



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

N.º de publicación: **ES 2 083 309**

Número de solicitud: 9102248

Int. Cl.<sup>6</sup>: B22F 9/24

B01F 3/08

H01F 1/01

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

Fecha de presentación: **11.10.91**

Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.96**

Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **01.04.96**

Solicitante/s:  
**Universidad de Santiago de Compostela  
Plaza do Obradoiro, Pazo de San Xerome  
15705 Santiago de Compostela, Coruña, ES**

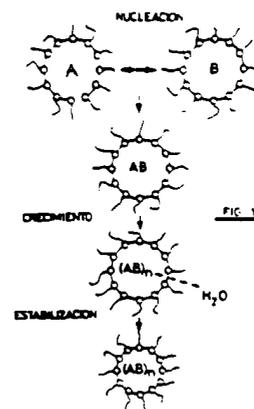
Inventor/es: **López Quintela, Manuel Arturo y  
Rivas Rey, José**

Agente: **Gómez-Acebo Pombo, J. Miguel**

Título: **Procedimiento para la obtención de aleaciones y óxidos magnéticos de tamaño ultrafino.**

Resumen:

Procedimiento para la obtención de aleaciones y óxidos magnéticos de tamaño ultrafino por precipitación, y/o reducción de las correspondientes sales metálicas en el seno de microemulsiones formadas por un disolvente polar, un disolvente orgánico y un agente tensioactivo, siendo la forma de las partículas variable en función de la proporción utilizada de estos tres componentes.



ES 2 083 309 A1

## DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de aleaciones y óxidos magnéticos de tamaño ultrafino.

La presente invención se relaciona con un procedimiento de obtención de partículas ultrafinas de amplia y variada aplicación tecnológica.

La obtención de materiales ultrafinos constituye hoy en día uno de los retos más importantes de las nuevas tecnologías y ello fundamentalmente por tres razones:

1. En primer lugar hoy en día la técnica solicita cada vez más la miniaturización de sus componentes, lo que implica una reducción cada vez mayor del tamaño de los materiales utilizados.
2. Al reducir cada vez más el tamaño de grano de los materiales se aumenta la relación superficie/volumen de los mismos, lo que tiene una gran importancia en todas aquellas tecnologías en las que juegue un papel importante la superficie del material.
3. Al reducir el tamaño de las partículas por debajo de aproximadamente 10 nm se entra en el denominado mundo cuasi-molecular (véase C. Hayashi, *Physics Today*, Diciembre, 44 (1.987) en el que los materiales presentan propiedades completamente nuevas, muchas veces diferentes de las del mundo macroscópico de los materiales masivos y las del atómico/molecular.

Para la producción de partículas ultrafinas existen fundamentalmente en el estado de la técnica dos procedimientos básicos:

- 1) Técnicas de deposición en fase de vapor que se basan:
  - a) En la evaporación a vacío y a alta temperatura del material que se quiere obtener sobre un sustrato o soporte.
  - b) En el bombardeo del material de interés con iones positivos de un gas noble y su recogida por deposición sobre un sustrato.
- 2) Técnicas de reacción química que se pueden desglosar básicamente en dos tipos:
  - a) reacciones en estado sólido a alta temperatura y
  - b) reacciones sol-gel a bajas temperaturas.

De las técnicas expuestas, las primeras son muy precisas, aunque prohibitivas en muchos casos por su elevado coste económico para las aplicaciones tecnológicas. Respecto a las mencionadas en segundo lugar, la técnica de reacción en fase sólida solo permite obtener partículas de tamaños relativamente elevado ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ). Por otra parte, pueden existir fases que no son estables a las altas temperaturas que precisan estas

técnicas por lo que no se podrían obtener tales estructuras. Por lo que respecta a las técnicas sol-gel podemos decir que estas han abierto nuevas posibilidades ya que, en primer lugar, son técnicas no relativamente sofisticadas y desde el punto de vista económico no excesivamente caras, admitiendo una fácil implementación en los procesos industriales. Por otra parte, al ser técnicas de bajas temperaturas permiten obtener nuevas estructuras que no serían estables a las altas temperaturas requeridas por los otros métodos mencionados. Sin embargo, esta técnica presenta el inconveniente de que no permite controlar el tamaño final de las partículas obtenidas.

Se ha descubierto ahora un nuevo método de tipo sol-gel a bajas temperaturas, basado en reacciones químicas en microemulsiones, que evita el problema del control de tamaño que presentan dichas técnicas anteriores, permitiendo obtener partículas cuasi-monedispersas desde = 1 nm hasta la región micrométrica.

De acuerdo con la presente invención, para la obtención de aleaciones y óxidos magnéticos de tamaño ultrafino, se realiza la precipitación y/o reducción de las correspondientes sales metálicas en el seno de microemulsiones formadas por un disolvente polar, un disolvente orgánico y un agente tensioactivo, siendo la forma de las partículas variable en función de la proporción utilizada de estos tres componentes.

La idea básica del método desarrollado según la presente invención consiste en utilizar las microemulsiones como microrreactores para controlar el crecimiento de los materiales que se deseen obtener.

Una microemulsión es un sistema termodinámicamente estable formado por al menos tres componentes: dos sustancias inmiscibles (un disolvente polar y un disolvente orgánico) y un tercer componente denominado surfactante o agente tensioactivo que posee propiedades anfífilas y es capaz de lograr la miscibilidad de los dos compuestos anteriores.

Aunque dentro de las microemulsiones existen numerosas variantes respecto a su estructura (microgotas, bicontínuas, cristales líquidos, etc.) véase V. Degiorgio y M. Corti (eds.), "Physics of amphiphiles: micelles vesicles and microemulsions", North-Holland, Amsterdam, 1985), las microemulsiones que interesan para esta invención son fundamentalmente dos: las que poseen estructura de microgotas que permiten el control del tamaño en tres dimensiones y las que poseen estructura de cristales líquidos que lo permiten en una única dimensión.

