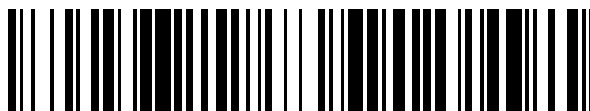


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 731**

51 Int. Cl.:

B05D 1/18 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

A44C 17/00 (2006.01)

C04B 41/50 (2006.01)

C04B 41/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2009 PCT/US2009/051150**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2010 WO10009467**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2009 E 09798852 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2303471**

54 Título: **Método para producir recubrimientos de diamante nanocristalino sobre piedras preciosas**

30 Prioridad:

18.07.2008 US 82030 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.01.2020

73 Titular/es:

**NEOGI, SUNEETA (50.0%)
Serenity Technologies, Inc., 28765 Single Oak
Drive, Suite 140
Temecula, California, US y
NEOGI, JAYANT (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NEOGI, SUNEETA y
NEOGI, JAYANT**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 736 731 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

Método para producir recubrimientos de diamante nanocristalino sobre piedras preciosas

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un proceso para recubrir objetos decorativos y/o de utilidad, con una película delgada de diamante nanocristalino con el fin de mejorar las características ópticas y físicas de dichos objetos.

10 **Antecedentes**

Los recubrimientos y películas de diamante sintético pueden hacerse crecer a partir de la fase de vapor utilizando deposición química de vapor (CVD), tales como CVD de combustión de llama de oxiacetileno, CVD de plasma de microondas, CVD de filamento caliente, etc. El CVD de filamento caliente es uno de los métodos más antiguos y principales de depositar diamante por CVD de alta calidad sobre un área grande (Ref: *Growth of Diamond by sequential deposition and etching process using hot filament CVD*, J. Wei e Y. Tzeng, *Journal of Crystal Growth* 128, (1993), 413-417). En una forma, la deposición de una película de diamante sintético sobre un sustrato utilizando CVD requiere una fase de gas activado que se activa por alta temperatura y/o excitación por plasma, incluyendo la fase de gas una especie que contiene carbono. Dado que la fase de gas descrita de este modo tenderá a depositar tanto diamante como grafito sobre el sustrato, la fase de gas también debe incluir una especie tal como hidrógeno atómico que realice ataque químico preferentemente a grafito. Este proceso de CVD también requiere una superficie de sustrato receptiva a la nucleación de diamante sobre la misma y un gradiente de temperatura entre la fase de gas y el sustrato para conducir a las especies productoras de diamantes al sustrato. Otras películas de diamante en la categoría de carbono similar a diamante (DLC) consisten en una mezcla de enlaces sp² y sp³ con las películas de DLC de calidad más alta que tienen porcentaje más alto de enlaces sp³. Se han demostrado muchos métodos para depositar DLC, incluyendo deposición por plasma de radiofrecuencia, deposición por pulverización de haz de iones a partir de un objetivo de carbono, carbono pulverizado por haz de iones con asistencia de haz de iones, deposición por haz de iones directa, deposición por haz de iones doble, deposición por ablación láser a partir de un objetivo de carbono y evaporación asistida de haz de iones de carbono [Ref: patente n.º 5.635.245].

En las solicitudes de patente 2006/0182883 y 2003/0224167 se describen además la utilización de películas de diamante producidas por procesos de CVD en una aplicación decorativa y la utilización de recubrimientos de DLC sobre medios de gema. Adicionalmente, la técnica anterior incluye diversas referencias a la aplicación de recubrimientos de DLC a diversos medios, tales como cristal o materiales poliméricos, con el propósito de mejorar las características de resistencia al desgaste o de ayudar en la preservación de bordes afilados (Ref: patentes n.ºs 6.277.480, 5.795.648, 6.312.808, 5.635.245, 6.338.901, 6.335.086, 5.190.807 y 5.879.775). El crecimiento de películas de diamante sintético utilizando procesos de CVD de alta temperatura sobre diversos sustratos está limitado por la capacidad del sustrato para soportar las altas temperaturas que se emplean normalmente.

Hay una multitud de piedras preciosas distintas a diamante, tanto de origen natural como sintético, que están coloreadas de manera natural o por medio de un tratamiento de potenciación de color (Ref: publicación n.º 20060182883), o claras, que pueden beneficiarse de tener un recubrimiento de diamante de película delgada proporcionado a la superficie de las piedras preciosas facetadas y pulidas en todas sus partes. Existen otros diversos sustratos que sirven para una aplicación comercial tales como ventanas de vidrio, una aplicación de utilidad o decorativa como gafas y/o monturas de gafas, sustratos u objetos decorativos metálicos u objetos de joyería, diales de reloj y/o vidrio de reloj y bandas de reloj que se beneficiarán de la aplicación de una película delgada de película de diamante nanocristalino. Muchos de los sustratos mencionados en el presente documento, tal como las piedras preciosas naturales claras o coloreadas distintas a diamante, así como las piedras preciosas de color potenciado no pueden exponerse a altas temperaturas para el crecimiento de una película de diamante sintética utilizando técnicas de CVD, debido a que estos materiales pueden agrietarse o fracturarse y/o cambiar de color.

Las características físicas que están generalmente aceptadas como las más importantes para piedras preciosas son la dureza, el índice de refracción, el color, la estabilidad térmica, la estabilidad química y la tenacidad. La dureza define la capacidad de una piedra preciosa para resistir arañazos. El diamante es el mineral más duro, estando clasificados todos los demás materiales de piedra preciosa en menor dureza, tal como el zafiro en 9 en la escala de Mohs reduciéndose con respecto a piedras preciosas, así como semipreciosas tal como la esmeralda en 7,5, el topacio en 8, la apatita en 5, etc. El diamante, además de su dureza superior, también posee un muy alto índice de refracción que da como resultado diamantes que tienen un alto brillo.

La circona cúbica (CZ), la forma cristalina cúbica de dióxido de circonio es un mineral que se sintetiza ampliamente para su utilización como elemento de simulación de diamante. La CZ tiene una alta potencia de dispersión en comparación con el diamante (0,06 frente a 0,044 del diamante), lo que resulta en una luz prismática aumentada en la CZ que puede distinguirse fácilmente del diamante incluso por el ojo inexperto. La CZ tiene una dureza menor a 8,5 frente a la calificación de 10 para el diamante, así como un índice de refracción menor que el diamante. Debido a la cercanía óptica de las CZ al diamante, incluyendo una alta dureza, ha pasado a ser un elemento de simulación de diamante de bajo coste muy popular y se consume en grandes cantidades en la producción de joyería de bajo coste.

En los últimos años, los fabricantes han buscado formas de distinguir su producto supuestamente “mejorando” la CZ. Se han utilizado CZ acabadas con recubrimiento con una película de DLC donde se concibe el material resultante para proporcionar una apariencia que es más similar al diamante en general, supuestamente extinguiendo el exceso de luz de la CZ. La mejora de las características visuales mediante el recubrimiento de DLC de CZ es subjetiva. La calidad de los recubrimientos de DLC y su capacidad para adherirse a la CZ depende completamente del proceso de deposición empleado. Las películas de DLC aparecen incoloras sólo en capas muy delgadas, lo que es otro problema que debe abordarse al recubrir sobre CZ incolora.

Aún otro campo en el que medios de gema se han tratado para mejorar sus características físicas es en el área de rellenado de fracturas o potenciación de claridad de tales medios de gema. Ejemplos incluyen el rellenado de fracturas de diamantes y esmeraldas. Los materiales de rellenado que se utilizan para diamantes son comúnmente de origen de vidrio y, en el caso de las esmeraldas, los rellenos pueden ser de diversos tipos, tales como aceites o polímeros.

El rellenado de roturas de alcance superficial en esmeraldas es una práctica relativamente común, para la cual se han utilizado históricamente diversas clases de aceites y una resina natural. Ahora, sin embargo, las resinas epoxi están reemplazando a los rellenos más tradicionales tales como el aceite de madera de cedro y el bálsamo de Canadá. La más ampliamente conocida de estas resinas epoxi se vende bajo el nombre comercial Opticon. Los resultados de un amplio estudio realizado por GIA, de diversos materiales de rellenado de fracturas encontraron que el tratamiento Opticon. (1) fue, al igual que los materiales tradicionales, el mejor detectado usando amplificación con una variedad de técnicas de iluminación, y (2) aunque en cierto modo más duradero que las mejoras tradicionales, aún se alteró en el transcurso de los procesos rutinarios de fabricación y limpieza de joyas. [Ref: *Fracture Filling of Emeralds: Opticon and Traditional “Oils”*, *Gems And Gemmology*, volumen 27, número 2, Robert C. Kammerling, John I. Koivula, Robert E. Kane, Patricia Maddison, James E. Shigley y Emmanuel Fritsch].

El primer tratamiento de rellenado de fractura de diamante disponible comercialmente se desarrolló en Israel a mediados de la década de 1980. Actualmente, hay tres productores principales del tratamiento de rellenado de fractura de diamantes y los tres utilizaron formulaciones propias de un compuesto similar al vidrio para rellenar las fracturas que están abiertas a la superficie mediante operaciones de perforación mediante láser. El índice de refracción del compuesto de rellenado es ligeramente menor que el diamante y el tratamiento puede distinguirse fácilmente mediante un destello de color que puede observarse en las regiones rellenadas cuando se mira en ángulo. También, los rellenos pueden retirarse fácilmente cuando el diamante está expuesto a una temperatura superior a 150C o si el diamante está expuesto a ácidos que atacan fácilmente el rellenado similar al vidrio.

