inorgánicas de material compuesto comprenden una relación en peso del metal (contenido en el fosfato de metal) con respecto al peso de la sílice de 0,001 a 0,5.
7. La dispersión según la reivindicación 1, en donde dichas partículas comprenden una distribución de tamaño de partícula tal que el tamaño medio de partícula es menor de 50 μm .
8. La dispersión según la reivindicación 1, en donde las partículas comprenden una distribución de tamaño de partícula tal que el tamaño medio de partícula se encuentre en un rango de 0,001 μm a 40 μm .
9. El polvo según la reivindicación 4, en donde las partículas comprenden una distribución de tamaño de partícula tal que el tamaño medio de partícula se encuentra en un rango de 0,001 μm a 40 μm .