Para los fines de la presente invención, como disolventes polares a emplear en las microemulsiones entran en consideración, entre otros, agua, etilenglicol, formamida, glicerol y similares.

Igualmente, como disolventes orgánicos se pueden emplear, entre otros, alcanos, ésteres de ácidos grasos, hidrocarburos cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos y similares. Solo a título ilustrativo, como disolventes orgánicos se pueden usar; hexano, heptano, octano decano, isoctano, dodecano, hexadecano; oleato de etilo; ciclohexano; benceno; tolueno; y p-xileno.

Por último, como surfactantes en las microe-

mulSIONES de la presente invención, entran en consideración *los surfactantes aniónicos*: ésteres del ácido sulfúrico, como el dodecilsulfato sódico; sulfonatos alifáticos y aromáticos, como el dodecilsulfonato sódico, ortoxileno sulfonato de monoetanolamónio, ortoxileno sulfonato de dietanolamónio; derivados de los ácidos alfa-sulfocarboxílicos, como el dodecilsulfoacetato sódico; derivados de ácidos carboxílicos sulfonatados, como el bis-2-etil-hexil-sulfosuccinato sódico; sales de ácidos carboxílicos, como el octanoato sódico, oleato potásico; *los surfactantes catiónicos*: bromuro de cetributilamónio, bromuro de cetiltrimetilamónio, propionato de dodecilamónio; y *los surfactantes no iónicos*: lecitina; derivados del polioxietileno, como el nonil-fenol etoxilado con 8 unidades de óxido de etileno, pentaetilenglicol monoisononil-fenil éter;  $C_1E_j$  ( $j = 1-16$ ;  $J = 1-4$ ), ejemplos:  $C_4E_1 =$  etilenglicol monobutiléter;  $C_4E_2 =$  dietilenglicol monobutiléter;  $C_6E_3 =$  trietilenglicol monohexiléter.

Teniendo en cuenta, entonces las posibles estructuras que pueden presentar las microemulsiones, el fundamento del método de la presente invención consiste en la realización de las reacciones químicas adecuadas para la producción de los materiales deseados en microemulsiones tal como se muestra en la figura 1 adjunta. En la figura 1 se pueden observar los pasos de que consta el procedimiento aquí planteado:

- 1) Nucleación, correspondiente al intercambio de material y consiguiente formación de núcleos por reacción química (reducción, precipitación, hidrólisis, etc. ) dentro de las microestructuras de la microemulsión.
- 2) Crecimiento, que tiene lugar por intercambio de núcleos entre las microestructuras. Este crecimiento está delimitado por la propia microestructura que controla de esta forma el tamaño final de las partículas.
- 3) Estabilización, una vez se alcanza el tamaño máximo permitido dentro de las microestructuras, la monocapa de surfactante que rodea a las partículas impide, por repulsión esférica, el acercamiento de otras partículas (véase Th. F. Tadros (ed.), "Solid/liquid dispersion", Academic Press, Londres, 1987) evitando de esta forma un posterior crecimiento de las mismas.

Es necesario tener en cuenta, sin embargo, que el hecho de que se logre o no la estabilización final de las partículas depende de la relación de las concentraciones partícula/surfactante, puesto que en aquellos casos en los que esta relación sea pequeña, las partículas no crecen más que el permitido por el tamaño de las microgotas. A este tipo de procedimiento le denominamos control por microemulsión; mientras que cuando la relación sea relativamente grande, el impedimento estérico no es total y las partículas, aunque con mayor dificultad que si estuvieran en un medio homogéneo, continúan creciendo. Este hecho puede sin embargo ser utilizado convenientemente para lograr hacer crecer las partículas de forma cuasi-monodispersa por encima del tamaño

de las microgotas de la microemulsión. A este tipo de procedimiento le denominaremos control por tiempo de permanencia en la microemulsión. Mas adelante comentaremos ejemplos concretos de ambos tipos de procedimientos.

De acuerdo entonces con la estructura de la microemulsión, mediante el procedimiento de la invención, se pueden producir partículas esféricas o planares, tal como se muestra en la figura 2 adjunta. Para ello será suficiente elegir la relación disolvente polar/disolvente orgánico/agente tensioactivo de modo que la estructura de la microemulsión sea de microgotas o planar (cristales líquidos). La proporción exacta de los tres componentes a utilizar para obtener cristales líquidos o microgotas depende del surfactante que se utilice en un caso concreto. En todo caso, estos datos son conocidos y pueden consultarse directamente en la bibliografía acerca de los diagramas de fase de los diferentes surfactantes. A parte del libro ya citado de V. Degiorgio y M. Corti, puede consultarse al respecto también: Microemulsions: Structure and Dynamics, editado por S. E. Friberg y P. Bothorel, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987; Microemulsions and related Systems: Formulation, Solvency, and Physical Properties, M. Bourrel, R.S. Schechter, Marcel Dekker, N.Y. 1988; Micellar Solutions and Microemulsions: Structure, Dynamics, and Statistical Thermodynamics, editado por S.-H. Chen, R. Rajagopalan, Springer Verlag, N.Y. 1990; Progress in Microemulsions, editado por S. Martellucci y A.N. Chester, Plenum Press, N.Y. 1989.

En el caso de que no solamente el tamaño sino también la forma final de las partículas juegue un papel importante en las propiedades finales del material (por ejemplo registro magnético) se pueden realizar pequeñas modificaciones de la estructura de la microemulsión. Así por ejemplo, se puede elongar la forma de la microgota haciendo fluir la microemulsión por un conducto o bien mediante la aplicación de un agente externo como por ejemplo un campo eléctrico. Ello permitiría obtener partículas de forma elongada (véase figura 3 adjunta).