Una técnica de la técnica anterior de ejemplo se da a conocer en el documento WO 98/21386, en la que las piedras preciosas sintéticas se producen haciendo crecer monocristales de carburo de silicio, conformando el carburo de silicio para dar núcleos de piedra preciosa, y posteriormente depositando un recubrimiento delgado de diamante sobre el núcleo. En particular, el documento WO 98/21386 enseña el crecimiento de un monocristal de carburo de silicio con las características de color deseadas y, tras lo cual, cortar, facetar y pulir un núcleo de piedra preciosa para recibir un recubrimiento de diamante. El grosor del recubrimiento de diamante está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 30 micrómetros, con un intervalo de grosor preferido de aproximadamente 1 a 2 micrómetros. Después de la compleción de la conformación del núcleo de carburo de silicio, se considera la preparación de la superficie de núcleo de modo que la superficie servirá como sitio de nucleación adecuado para el recubrimiento de diamante. Con respecto a esto, se emplea una etapa de pulido para crear rugosidad microscópica mediante la utilización de un pulido de diamante que tiene un tamaño de partícula desde aproximadamente 0,5 micrómetros hasta 5 micrómetros, preferiblemente aproximadamente de 3 micrómetros, de modo que la nucleación puede producirse sin ninguna etapa de ataque químico intermedia. Tras esto, se deposita un recubrimiento delgado de diamante mediante o bien deposición química de vapor o bien deposición física de vapor.

Sumario de la invención

La invención resuelve muchos de los problemas anteriores. La presente invención se dirige a un método tal como se define en la reivindicación independiente 1 y una piedra preciosa recubierta tal como se define en la reivindicación independiente 17. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes. Una realización de la invención incluye la aplicación de un recubrimiento de diamante nanocristalino a un material de gema u objeto de utilidad o decorativo mediante el tratamiento con una suspensión de partículas de diamante cristalino sin la utilización de productos químicos agresivos o temperaturas elevadas. La invención evita la utilización de metano, hidrógeno y monóxido de carbono y se puede lograr a temperaturas de reacción de desde temperatura ambiente hasta 200C en comparación con la técnica anterior en la que se utilizan habitualmente temperaturas de reacción superiores a 900C.

En una realización, la invención incluye el tratamiento con una suspensión de semilla compuesta por partículas de diamante de menos de 10 nm aplicada al sustrato de material de gema, de modo que las partículas de nanodiamante se adhieren al sustrato mediante fuerzas de Van der Waals. Se da como resultado una capa altamente adherente de partículas de nanodiamante que recubre el sustrato.

Según una realización de ejemplo de la invención, la capa altamente adherente de partículas de nanodiamante sobre

el material de gema u objeto decorativo se estabiliza adicionalmente mediante la deposición de una capa ópticamente transparente de DLC o capa de nitruros, óxidos u oxinitruros de diversos metales de transición, o una combinación de los mismos. La capa de DLC puede aplicarse mediante técnicas conocidas.

5 Según una realización de la invención, la capa de diamante nanocristalino puede aplicarse sobre un material de gema de circonita cúbica facetada y estabilizarse adicionalmente con una capa de DLC ópticamente transparente o capa de nitruros u óxidos, oxinitruros de diversos metales de transición, o una combinación de los mismos tal que las características ópticas resultantes imitan estrechamente la apariencia del diamante natural. La aplicación de la capa delgada de material de diamante que tiene el mayor índice de refracción del diamante crea una apariencia más similar al diamante en parte por la reducción del destello blanco normalmente visto en la CZ debido a la alta dispersión. El recubrimiento de diamante también conduce a una mejora en la preservación de los bordes facetados debido al recubrimiento de nanodiamante que proporciona resistencia a la abrasión y finalmente proporciona protección contra la radiación UV que generalmente degrada el color de la CZ a lo largo del tiempo.

15 En otra realización de la invención, se aplican partículas de diamante nanocristalino como medios de relleno que se utiliza para realizar el rellenado de fractura de diamantes naturales u otras piedras preciosas distintas a diamante.

La invención, en una realización, describe un proceso para producir una película de diamante nanocristalino sobre diversos sustratos, incluyendo materiales de gema naturales y sintéticos distintos a diamante. Los sustratos incluyen aquellos que están coloreados de manera natural o de color potenciado a través de tratamientos, o aclarados. La invención puede aplicarse a otros objetos decorativos tales como sustratos de vidrio o polímero utilizados en aplicaciones comerciales o como objetos decorativos, joyas de metal, objetos decorativos metálicos, gafas y marcos de gafas, artículos de reloj tales como la carcasa, cristal, vidrio, dial, correa, etc. En una realización de la invención, el recubrimiento de diamante nanocristalino se aplica a la circonita cúbica facetada para mejorar las características físicas del sustrato para que la haga parecerse más al diamante y para mejorar sus cualidades físicas en las áreas de, por ejemplo, resistencia a la abrasión.

El término "nanodiamante" se utiliza ampliamente en el presente documento para describir una variedad de materiales basados en diamante a escala nanométrica, incluyendo, pero no limitándose a películas de diamante de fase pura, partículas de diamante y sus conjuntos estructurales.

Pueden sintetizarse partículas de nanodiamante utilizando diversas técnicas tal como la síntesis por detonación o los procesos de deposición química de vapor. [4. *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, properties and Applications*, editado por D.Gruen, A. Vul y O.Shenderova, *NATO Science Series*, Kluwer Acad.Publ., 2005]

Las partículas de nanodiamante están disponibles comercialmente en forma de polvo o dispersas en aceites, disolventes o agua. La pureza del diamante y la química superficial de las partículas de nanodiamante en diversos medios de dispersión varían de proveedor a proveedor.

En una realización, la invención utiliza polvos de nanodiamante disponibles comercialmente suspendidos en medios de dispersión apropiados. La síntesis de las partículas de nanodiamante se puede lograr mediante diversas técnicas que se conocen en el técnica anterior. La síntesis de nanodiamante se descubrió en la URSS tres veces a lo largo de 19 años: primero por K.V. Volkov, V. V. Danilenko, y V.I. Ehn en el VNIITF (Snezhinsk) en 1963 y luego, en 1982, por A.M. Staver y A.I. Lyamkin en el Instituto de hidrodinámica, División siberiana, Academia de ciencias de la URSS (Novosibirsk), y por G.I. Savvakín en el Instituto de problemas de ciencia de materiales, Academia de ciencias de la UkSSR (Kiev). Todos estos investigadores descubrieron la síntesis de nanodiamante accidentalmente mientras estudiaban la síntesis de diamante por compresión por choque de modificaciones de carbono distinto al diamante en cámaras de explosión.

Una clase de material de nanodiamante en la que el tamaño característico de los constituyentes de diamante básicos que abarcan el intervalo de sólo unos pocos nanómetros. Dentro de esta clase de materiales, nanodiamante sintetizado a partir de carbono contenido en las moléculas de explosivos por detonación del explosivo se denomina nanodiamante de detonación (DND). [Ref:Dolmatov, V. Y., *Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications*, *Russian Chemical Reviews*, 70, 607, 2001]. El nanodiamante de detonación es una fuente de nanodiamante que se puede utilizar en los procedimientos de la presente invención.

Los materiales DND poseen diferentes grados de pureza de diamante dependiendo del método de purificación del hollín de detonación obtenido después de la explosión.

60 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática de una gema facetada que está inmersa en una suspensión de nanodiamante según la presente invención;

65 la figura 2 es una vista micrográfica de las facetas de pabellón de piedra preciosa que se han recubierto con una suspensión de nanodiamante;

la figura 3 es una micrografía electrónica de transmisión de alta resolución de agregaciones de nanodiamante según la invención;

5 la figura 4 es una imagen de red de una partícula de nanodiamante según la invención;

la figura 5 es un gráfico de datos de XPS sobre nanodiamante;

10 la figura 6 es una vista esquemática de un sistema de deposición asistida por iones de plasma utilizado para depositar un DLC de alta calidad ópticamente transparente sobre diversas capas de sustrato de óxidos, nitruros, oxinitruros de diversos metales de transición o una combinación de los mismos;

15 la figura 7 es una imagen de microscopio electrónico de barrido de recubrimiento de nanodiamante sobre una superficie de gema;

la figura 8 es una imagen de microscopio electrónico de barrido de alta amplificación de una superficie de gema recubierta con película de nanodiamante;

20 la figura 9 es una vista en sección transversal de microscopio electrónico de transmisión de un recubrimiento de nanodiamante sobre una superficie de gema;

la figura 10 es una imagen de alta resolución de partículas de nanodiamante con un espaciado de red acorde al recubrimiento de diamante sobre una superficie de gema; y

25 la figura 11 es una vista esquemática de un diamante que se ha rellenado con partículas de diamante nanocristalino según la invención.

Descripción detallada

30 El procedimiento descrito a continuación proporciona el método paso a paso para producir el recubrimiento de diamante nanocristalino según una realización de la invención:

35 1. Los polvos de nanodiamante obtenidos comercialmente se utilizan para preparar una suspensión en un medio disolvente tal como dimetilsulfóxido (DMSO), etanol o preparación de nanodiamante funcionalizado con solubilidad mejorada en disolventes orgánicos polares tales como alcoholes o tetrahidrofurano (THF). Los nanodiamantes funcionalizados se preparan por sus reacciones con reactivos de alquil litio, diaminas y aminoácidos. [*Functionalization of Nanoscale Diamond Powder: Fluoro-, Alkyl-, Amino-, and Amino Acid-Nanodiamond Derivatives*, Yu Liu, Zhenning Gu, John L. Margrave, † y Valery N. Khabashesku* *Chem. Mater.*, 2004, 16 (20), págs. 3924-393. La elección del polvo de nanodiamante se basa en el tamaño de partícula de nanodiamante deseado en el recubierto de nanodiamante y varía desde polvos de tamaño de 5-20 nm hasta diversos polvos de tamaño de 100 nm. En una realización de la invención, se utilizan polvos que contienen nanodiamante de menos de 100 nm de tamaño para el recubrimiento de nanodiamante.