Independientemente, se puede actuar también directamente sobre la propia reacción química en lugar de sobre el microrreactor. Así por ejemplo, en el caso del crecimiento de partículas magnéticas se puede realizar la reacción química bajo la influencia de campos magnéticos externos, lo que permiten elongar el tamaño de las partículas en la dirección del campo, aunque la reacción se realice en microemulsiones que tengan estructura de microgotas esféricas.

Para cada caso particular será necesario pues estudiar, en primer lugar la composición de la microemulsión a emplear, ya que la presencia de los precursores químicos necesarios para la fabricación de los materiales por reacción química modifica, por lo general, la estructura de la microemulsión.

A modo de ejemplo, en la figura 4 adjunta se muestra la influencia que ejerce la concentración de sales (KC1 en el ejemplo) en el diagrama de fases de un sistema formado por agua/decano/éter monoisononilfenílico del pentaetilenglicol (Igepal) (30:30:40 % en volumen). Se puede observar como

la introducción de dichas especies (que podrían representar las sales reactivas) alteran el diagrama, mostrándose al mismo tiempo como se puede subsanar dicho problema mediante la introducción de algún otro compuesto que ejerza una influencia contraria y que, en este ejemplo viene representado por el lauril sulfato sódico (SDS). La zona indicada en este gráfico de la figura 4 corresponde a la región monofásica de la microemulsión.

Un aspecto importante a tener en cuenta a la hora de la preparación de un material determinado es el hecho de que las microemulsiones presentan una estructura dinámica que permite el intercambio del material existente dentro de las microgotas (véase figura 5 adjunta en donde se ilustra el intercambio de material (A) entre las microgotas de una microemulsión como consecuencia de las colisiones que experimentan las microgotas). Así, por ejemplo, en una microemulsión formada por agua/heptano/ bis-82-etil,hexil sulfosucinato sódico (denominado comunmente aerosol OT, o simplemente AOT) de composición:  $[AOT] = 0,05M$ ,  $[H_2O] / [AOT] = 20$  y temperatura  $T = 25^\circ C$ , formado por microgotas de radio  $r = 4$  nm, se sabe que la constante de velocidad para el intercambio de material entre las microgotas es  $= 10^6-10^7 M^{-1}s^{-1}$ , es decir -  $10^3-10^4$  veces mas lento que el límite para una reacción controlada por difusión en un medio orgánico (véase P.D.I. Fletcher, B.H. Robinson, F. Bermejo Barrera, D.G.Oakenfull, J.C. Dore y D.C. Steyler, en "Microemulsiones", editado por I.D. Robb, Plenum Press, Nueva York, 1.982).

Dependiendo entonces de las velocidades de las reacciones químicas utilizadas en la preparación de los materiales es necesario proceder de forma diferente. Así en aquellos casos en los que las reacciones químicas son mucho mas rápidas que el tiempo de intercambio de material entre microgotas, el aspecto dinámico de las microemulsiones no ejerce ninguna influencia en el proceso descrito para la preparación de partículas de tamaño controlado, y la microemulsión ejerce la misión descrita como microrreactor para el control del tamaño de las partículas obtenidas. Por el contrario, en aquellos casos en los que las reacciones utilizadas sean muy lentas comparadas con el tiempo de intercambio de material entre microgotas, este intercambio de material impide el control del tamaño. En estos casos, para evitar este problema, se ha de utilizar algún procedimiento que permite disminuir la velocidad de colisión de las microgotas. Ello se puede conseguir, por ejemplo, gelificando el sistema, éste es, mediante la utilización de microemulsiones gelificadas tales como Aerosol-OT/Isooctonano /Agua + gelatina (ej.  $[AOT]=0,1M$ ,  $[H_2O] / [AOT]=30$ : 7 % de gelatina Bloom 250) u otras análogas.

Es conveniente indicar asimismo que en los casos en los que la utilización de agua sea prohibitiva para la realización de la reacción química, como es el caso de muestras con grandes problemas de oxidación, se pueden utilizar microemulsiones sin agua, substituyendo a este compuesto por algún otro disolvente de características similares, tales como etilenglicol, glicerol, formamida, etc. (véase A. Martino y E.W. Kaler, J.

Phys.Chem 94, 1627(1990); y S.E. Friberg y P. Liang. Collaid Polym Sci., 264, 449 (1986).

Procediendo de la forma descrita se pueden obtener partículas cuasi-monodispersas de tamaño prácticamente idéntico al de las microemulsiones utilizadas como se desprende de la siguiente tabla en donde se ofrecen los tamaños de partículas ( $r_{partícula}$ ) obtenidas en microemulsiones formadas por agua/n-heptano/AOT ( $[AOT] = 0,05M$ ) variando la relación  $W_o = [H_2O] / [AOT]$ .  $r_{gota}$  representa el tamaño de las microgotas en las microemulsiones. Las partículas en este caso concreto particular magnéticas de FeB se obtuvieron mezclando una microemulsión que contenía  $[FeCl_2]=8 \cdot 10^{-5}M$  con otra que contenía  $[NaBH_4] = 4 \cdot 10^{-4}M$ .

$W_o$	$r_{gota}/nm$	$r_{partícula}/nm$
10	3	2,5
20	4	3,9
35	10	9,2

Es necesario indicar que para obtener dichas partículas cuasi-monodispersas de tamaño prácticamente idéntico, es preciso separar las partículas del medio en el que se obtienen una vez haya finalizado la reacción utilizada para la obtención de las partículas (generalmente unos minutos. Como el tamaño de las microemulsiones se puede modificar entre  $= 1$  nm y 40-50 nm, procediendo de la forma indicada, se pueden obtener partículas cuasi-monodispersas dentro de este intervalo.

Para producir partículas cuasi-monodispersas de tamaños superiores se puede proceder de forma análoga a la indicada, pero dejando a las partículas en la microemulsión mas tiempo del que dura estrictamente la reacción química y manteniendo una relación partícula/surfactante elevada (control por tiempo de permanencia en la microemulsión). Con ello se logra aumentar el tamaño de las partículas por encima del tamaño de las microgotas que forman la microemulsión, pero manteniendo su cuasi-monodispersidad.

Así, en el gráfico de la figura 6, adjunta se ilustra el crecimiento de las partículas con el tiempo que éstas permanecen en el medio de reacción antes de proceder a su separación. Concretamente y solo a modo de ejemplo, la figura 6 muestra la evolución del radio de las partículas de FeB ( $[FeCl_2] = 8 \cdot 10^{-5}M$ ,  $[NaBH_4] = 4 \cdot 10^{-4}M$ ) formadas en una microemulsión de agua/n-heptano/AOT, con  $W_o = [H_2O] / [AOT] = 25$ ,  $[AOT] = 0,07M$ , ilustrando el control de tamaño por tiempo de permanencia en la microemulsión.

De esta forma, controlando el tiempo de permanencia de las partículas en las microemulsiones se puede controlar el tamaño final de las partículas en el intervalo de tamaños: 40/50 nm hasta micrometros, manteniendo su carácter cuasi-monodisperso, como se muestra en el gráfico de la figura 7 adjunta en donde se ilustra la función de correlación  $g^2 = 1 + \exp(-D q^2 \tau)$  obtenida por espectroscopía de correlación de fotones en función del tipo, para las partículas al final del tiempo de permanencia obtenidas en condiciones experimentales reflejadas en la figura 6. El

ajuste de los datos a una única exponencial confirma la cuasi-monodispersidad de las partículas obtenidas. El tamaño de las partículas que se deduce del correspondiente ajuste es:  $r = k_B T / 6 \eta$   
 $D = 7 \text{ nm}$ .

en donde:

$k_B$  = cte. de Boltzmann;

$T$  = temperatura absoluta;

$\eta$  = viscosidad;

$D$  = coeficiente de difusión;

$\tau$  = tiempo de correlación;

$q$  = amplitud de difusión -  $(2 n / \lambda) \text{ sen } (\Theta / 2)$ ;

$\Theta$  = ángulo de dispersión de la luz láser;

$n$  = índice de refracción;

$\lambda$  = longitud de onda de la luz láser.

En resumen, el método propuesto según la presente invención consiste en la utilización de una microemulsión obtenida teniendo en cuenta los aspectos aludidos, en la que se realiza la precipitación y/o reducción de las sales metálicas correspondientes a las aleaciones u óxidos magnéticos que se desean obtener. Así, para la obtención de FeB se utiliza la reducción de sales de Fe(II) con  $\text{NaBH}_4$ ; para obtener partículas de magnetita se precipita una disolución de Fe(II) y Fe(III) en relación 1/2 mediante una disolución 2M en  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

La invención permite obtener partículas magnéticas ultrafinas de diferente naturaleza según se expone en los siguientes ejemplos. Para demostrar el funcionamiento del método de la presente invención se han elegido varios ejemplos de diferentes materiales que ilustran la forma de proceder a la hora de obtener un material determinado.

A fin de simplificar la exposición, los ejemplos aquí expuestos se han realizado utilizando las siguientes microemulsiones aunque, con las precauciones antes mencionadas, se podrían utilizar otras de características análogas:

*Microemulsión (ME) I* formada por: (porcentajes en volumen) disolución acuosa (25 %); n-decano (25 %) éter monoisononilfenílico del pentaetilenglicol (40 %) 1-butanol (10%).

*Microemulsión (ME) II* formada por: (porcentajes en peso) disolución acuosa (11,3 %); n-octano (59,4 %); bromuro de cetiltrimetilamonio + 1-butanol (1:0,73) (29,3 %).

Ejemplos de partículas magnéticas ultrafinas obtenidas por el procedimiento de la presente invención:

1) *Partículas de magnetita superparamagnéticas*

mediante el siguiente procedimiento:

Se mezcla una microemulsión tipo II que contiene una disolución acuosa 0,043M en  $\text{FeCl}_2$  y 0,086 M en  $\text{FeCl}_3$  con otra ME tipo II que contiene una disolución acuosa 2M en  $\text{NH}_4\text{OH}$ . De esta forma se obtienen partículas de magnetita de tamaño  $a = 10 \text{ nm}$  = tamaño de las microgotas de la microemulsión (control por microemulsión).

2) *Partículas de FeB mediante el siguiente procedimiento;*

Se mezcla una microemulsión tipo II que contiene una disolución acuosa 0,15M en  $\text{FeCl}_2$  con otra ME tipo II que contiene una disolución acuosa 0,3M en  $\text{NaBH}_4$ . De esta forma se obtienen partículas de FeB de tamaño  $a = 12 \text{ nm}$  = tamaño de las microgotas de las microemulsiones (control por microemulsión).

3) *Partículas de FeNi mediante el siguiente procedimiento:*

Se mezcla una microemulsión tipo I que contiene una disolución acuosa 0,23M en  $\text{FeCl}_2$  y 0,068M en  $\text{NiCl}_2$  con otra ME tipo I que contiene una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 30 % (vol.) El precipitado obtenido después de lavado y secado se somete a un tratamiento térmico:  $500^\circ\text{C}$  durante 5 horas en atmósfera de hidrógeno. De esta forma se obtienen partículas de composición  $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$  de tamaño  $a = 3 \text{ nm}$  = tamaño de las gotas de la microemulsión, (control por microemulsión).