45 2. Se prepara una mezcla de suspensión de nanodiamante con metanol (o etanol o IPA) como diluyentes.

3. El sustrato destinado al recubrimiento de diamante nanocristalino se sumerge en la mezcla (figura 1).

50 4. La sonicación se realiza en un baño sónico regular durante una duración que se optimiza mediante la experimentación para diversos sustratos. En el caso de la sonicación de gemas facetadas en la suspensión de nanodiamante, el tiempo de sonicación es habitualmente de 10-30 minutos. La duración de la sonicación se deriva experimentalmente realizando la sonicación del objeto que va a recubrirse con nanodiamante para diversas duraciones y examinando los objetos utilizando técnicas analíticas tales como microscopía electrónica. Un baño sónico es una pieza de equipo de laboratorio o industrial que incluye un recipiente, o baño, utilizado para limpiar, o mezclar elementos insertados en el baño, mediante la aplicación de vibraciones ultrasónicas a través del líquido en el baño. Existen varios sistemas de baño ultrasónico disponibles comercialmente que varían en su capacidad para aplicar energía ultrasónica por frecuencia de ultrasonido (15-400kHz).

55 5. Retirar el sustrato de la mezcla y aclarar rápidamente con disolvente para evitar la formación de aglomerados grandes.

60 6. Después del aclarado con disolvente, el sustrato tratado se seca con flujo de nitrógeno o el flujo de otro gas inerte. El recubrimiento resultante consiste en partículas de nanodiamante altamente adherentes que se mantienen en su lugar por las fuerzas de Van der Waals. La figura 2 representa micrografías de partículas de diamante nanocristalino utilizando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La figura 5 representa datos de espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS) del material de nanodiamante.

7. El sustrato recubierto de diamante nanocristalino se coloca en vacío en un sistema de deposición por plasma asistido por iones tal como el que se representa en la figura 6.

8. Una película delgada ópticamente transparente de DLC se deposita sobre el sustrato recubierto de diamante nanocristalino para estabilizar adicionalmente la capa altamente adherente. Los parámetros de deposición se eligen para permitir que se deposite un grosor óptimo de película de DLC que contiene un alto porcentaje de enlaces sp³ y transparencia óptica. El grosor óptimo en una realización de ejemplo es de alrededor de treinta nanómetros. Alternativamente, el sustrato recubierto de diamante nanocristalino puede estabilizarse con la deposición de óxido o nitruro de diversas especies metálicas o no metálicas utilizando el sistema de deposición por plasma asistido por iones representado en la figura 4. Los óxidos, nitruros y/u oxinitruros pueden elegirse a partir de cualquiera de las series de metales de transición y pueden seleccionarse de un grupo de metales que incluyen pero no se limitan a zinc, titanio, titanio-aluminio, silicio, itrio, plata, platino, oro, circonio o tántalo. Estos recubrimientos pueden utilizarse junto con la deposición de un recubrimiento de DLC o utilizarse sin el recubrimiento de DLC.

Los recubrimientos de carbono similar a diamante (DLC) se forman cuando especies de carbono o hidrocarburo ionizadas y descompuestas llegan a la superficie de un sustrato con energía habitualmente de 10-300eV. Las películas de DLC pueden poseer propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, químicas y tribológicas excepcionales y pueden depositarse a temperatura baja de sustrato (<200°C). Las propiedades de la película de DLC incluyen alta dureza, alta banda prohibida óptica y alta resistividad eléctrica. Generalmente, son inertes y demuestran bajos coeficientes de desgaste y fricción.

Tales películas son, generalmente, amorfas (es decir, no tienen estructura de celosía cristalina dominante) y consisten en una mezcla de fases sp² (estructuración trigonal, grafito) y sp³ (estructuración tetraédrica, diamante). La razón sp³/sp² de la película de DLC está controlada por las condiciones de la deposición, que incluyen pero no se limitan a la presión de cámara, el caudal de gas y la tensión.

En otra realización de ejemplo, para crear un recubrimiento de diamante nanocristalino sobre una gema u otros medios, se puede seguir el siguiente procedimiento:

1. Una suspensión de nanodiamante se prepara dispersando partículas de nanodiamante en un medio de sol-gel. La composición del medio de sol-gel se optimiza según el sustrato que va a recubrirse. En una realización de ejemplo de la invención, se utilizan sol-geles en óxidos de zinc, titanio, silicio o aluminio para crear una película compuesta de partículas de nanodiamante.

2. El sustrato destinado para el recubrimiento de diamante nanocristalino se sumerge en el sol-gel de nanodiamante durante una duración que se optimiza mediante la experimentación para diversos sustratos según la densidad deseada de la película compuesta, la adhesión al material de sustrato y la apariencia deseada.

3. El sustrato se retira del sol-gel de nanodiamante y se seca con flujo de nitrógeno o el flujo de otro gas inerte. La composición del medio de sol-gel se optimiza para lograr el curado mediante volatilización del componente orgánico por medio de curado a una temperatura baja (<150C) o temperatura ambiente.

4. El recubrimiento resultante consiste en una matriz de partículas de nanodiamante dispersas en el medio de sol-gel que se adhiere al sustrato.

La suspensión de diamante nanocristalino basada en sol-gel, tal como se describe anteriormente se puede utilizar sobre objetos tales como gafas con joyería u otros objetos decorativos para proporcionar protección contra la oxidación, corrosión y/o abrasión y, adicionalmente, en algunos casos, se puede utilizar para impartir color al objeto o para dotar al objeto recubierto de la capacidad de bloquear la radiación UV.

El procedimiento descrito a continuación proporciona un método paso a paso para producir el recubrimiento de diamante nanocristalino según otra realización de la invención:

1. Preparar una mezcla de suspensión de nanodiamante con, por ejemplo, metanol (o etanol o alcohol isopropílico) como diluyente. La suspensión de nanodiamante consiste en partículas de nanodiamante tales como partículas de DND dispersas en medios basados en agua o basados en disolvente. Los medios basados en disolvente pueden incluir otros disolventes orgánicos. Esto es útil si la suspensión se prepara de modo que las partículas de nanodiamante permanecen en suspensión durante la duración del procedimiento.

2. Sumergir el sustrato destinado al recubrimiento de diamante nanocristalino en la mezcla de suspensión de nanodiamante (figura 1).

3. Realizar sonicación en un baño sónico regular durante una duración que puede optimizarse mediante la experimentación para diversos sustratos. La sonicación se puede lograr colocando un recipiente que contiene el sustrato y la suspensión de nanodiamante contenida en un recipiente en un baño de agua en una unidad de ultrasonido.

4. Retirar el sustrato de la mezcla y rápidamente aclarar con disolvente para evitar la formación de grandes aglomerados. Pueden utilizarse acetona e isopropanol en secuencia para este propósito.

5. Después de aclarar con disolvente seco con un flujo de gas inerte tal como nitrógeno. El secado también se puede lograr con otro gas inerte tal como argón. El recubrimiento resultante consiste en partículas de nanodiamante altamente adherentes que se mantienen en su lugar por fuerzas de Van der Waals. Las figuras 2, 2a y 2b representan micrografías de las partículas de diamante nanocristalino utilizando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La figura 5 muestra datos de espectroscopia fotoelectrónica por rayos X (XPS) del material de DND.

6. El sustrato recubierto de diamante nanocristalino se coloca a vacío en un sistema de deposición por plasma asistido por iones (figura 6).

7. Una película delgada ópticamente transparente de, por ejemplo, DLC u óxido de zinc se deposita sobre el sustrato recubierto de diamante nanocristalino para estabilizar adicionalmente la capa altamente adherente. Los parámetros de deposición se eligen para permitir que se deposite un grosor óptimo de película de DLC que contiene alto porcentaje de enlaces sp³ y transparencia óptica. Un alto porcentaje de enlaces sp³ en este contexto puede ser aproximadamente del setenta por ciento, pero puede variar dependiendo de la aplicación. Generalmente, una concentración más alta de enlaces sp³ conduce a un recubrimiento más duro, pero un porcentaje más alto de enlaces sp³ puede interferir con la claridad o transparencia óptica. Alternativamente, el sustrato recubierto de diamante nanocristalino puede estabilizarse con la deposición de un óxido, nitruro o diversas especies metálicas o no metálicas utilizando el sistema de deposición por plasma asistido por iones mostrado en la figura 6. Óxidos de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, V₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, NiO, Ta₂O₅. Nitruros de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, TiN_x, ZrN, TaN. Ejemplos de otras especies de recubrimiento incluyen, pero no se limitan a, TiZrN, TiCN, TiC_xN_y, ZrC_xN_y, Au, Ag y Cu.

Procedimiento para crear recubrimiento de diamante nanocristalino sobre una gema u otros medios en otra realización de la invención:

1. La suspensión de nanodiamante se prepara dispersando partículas de DND en un medio de sol-gel. La composición del medio de sol-gel se optimiza según el sustrato que va a recubrirse.

2. Sumergir el sustrato destinado al recubrimiento de diamante nanocristalino en el sol-gel de nanodiamante durante una duración que se optimiza mediante la experimentación para diversos sustratos.

3. Retirar el sustrato de sol-gel de nanodiamante y secar con flujo de nitrógeno o un flujo de otro gas inerte. La composición del medio de sol-gel se optimiza para lograr el curado mediante volatilización del componente orgánico a través de un curado a baja temperatura o temperatura ambiente. Esto puede hacerse mediante la utilización de disolventes orgánicos que son volátiles a temperatura ambiente.

4. El recubrimiento resultante consiste en una matriz de partículas de nanodiamante dispersas en el medio de sol-gel que se adhiere al sustrato.

La suspensión de diamante nanocristalino basada en sol-gel tal como se describió anteriormente se puede utilizar sobre objetos tales como gafas de joyería, relojes u otros objetos decorativos para proporcionar protección contra la oxidación, corrosión y/o abrasión y, adicionalmente, en algunos casos, se puede utilizar para impartir color al objeto o dotar al objeto recubierto de la capacidad de bloquear la radiación UV.