4) *Partículas de FeCoB mediante el siguiente procedimiento:*

Se mezcla una microemulsión tipo II que contiene una disolución acuosa 0,18M en  $\text{FeCl}_2$  y 0,02M en  $\text{CoCl}_2$  con otra ME tipo II que contiene una disolución acuosa 0,32M en  $\text{NaBH}_4$ . De esta forma se obtienen partículas de composición  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_7\text{B}_{23}$  de tamaño  $a = 10 \text{ nm}$  = tamaño de las microgotas de la microemulsión (control por microemulsión).

Por último es necesario resaltar que de la misma forma que se indica en los ejemplos, se pueden obtener otras composiciones dentro de cada material sin mas que variar adecuadamente la relación de concentraciones utilizada en los reactivos de partida. Por su parte, también se pueden introducir mas elementos dentro de las aleaciones u óxidos mencionados incorporando previamente dichos elementos como sales en las microemulsiones de partida tal como se ha expuesto con el Co en el ejemplo 4 o con el Ni en el ejemplo 3.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de partículas magnéticas ultrafinas de diferentes tamaños, **caracterizado** porque comprende hacer reaccionar los compuestos a partir de los que se desean obtener las partículas, en el seno de microemulsiones formadas por un disolvente polar, un disolvente orgánico y un agente tensioactivo en diferentes condiciones termodinámicas, dependiendo la forma de las partículas de la relación disolvente polar/disolvente orgánico/agente tensioactivo elegida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para obtener partículas de magnetita, el agua de una de las microemulsiones reaccionantes se reemplaza por la cantidad correspondiente de una disolución acuosa que contiene  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en relación 1/2, y en la otra microemulsión reaccionante el agua se reemplaza por una disolución acuosa 2M en  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para obtener partículas de FeB, el agua de una de las microemulsiones reaccionante se reemplaza por la cantidad correspondiente de una disolución acuosa que contiene  $\text{Fe}^{2+}$ , y en la otra microemulsión reaccionante el agua se reemplaza por una disolución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  para obtener, según la relación de concentraciones  $\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$  utilizada, partículas de diferentes composiciones de FeB.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para obtener partículas de FeCoB, el agua de una de las microemulsiones reaccionante se reemplaza por la cantidad correspondiente de una disolución acuosa que contiene  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  y en la otra microemulsión reaccionante el agua se reemplaza por una disolución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  para obtener, según la relación de concentraciones  $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  y  $(\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{2+})/\text{NaBH}_4$  utilizada, partículas de diferentes composiciones de FeCoB.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para obtener partículas de FeNi, el agua de una de las microemulsiones reaccionante se reemplaza por la cantidad correspondiente de una disolución acuosa que contiene  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  y en la otra microemulsión reaccionante el agua se reemplaza por una disolución acuosa 2M en  $\text{NH}_4\text{OH}$  y el precipitado se reduce a continuación en hidrógeno a  $500^\circ\text{C}$ , para obtener, según la relación de concentraciones  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  utilizada, partículas de diferentes composiciones de FeNi.

6. Procedimiento según la reivindicación 1,

**caracterizado** porque para obtener otros óxidos de hierro ha de variarse la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  inicial incorporando si ha lugar, las sales de otros elementos en las microemulsiones de partida, sometiendo a continuación los productos obtenidos a tratamiento térmico en atmósferas reductoras u oxidantes según las formas clásicas de obtención en cada caso particular.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el disolvente polar se elige preferentemente del grupo consistente en agua, etilenglicol, formamida y glicerol.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el disolvente orgánico se elige preferentemente del grupo consistente en alcanos, ésteres de ácidos grasos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente tensioactivo se elige del grupo consistente en tensioactivos catiónicos, aniónicos y no iónicos.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para obtener partículas de forma esférica se elige la relación disolvente polar/disolvente orgánico/agente tensioactivo de forma que la estructura de la microemulsión sea de microgotas.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para obtener partículas de forma elongada se hacen fluir las microemulsiones (con estructura de microgotas) con los reactivos por un tubo durante la reacción.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para obtener partículas de forma planar se elige la relación disolvente polar/disolvente orgánico/agente tensioactivo de forma que la estructura de la microemulsión sea plana (cristales líquidos).

13. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para que el tamaño de las partículas de cualquiera de los materiales obtenidos mencionados sea similar al de las microgotas de la microemulsión, las partículas han de ser separadas inmediatamente de la disolución una vez obtenidas (control por microemulsión).

14. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para que el tamaño de las partículas de cualquiera de los materiales obtenidos mencionados sea mayor que al de las microgotas de la microemulsión, las partículas han de dejarse en el seno de la microemulsión una vez obtenidas, dependiendo el tamaño final de las mismas del tiempo que estas permanezcan en la microemulsión aunque siguen siendo monodispersas (control por tiempo de permanencia en la microemulsión).

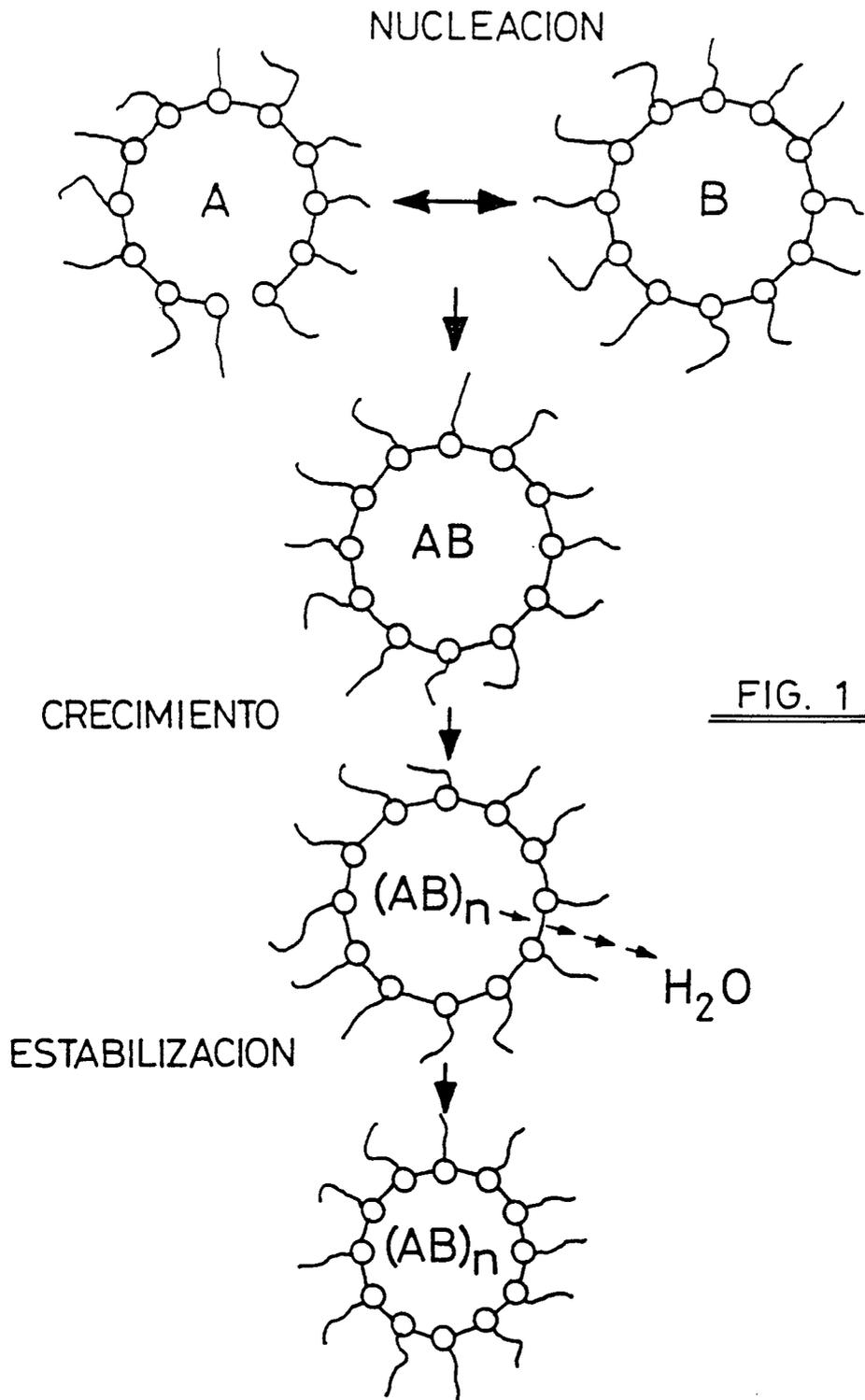


FIG. 2