Procedimiento de ejemplo para el rellenado de fractura de diamantes con nanodiamante en otra realización de la invención:

1. La suspensión de nanodiamante se prepara dispersando partículas de DND en un medio portador químicamente funcionalizado. El medio portador tiene un componente volátil que se evapora fácilmente a temperatura ambiente o temperatura elevada y presión atmosférica dejando atrás un compuesto inorgánico de origen de óxido. El medio portador puede funcionalizarse químicamente porque los componentes del medio pueden ser químicamente reactivos en la formación del rellenado de fractura o porque partes del medio permanecen como parte del recubrimiento o rellenado.

2. Limpiar previamente el diamante (que contiene fracturas que están abiertas a la superficie) con disolventes, que incluyen alcohol, acetona, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y/o agua, para retirar aceites superficiales, hidrocarburos y otras impurezas superficiales comunes de los mismos.

3. Garantizar que las fracturas en el diamante están abiertas a la superficie realizando perforación mediante láser si es necesario. La perforación mediante láser puede lograrse mediante el uso de técnicas de perforación mediante láser de diamante comercialmente disponibles.

4. Realizar la limpieza en cáusticos y ácidos fuertes con aclarados intermedios. Esto ayuda en la retirada de cualquier óxido o estructura vidriosa, y/o restos metálicos en el diamante. Los cáusticos o ácidos pueden incluir, por ejemplo, hidróxido de sodio, ácido fluorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, así como otros ácidos inorgánicos y alcalinos.

5. El diamante limpiado se sumerge en la suspensión de nanodiamante químicamente funcionalizada colocada en una cámara de presión mantenida por encima de 50 atmósferas. En algunas aplicaciones puede ser beneficioso utilizar la fuerza centrífuga para facilitar el rellenado de las fracturas.

6. El diamante se retira de la cámara de presión después de una duración optimizada según las características de las fracturas que se rellenan. La duración requerida puede verse afectada por la profundidad, la anchura, el volumen o la forma de la fractura que se va a rellenar.

7. El diamante se sonica en un disolvente y se seca en un flujo de nitrógeno o el flujo de otro gas inerte (figura 5).

En otra realización de la invención, se utiliza el siguiente procedimiento.

1. La suspensión nanodiamante se prepara dispersando partículas de nanodiamante en un medio portador apropiado, tal como DMSO, que se diluye además utilizando otros elementos orgánicos volátiles tales como metanol, etanol o THF. El medio portador es volátil en naturaleza y se evapora fácilmente a temperatura elevada y presión atmosférica dejando atrás las partículas de nanodiamante.

2. Limpiar previamente el diamante (que contiene fracturas que están abiertas a la superficie) con disolventes que incluyen alcohol, acetona, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y/o agua, para retirar aceites superficiales, hidrocarburos y otras impurezas superficiales comunes.

3. Garantizar que las fracturas en el diamante están abiertas a la superficie realizando una perforación mediante láser, si es necesario.

4. Realizar la limpieza en cáusticos y ácidos fuertes con aclarados intermedios. Esto garantiza la retirada de cualquier óxido o estructura vidriosa y/o restos metálicos en el diamante.

5. El diamante limpiado se sumerge en el recipiente de suspensión de nanodiamante y se coloca en una cámara de presión mantenida por encima de 50 atmósferas. A diferencia de los tratamientos de rellenado de fractura convencionales que utilizan formulaciones propias de vidrio fundido, no es necesario exponer el diamante a temperatura elevada.

6. El diamante se retira de la cámara de presión después de un período de tiempo optimizado según las características de las fracturas que se rellenan. Las fracturas que tienen muy poca profundidad en el diamante se rellenan con la suspensión de nanodiamante en una duración más corta (1-4 horas) y los diamantes que tienen fracturas que se extienden profundamente en el cuerpo de la piedra pueden necesitar permanecer en el recipiente de presión para promover el rellenado de las fracturas por duraciones mayores de 8 horas.

7. El diamante se sonica en un disolvente y se seca en un flujo de nitrógeno (figura 5).

8. En otra realización de la invención, se utiliza la fuerza centrífuga para el rellenado de las fracturas utilizando la fuerza hidrostática generada y la velocidad de rotación del sistema se optimiza según la longitud de rellenado de las fracturas.

A continuación se presenta un procedimiento de ejemplo para el rellenado de fracturas y fisuras en esmeralda con medios sol-gel que contienen una dispersión de partículas de nanodiamante. La esmeralda tiene una composición mineral $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ que proviene de una clase de aluminosilicatos. A diferencia del uso de materiales extraños tales como aceites o polímeros, el rellenado de fracturas en esmeraldas por materiales que tienen la misma o similar composición que la esmeralda debe permitir un rellenado de calidad superior que no tendrá las desventajas de los rellenos convencionales. Se elige un medio de sol-gel que contiene un componente inorgánico de la clase de aluminosilicatos cercanos en composición al mineral de esmeralda, y mezclado con una suspensión de nanodiamante químicamente funcionalizada que contiene un componente orgánico volátil.

1. La suspensión sol-gel de esmeralda de nanodiamante se prepara dispersando partículas de nanodiamante en un medio portador adecuado tal como DMSO que se diluye además utilizando otros líquidos orgánicos volátiles tal como metanol, etanol o THF y mezclando además el mismo con un sol-gel de aluminosilicato (formulaciones comerciales con composición cercana a mineral de esmeralda).

2. Limpiar previamente la esmeralda (que contiene fracturas que están abiertas a la superficie) con disolventes, que incluyen alcohol, acetona para retirar aceites superficiales, hidrocarburos y otras impurezas superficiales comunes.

3. Garantizar que las fracturas en la esmeralda están abiertas a la superficie mediante la realización de perforación mecánica o perforación mediante láser, si es necesario, y realizar la limpieza utilizando disolventes.

5 4. La esmeralda limpia se sumerge en un recipiente que contiene la suspensión de sol-gel de esmeralda de nanodiamante y se coloca en una cámara de presión mantenida por encima de 50 atmósferas.

10 5. La esmeralda se retira de la cámara de presión después de una duración optimizada según las características de las fracturas que se rellenan. Las fracturas que tienen muy poca profundidad en la esmeralda se rellenan con la suspensión de sol-gel de esmeralda de nanodiamante en una duración más corta (1-4 horas) y las esmeraldas que tienen fracturas que se extienden profundamente en el cuerpo de la piedra será necesario que permanezcan en el recipiente de presión para promover el relleno de las fracturas para duraciones mayores de 8 horas.

15 6. La esmeralda se sonica en un disolvente y se seca en un flujo de nitrógeno o flujo de otro gas inerte (figura 5).

7. En otra realización de la invención se utiliza una fuerza centrífuga para el relleno de las fracturas utilizando la fuerza hidrostática generada y la velocidad de rotación del sistema se optimiza según la longitud de relleno de las fracturas.

20 Según la invención, un líquido de sol-gel de una composición que es la misma o similar al mineral de esmeralda se mezcla con una suspensión de nanodiamante y cuando se aplica la técnica de relleno a presión de cámara de presión o centrífuga, la suspensión se mueve hacia el interior de las fracturas y fisuras asistida por el movimiento de las partículas de nanodiamante. En esta realización de la invención, las partículas de nanodiamante sirven para el propósito de mejorar propiedades de transporte del líquido y también ayudan a inmovilizar el sol curado después de
25 que se volatiliza el componente orgánico. Se sabe que los materiales compuestos con nanopartículas dispersas son fuertes y se adhieren bien cuando se aplican como material de recubrimiento.

30 El relleno de fluido de microcanales se puede realizar en diversos métodos, que incluyen pero no se limitan a presión mecánica (tal como la cámara de presión descrita anteriormente), fuerza eléctrica (flujo electrohidrodinámico, flujo electroforético y flujo electroosmótico [1]), tensión superficial, fuerza centrífuga, etc. [2].

Referencia 1: Fuhr, G.; Schnelle, T.; Wagner, B., "Travelling wave driven electrohydrodynamic pumps for liquids", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 4 (1994): 217-26).

35 Referencia 2: *Microfluidics of Complex Fluidics*, Kai Kang, Tesis doctoral, Universidad Estatal de Ohio, 2003.

El diamante de fractura rellena resultante y/o esmeralda de fractura rellena que contiene diamante nanocristalino con o sin otro medio de sol-gel o portador, proporcionan varias ventajas sobre los métodos existentes:

40 1. El índice de refracción del relleno de diamante es el mismo o casi el mismo que el diamante si se utiliza cualquier medio portador o medio de sol-gel. Esto debe hacer que el área rellena sea indetectable o casi indetectable.

45 2. La esmeralda de fractura rellena contiene el material de la misma composición o similar que el mineral de esmeralda junto con las partículas de nanodiamante dispersas. Esto vuelve a las fracturas rellenas indetectables o casi indetectables, proporciona adicionalmente estabilidad mecánica y térmica superior a la gema, dando a la misma la capacidad de fijarse en joyería empleando diversos métodos, tales como la fijación con cera que normalmente no se hace para esmeraldas. Las esmeraldas por sí mismas pueden soportar temperaturas elevadas que se encuentran en algunas operaciones de fijación de joyería, como la fijación con cera, pero los rellenos tales como aceites, resinas y polímeros utilizados para relleno de fisuras y grietas no pueden soportar temperaturas elevadas y, por tanto, la
50 esmeralda siempre se fija siempre a mano de manera muy cuidadosa. El método dado a conocer en esta invención, en el que la esmeralda se rellena con un material de la misma composición o similar que el mineral en sí mismo y se estabiliza además por la dispersión de partículas de nanodiamante, proporciona nuevas capacidades para esta gema para soportar entornos de fijación de joyería, así como manejo del usuario final que normalmente no se puede realizar por esmeraldas que se rellenan utilizando materiales extraños convencionales. Este proceso permite que se repare la
55 esmeralda de sus fracturas y fisuras en lugar de simplemente rellenas.