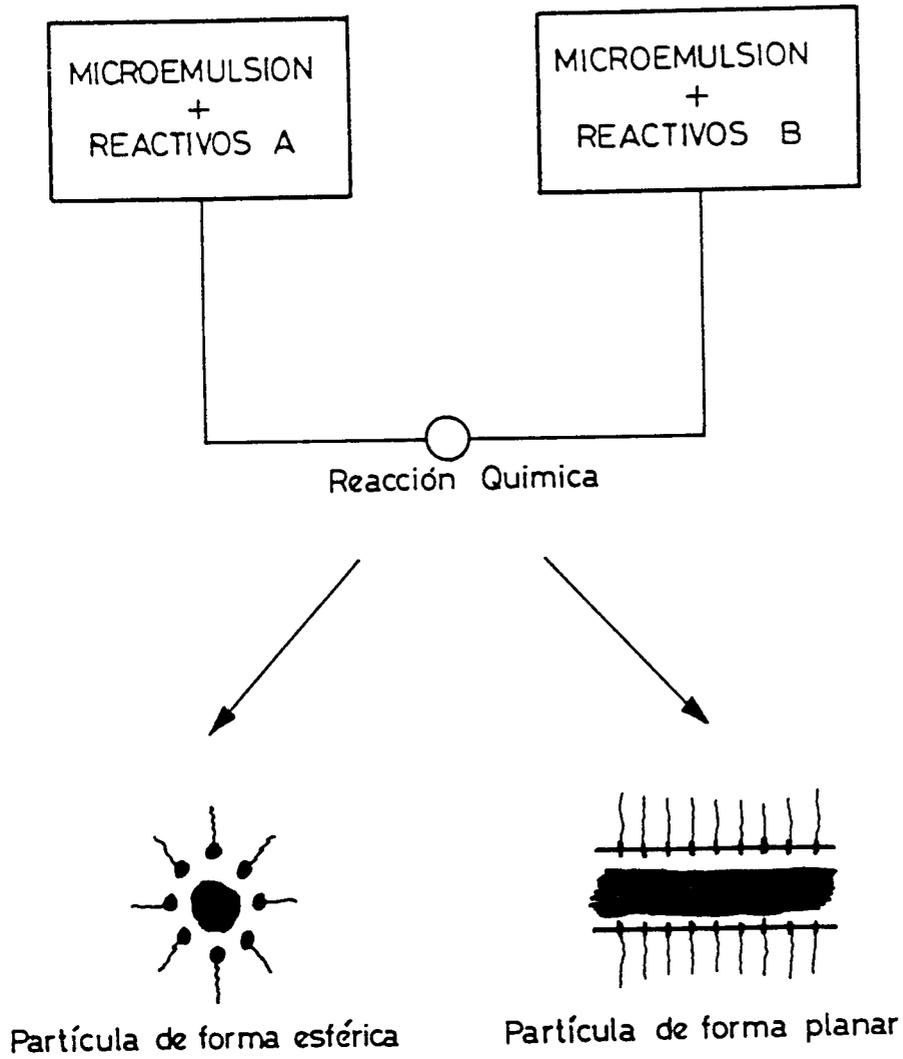
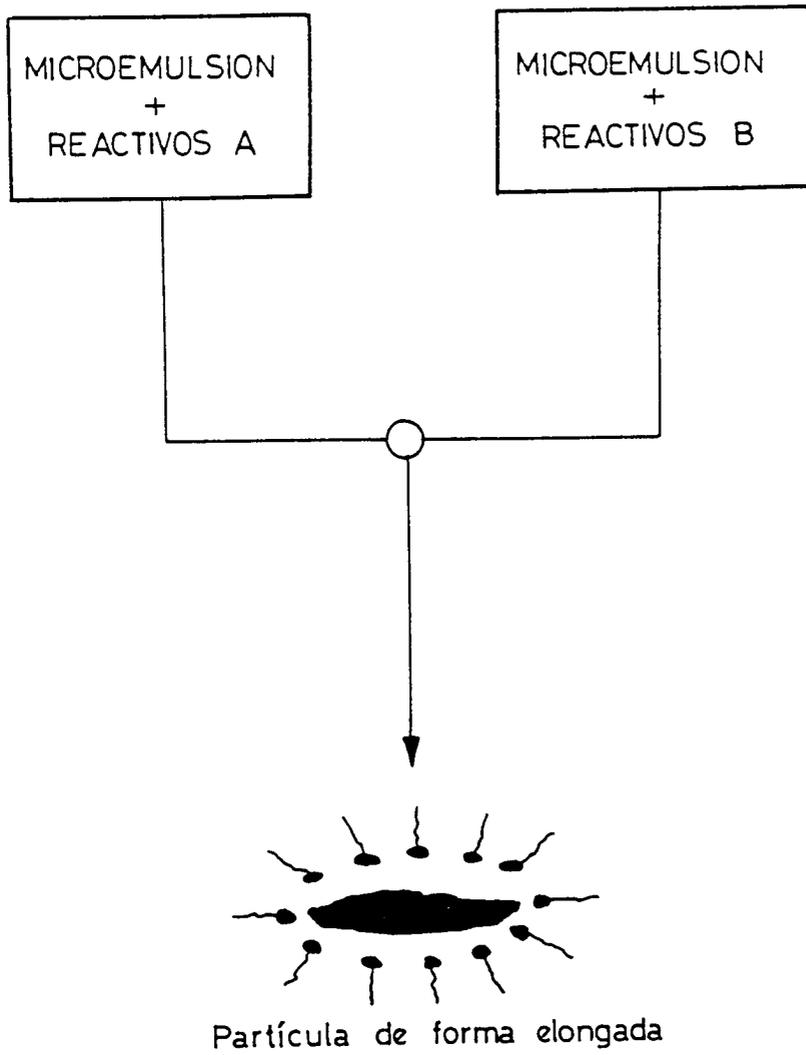