3. Los rellenos en diamante o esmeralda no pueden retirarse por exposición a ácidos o cáusticos o disolventes, a diferencia de los rellenos de vidrio convencionales para diamantes que pueden unirse por ácidos y cáusticos, así como rellenos convencionales para esmeraldas que pueden retirarse por disolventes o vapor.

60 4. El relleno de diamante nanocristalino consiste en los aglomerados de las partículas de diamante de menos de 5 nm integradas en la matriz portadora y no tienen una tendencia a migrar una vez que se ha retirado el componente volátil del medio portador.

65 Debe inspeccionarse un diamante que vaya a someterse a relleno de fractura utilizando partículas de diamante nanocristalino como material de relleno para verificar si las fracturas que van a rellenas alcanzan la superficie. Si las

fracturas u otros defectos tales como inclusiones están presentes en el interior de la piedra sin trayectoria hacia la superficie, entonces el diamante puede someterse al proceso de perforación mediante láser para crear una abertura o nanotubo a la fractura o inclusión. La técnica de perforación mediante láser se describe en la técnica anterior y es un proceso disponible comercialmente.

La combustibilidad del diamante ha permitido el desarrollo de técnicas de perforación mediante láser que, a escala microscópica, son capaces de establecer objetivos selectivamente y o bien eliminar o bien reducir significativamente la visibilidad de las inclusiones de fractura teñidas con óxido de hierro o cristal. Los diamantes se han perforado mediante láser desde al menos mediados de la década de 1980.

La perforación mediante láser implica el uso de un láser infrarrojo (longitud de onda de aproximadamente 1060 nm) para perforar orificios muy finos (menos de 0,2 milímetros o 0,005 pulgadas de diámetro) en un diamante para crear una ruta de acceso a una inclusión. Dado que el diamante es transparente a la longitud de onda del haz láser, se aplica un recubrimiento de carbono amorfo u otra sustancia absorbente de energía a la superficie del diamante para iniciar el proceso de perforación. El láser entonces quema un tubo estrecho a la inclusión. Una vez que el cristal incluido se ha alcanzado por el taladro, el diamante se sumerge en ácido sulfúrico para disolver la tinción de óxido de hierro u cristal. Este proceso no es efectivo para inclusiones que son diamantes en sí, ya que el diamante no es soluble en ácido sulfúrico).

Por tanto, se pueden retirar varias inclusiones del mismo diamante y, bajo inspección microscópica, los orificios de perforación finos pueden detectarse fácilmente. Las mismas son blanquecinas y más o menos rectas, pero pueden cambiar de dirección ligeramente, y a menudo se describen como que tienen apariencia "arrugada". En luz reflejada, los orificios que alcanzan la superficie se pueden ver como círculos oscuros que rompen las facetas del diamante. El material de diamante retirado durante el proceso de perforación se destruye, y a menudo se reemplaza con relleno de vidrio, utilizando las técnicas de rellenado de fracturas conocidas en la técnica anterior como el tratamiento Yehuda o el proceso Koss (Ref: *Fracture Filling of Diamonds*, Janina Skawinska A.G. (C.I.G.), Winnipeg, Man).

Si el defecto es una inclusión, entonces después del procedimiento de perforación mediante láser los diamantes se hierven profundamente utilizando ácidos (ácidos sulfúrico, nítrico, fluorhídrico) para retirar las impurezas o sustancias extrañas que componen la inclusión.

El diamante que contiene el defecto (fractura o vacío del que se han eliminado las inclusiones) se limpia utilizando procedimientos de limpieza con disolvente acetona e IPA en un baño sónico y posteriormente se coloca en accesorios o recipientes especialmente diseñados que contienen el medio de relleno de diamante nanocristalino. El medio de relleno de diamante nanocristalino incluye agregaciones de partículas de diamante nanocristalino suspendidas en diversos medios, que incluyen pero no se limitan a agua destilada, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, metanol, etc. En una realización de la invención, el diamante sumergido en el recipiente que contiene medio de diamante nanocristalino se coloca dentro de un recipiente de presión capaz de aplicar presiones de hasta 50 atmósferas.

El diamante de fractura rellenada resultante, que contiene diamante nanocristalino, proporciona varias ventajas sobre el producto de los métodos existentes.

1. El índice de refracción del rellenado de diamante es el mismo que el diamante.

2. El rellenado no puede retirarse por exposición a calor o a ácidos, ya que ninguno afecta a las partículas de diamante nanocristalino, a diferencia del caso de los rellenos de tipo vidrio.

El rellenado de diamante nanocristalino consiste en los aglomerados de las partículas de diamante de menos de 5 ran integradas en la matriz portadora y no tienen tendencia a migrar una vez que se ha retirado el componente volátil del medio portador.

El proceso de sol-gel es un proceso de solución versátil para la fabricación de materiales cerámicos y de vidrio. En general, el proceso de sol-gel implica la transición de un sistema de un líquido "sol" (en su mayoría coloidal) a una fase de "gel" sólido. Aplicando el proceso de sol-gel, es posible fabricar materiales cerámicos o de vidrio en una amplia variedad de formas: polvos de forma esférica o ultrafinos, recubrimientos de película delgada, fibras cerámicas, membranas inorgánicas microporosas, cerámicas monolíticas y vidrios, o materiales de aerogel extremadamente porosos.

Los materiales de partida utilizados en la preparación del "sol" suelen ser sales metálicas inorgánicas o compuestos orgánicos metálicos tales como alcóxidos metálicos. En un proceso habitual de sol-gel, el precursor se somete a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización para formar una suspensión coloidal o un "sol". El procesamiento adicional del "sol" permite fabricar materiales cerámicos en diferentes formas. Pueden producirse películas delgadas sobre una pieza de sustrato por recubrimiento por rotación o recubrimiento por inmersión. Cuando el "sol" se funde en un molde, se formará un "gel" húmedo. Con secado adicional y tratamiento térmico, el "gel" se convierte en artículos densos de cerámica o vidrio. Si el líquido en un "gel" húmedo se retira en una condición supercrítica, se obtiene un

material altamente poroso y de densidad extremadamente baja denominado "aerogel". A medida que la viscosidad de un "sol" se ajusta en un intervalo de viscosidad apropiado, las fibras cerámicas se pueden extraer del "sol". Los polvos cerámicos ultrafinos y uniformes se forman por técnicas de precipitación, pirólisis por pulverización o emulsión.

- 5 Las figuras 5, 6, 7 y 8 proporcionan los datos para ilustrar el análisis microscópico de una película de nanodiamante depositada sobre una superficie de gema de circonio cúbico utilizando los procedimientos descritos en la invención.

- 10 La presente invención puede realizarse en otras formas específicas. Por lo tanto, las realizaciones ilustradas deben considerarse en todos los aspectos como ilustrativas y no restrictivas, haciéndose referencia a las reivindicaciones adjuntas en lugar de a la descripción anterior para indicar el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Método para aplicar diamante nanocristalino sobre un sustrato seleccionado que comprende una piedra preciosa, comprendiendo el método:
5 preparar una suspensión de nanodiamante de partículas de nanodiamante dispersas en un medio;
sumergir el sustrato seleccionado en la suspensión de nanodiamante durante un período de tiempo predeterminado;
10 retirar el sustrato de la suspensión; y
secar el sustrato con un flujo de gas inerte mediante lo cual el sustrato de piedra preciosa se deja recubierto con un recubrimiento de las partículas de nanodiamante que se mantienen altamente adherentes por las fuerzas Van der Waals.
15
2. Método según la reivindicación 1, que comprende además realizar sonicación del sustrato seleccionado durante o después de la inmersión en la suspensión.
- 20 3. Método según la reivindicación 2, que comprende además predeterminar una duración de la sonicación mediante experimentación para el sustrato seleccionado.
4. Método según la reivindicación 1, que comprende además aclarar el sustrato con disolvente antes de secar el sustrato con un flujo de gas inerte.
25
5. Método según la reivindicación 1, que además comprende:
colocar el sustrato seleccionado a vacío en un sistema de deposición por plasma asistido por iones; y
30 depositar una película delgada ópticamente transparente de carbono similar a diamante y/o una capa de óxido o nitruro u oxinitruro por encima de las partículas de nanodiamante.
6. Método según la reivindicación 1, que comprende además seleccionar el medio en el que las partículas de nanodiamante se dispersan para ser un líquido.
35
7. Método según la reivindicación 1, que comprende además seleccionar el medio en el que las partículas de nanodiamante se dispersan para ser un medio de sol-gel.
8. Método según la reivindicación 1, que comprende además seleccionar el medio para ser un medio de sol-gel y seleccionar el medio de sol-gel para incluir un componente orgánico que es volátil a menos de 200C para facilitar el curado por volatilización.
40
9. Método según la reivindicación 1, que comprende además seleccionar el medio en el que las partículas de nanodiamante se dispersan para ser un medio portador químicamente funcionalizado.
45
10. Método según la reivindicación 9, que comprende además seleccionar el medio portador químicamente funcionalizado para incluir un componente volátil y un óxido inorgánico, seleccionándose el componente volátil para evaporarse fácilmente a temperatura de sala ambiente o a temperatura elevada y presión atmosférica para dejar atrás el óxido inorgánico.
50
11. Método según la reivindicación 1, que comprende además:
seleccionar el sustrato seleccionado para tener fracturas que están abiertas a la superficie del sustrato; y
55 limpiar previamente el sustrato con uno o más agentes de limpieza seleccionados de un grupo que consiste en alcoholes, acetona, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, agua y una combinación de los anteriores.
12. Método según la reivindicación 11, que comprende además limpiar el sustrato con cáusticos o ácidos fuertes; y
60 aclarar el sustrato entre la limpieza del sustrato con los cáusticos o ácidos fuertes.
13. Método según la reivindicación 11, que comprende además perforación mediante láser para facilitar el acceso a las fracturas.
65
14. Método según la reivindicación 1, que comprende además colocar el sustrato seleccionado sumergido en la

suspensión en una cámara de presión estructurada para soportar por encima de cincuenta atmósferas de presión y presurizar la cámara de presión por encima de cincuenta atmósferas de presión.

- 5 15. Método según la reivindicación 14, que comprende además:
retirar el sustrato seleccionado de la suspensión y la cámara de presión;
sumergir el sustrato seleccionado en un disolvente;
10 sonicar el sustrato seleccionado en el disolvente;
retirar el sustrato seleccionado del disolvente; y
15 secar el sustrato seleccionado en un flujo de gas inerte.
16. Método según la reivindicación 1, en el que las partículas de nanodiamante comprenden partículas de nanodiamante de detonación.
- 20 17. Piedra preciosa recubierta que comprende:
un sustrato, en el que el sustrato comprende una piedra preciosa;
una primera capa de recubrimiento de partículas de nanodiamante altamente adherentes que se mantienen en el sustrato de piedra preciosa por fuerza de Van der Waals; y
25 una segunda capa de recubrimiento transparente que se superpone a la primera capa de recubrimiento, en la que la segunda capa de recubrimiento comprende carbono similar a diamante.
- 30 18. Piedra preciosa recubierta según la reivindicación 17, en la que las partículas de nanodiamante altamente adherentes comprenden partículas de nanodiamante de detonación.
19. Piedra preciosa recubierta según la reivindicación 17, en la que las partículas de nanodiamante altamente adherentes son de menos de cien nanómetros de tamaño, preferiblemente de menos de cinco nanómetros de tamaño.
- 35 20. Piedra preciosa recubierta según la reivindicación 17, en la que el sustrato de piedra preciosa comprende un diamante que contiene al menos una fractura abierta a una superficie y en la que la primera capa de recubrimiento rellena al menos parcialmente la fractura.
- 40 21. Piedra preciosa recubierta según la reivindicación 17, en la que la segunda capa de recubrimiento comprende una combinación de carbono similar a diamante y un óxido, nitrato u oxinitrato metálico o no metálico.

Fig. 1

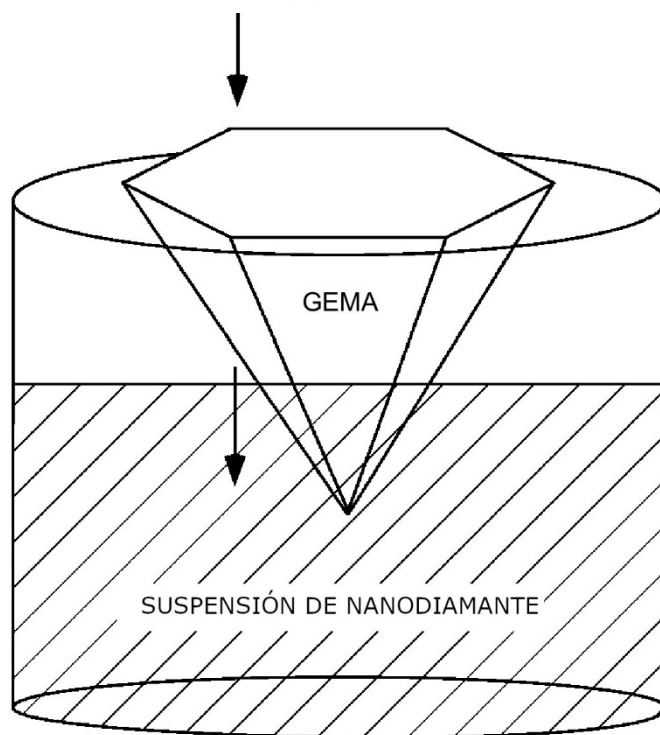


Fig. 2

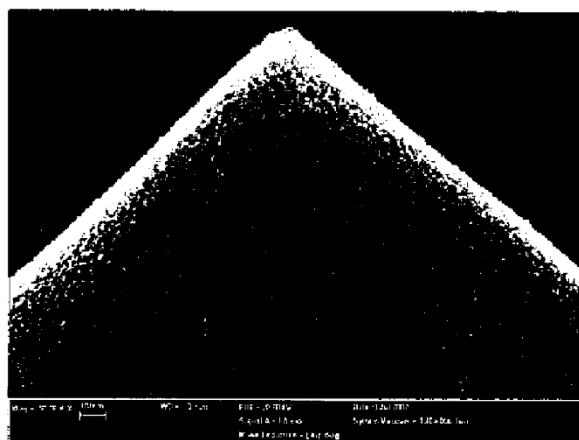


Fig. 3

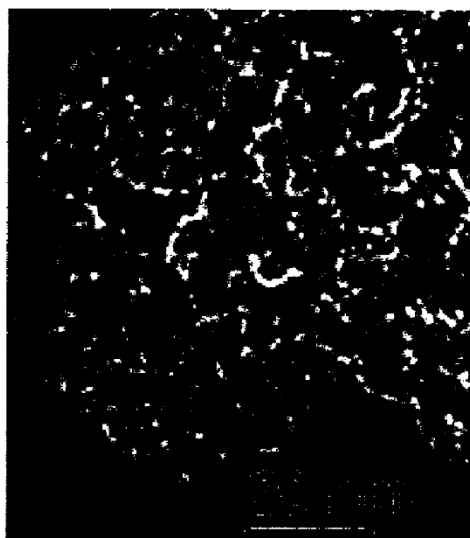


Fig. 4



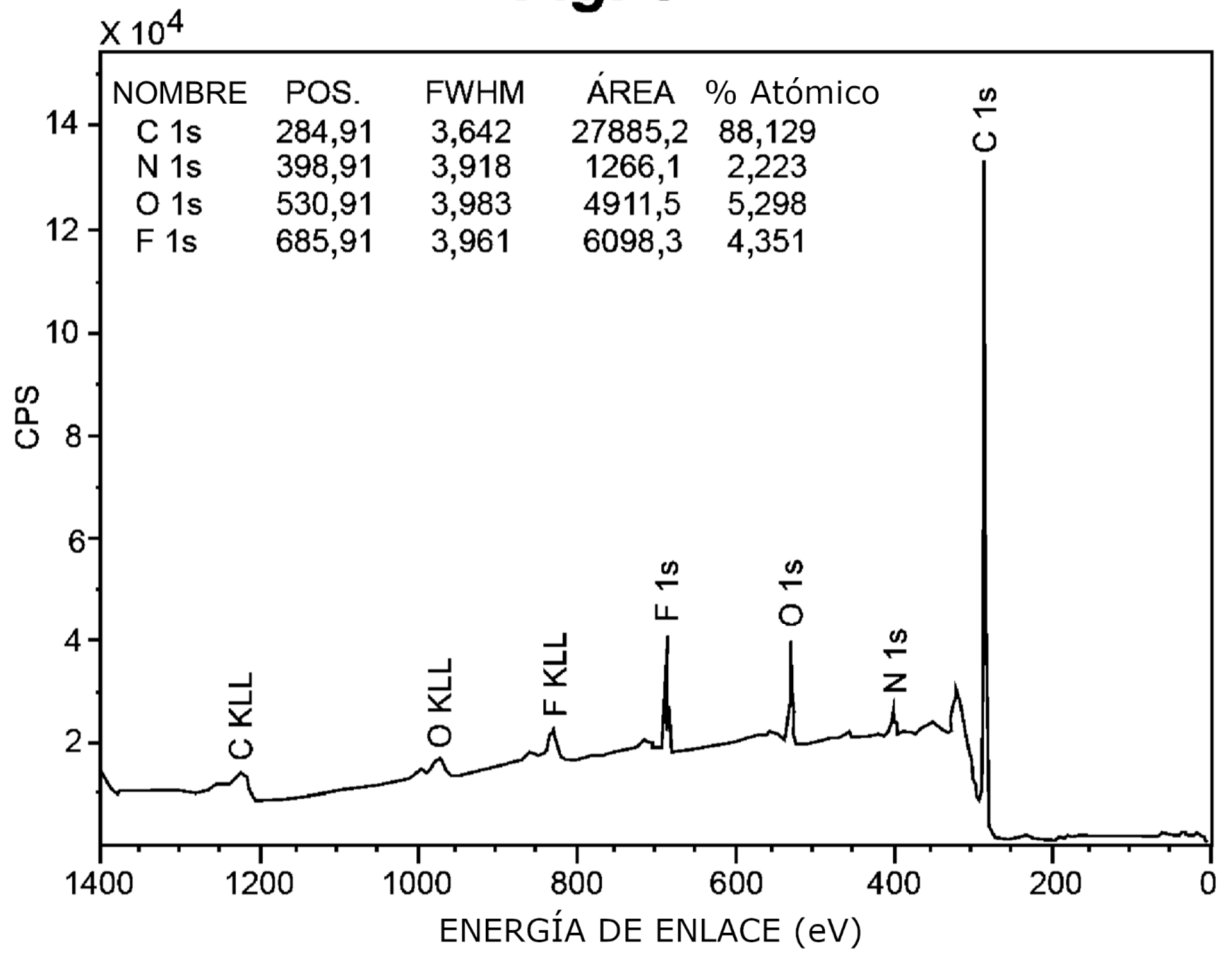
Fig. 5

Fig. 6

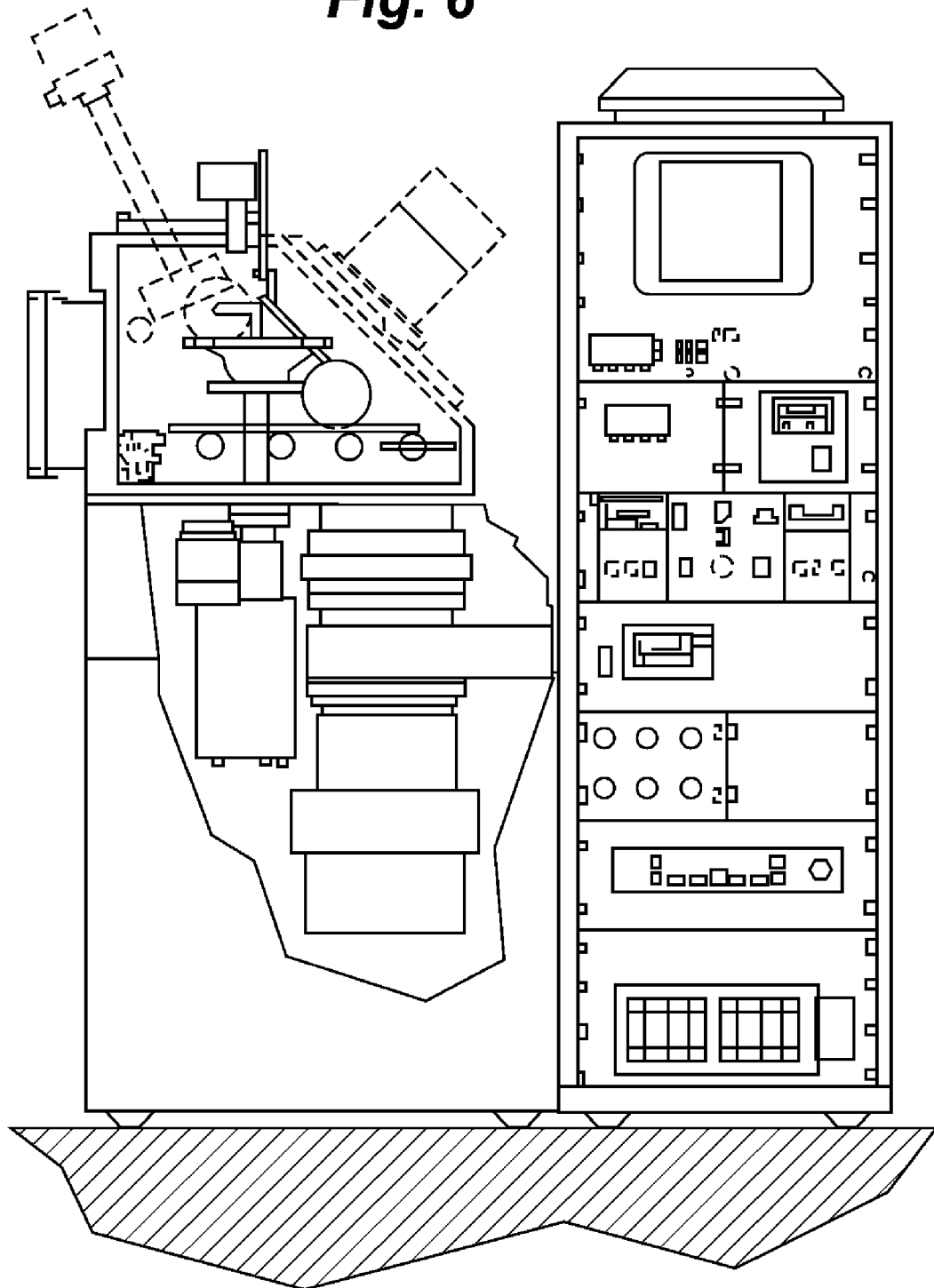


Fig. 7

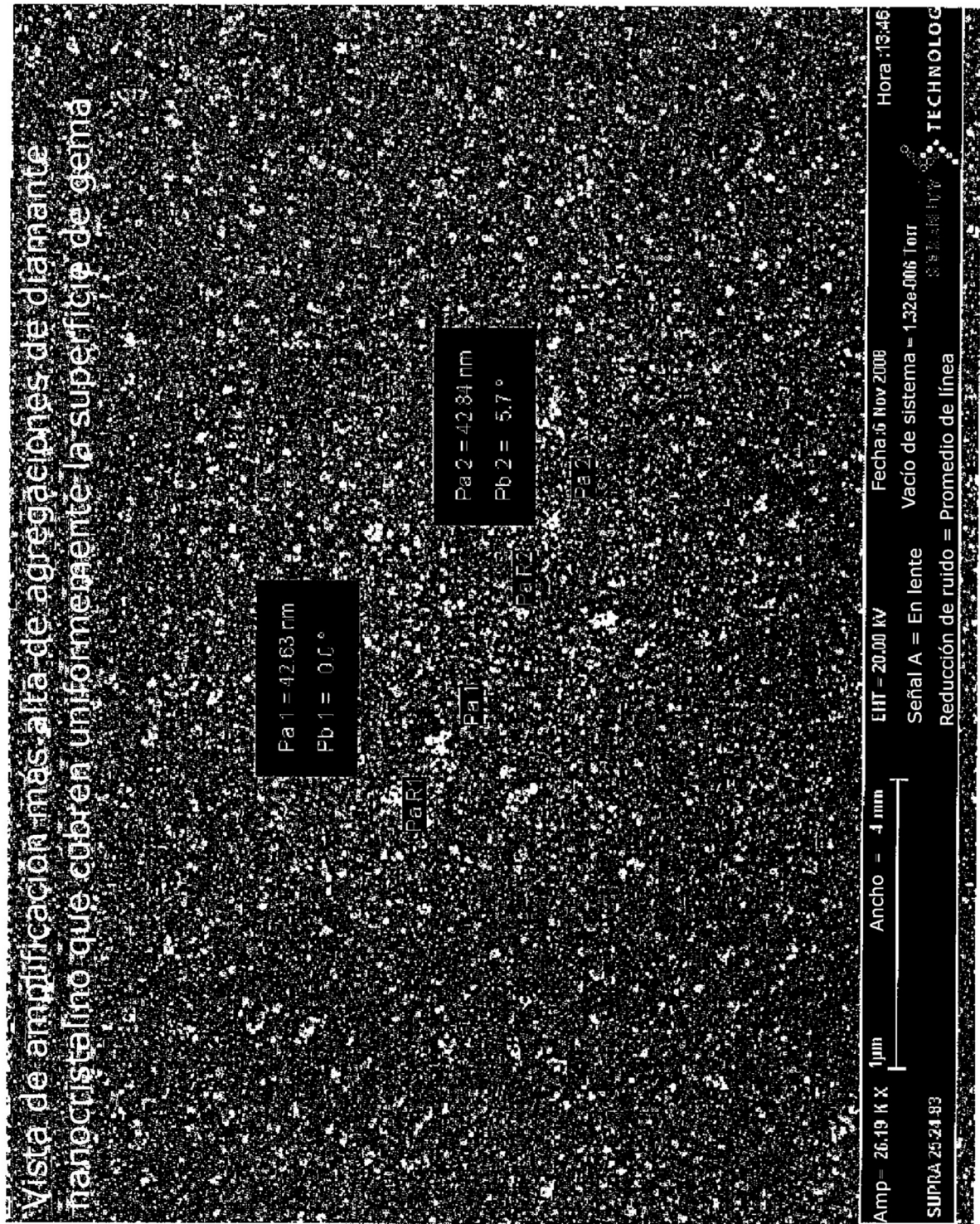


Fig. 8

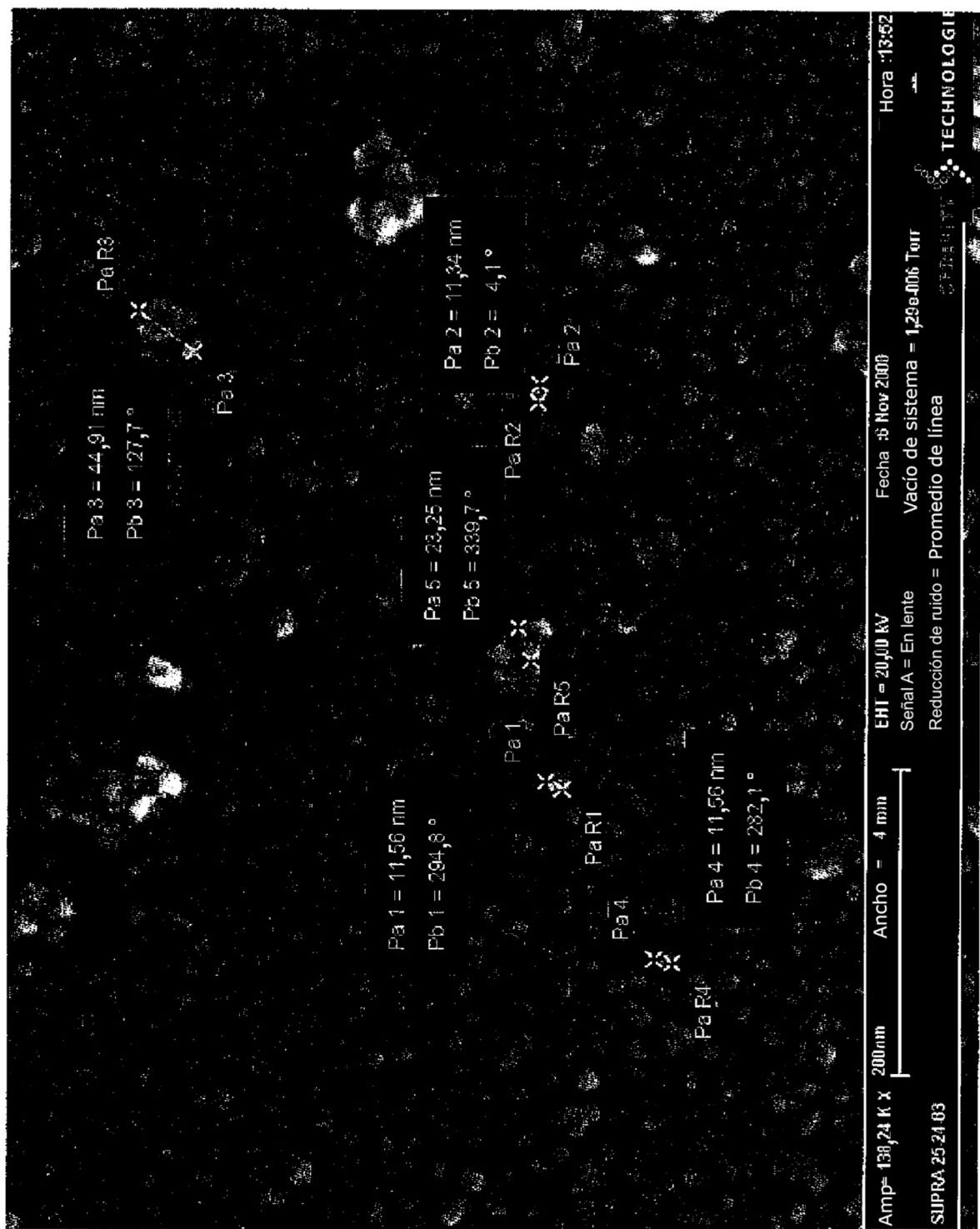


Fig. 9

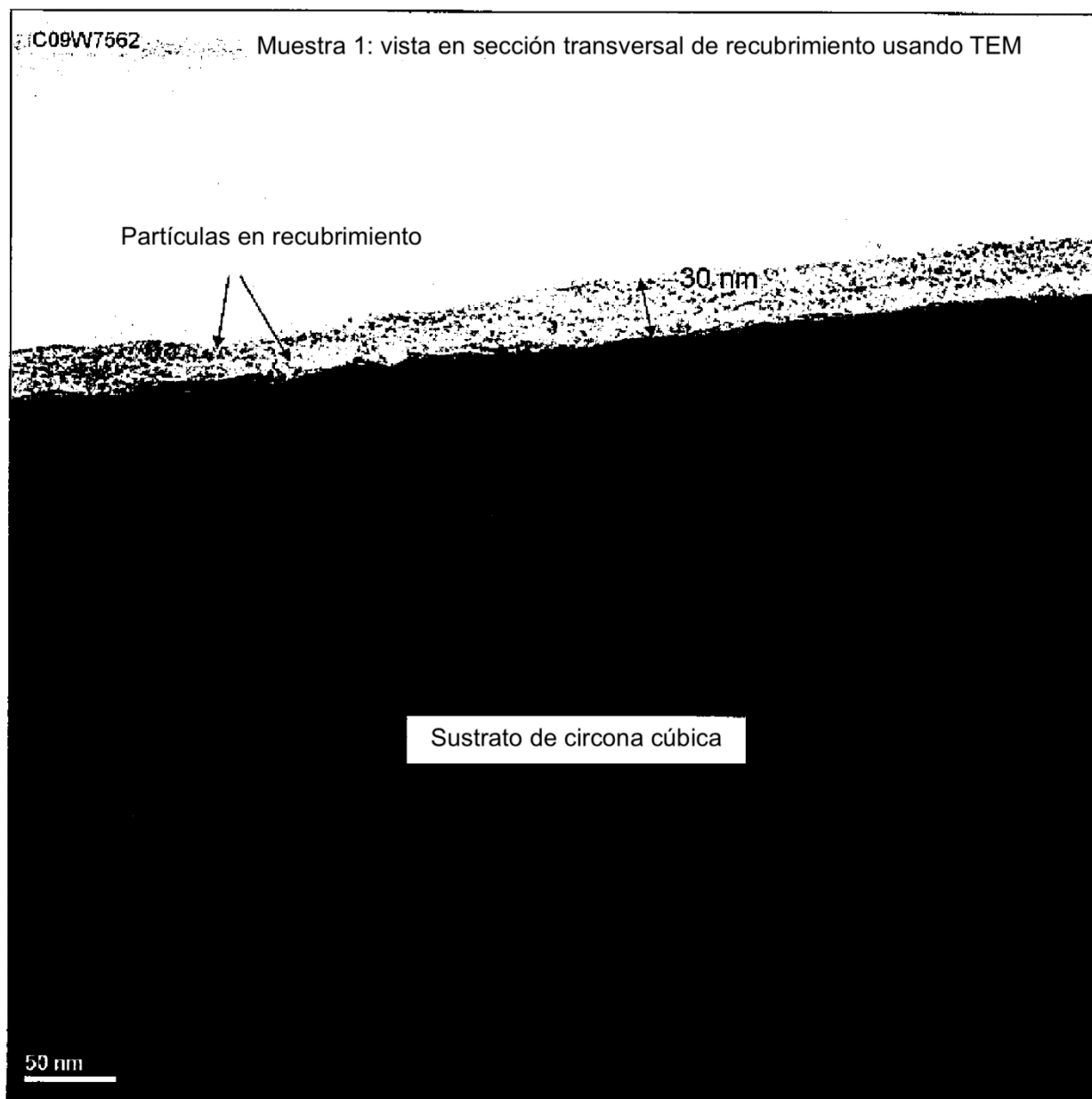
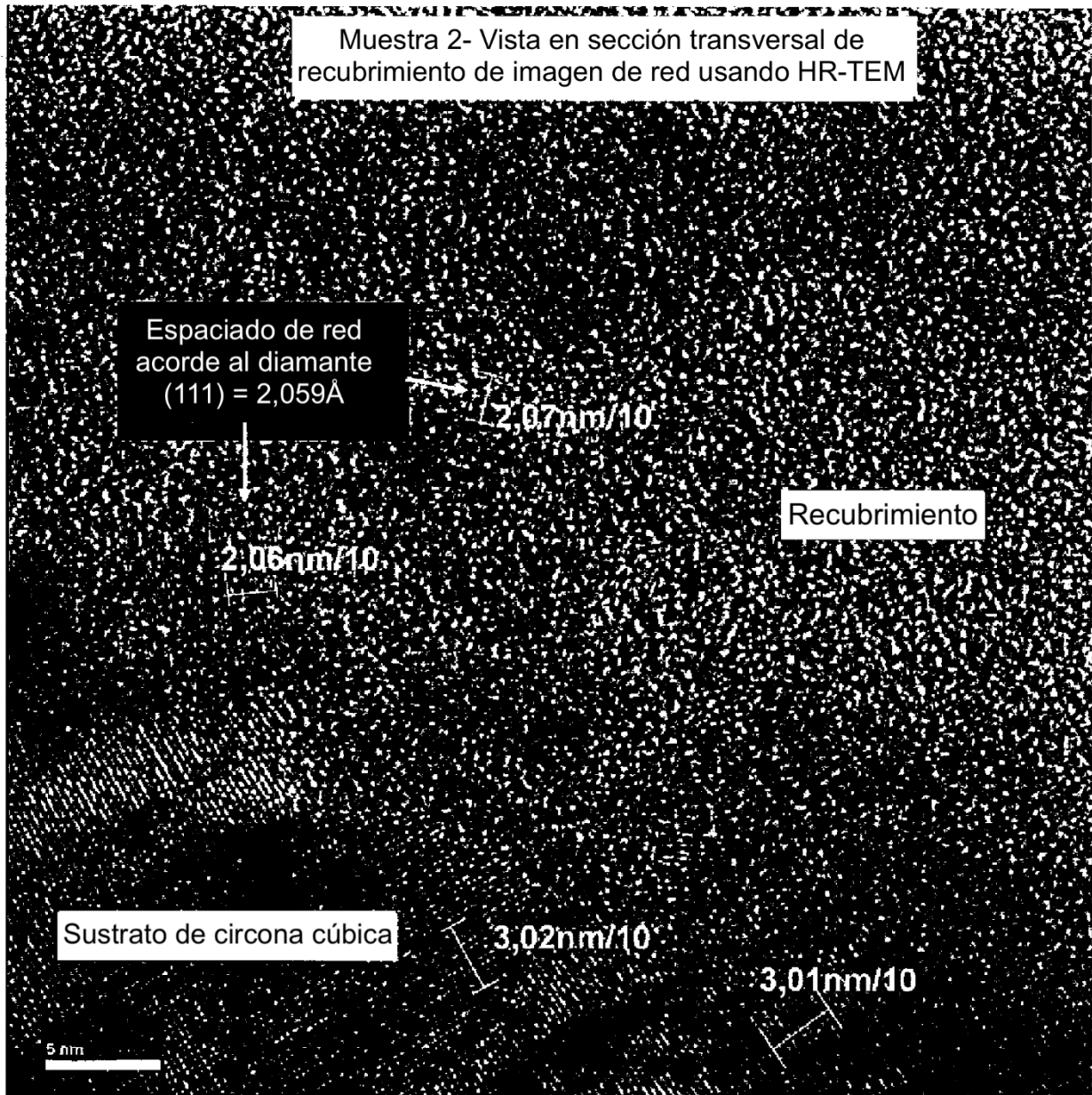


Fig. 10



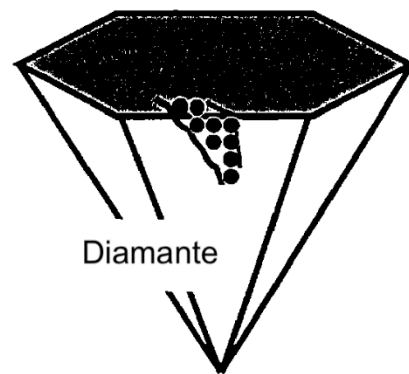


Fig. 11