FIG. 3



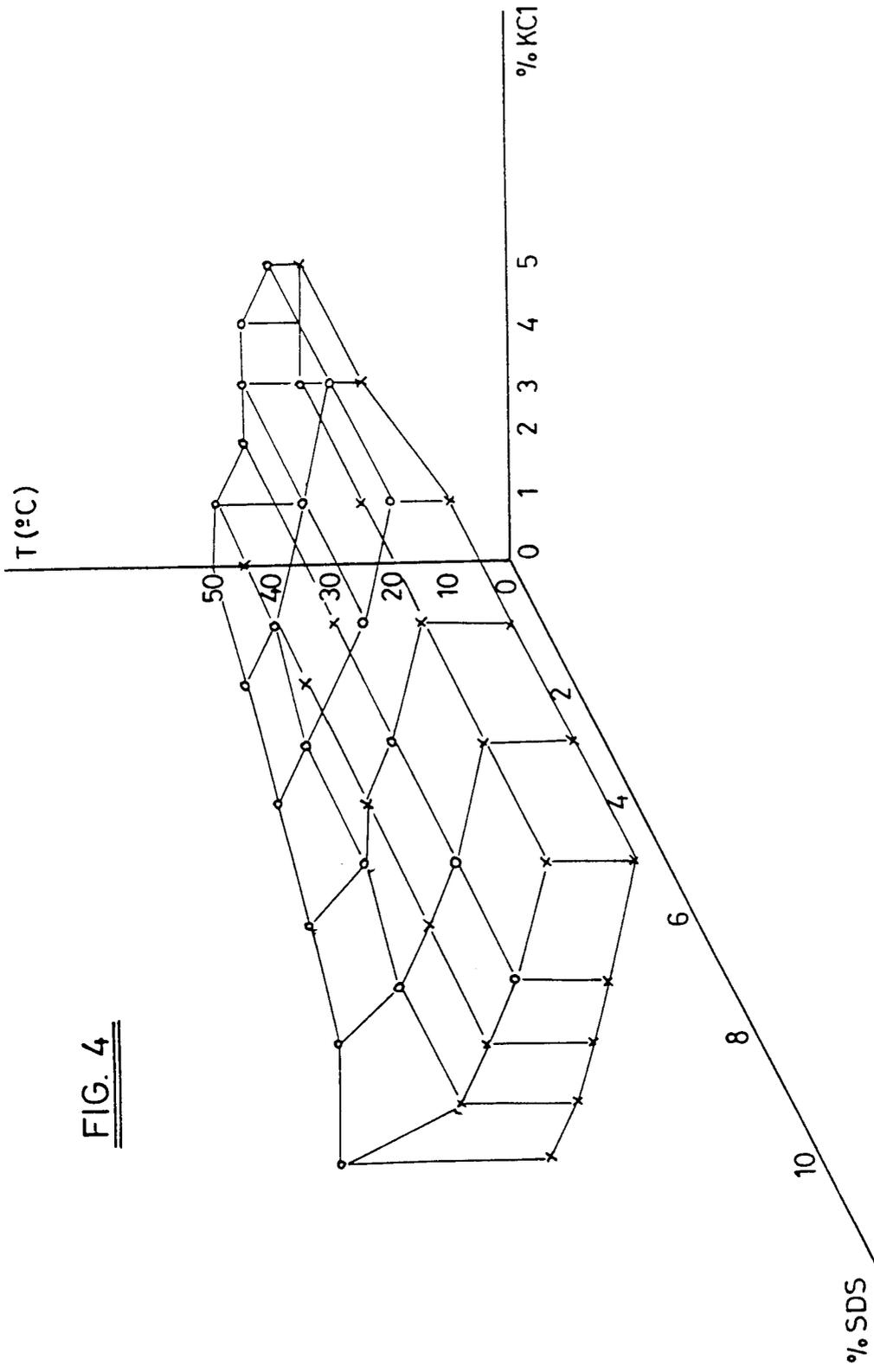


FIG. 5

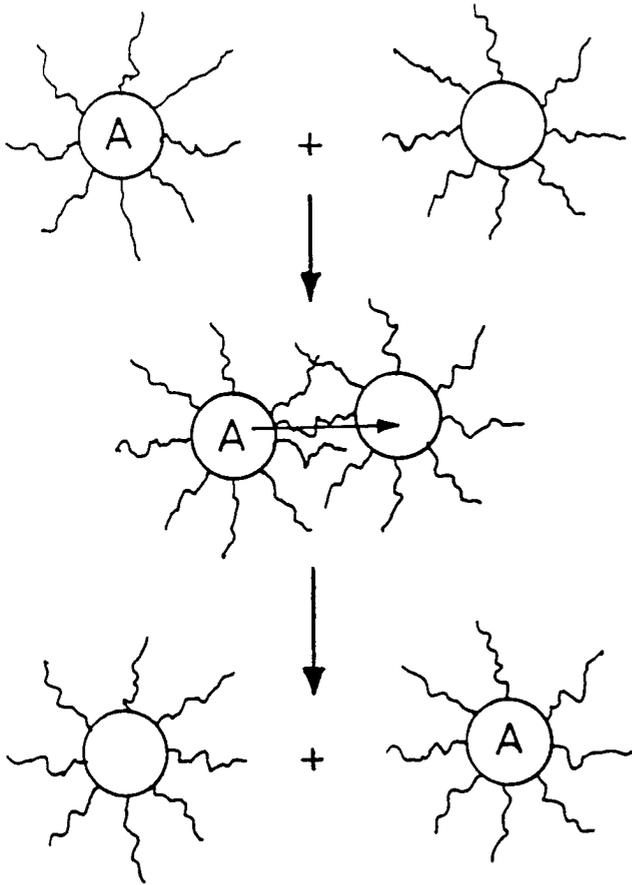


FIG. 6

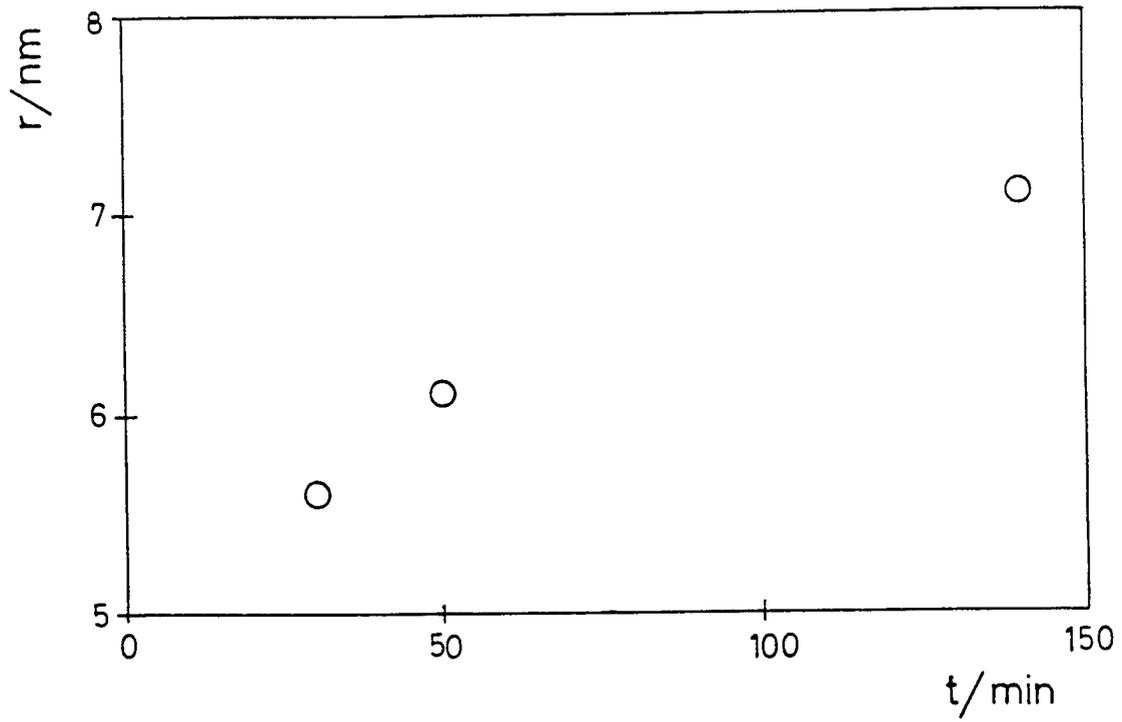
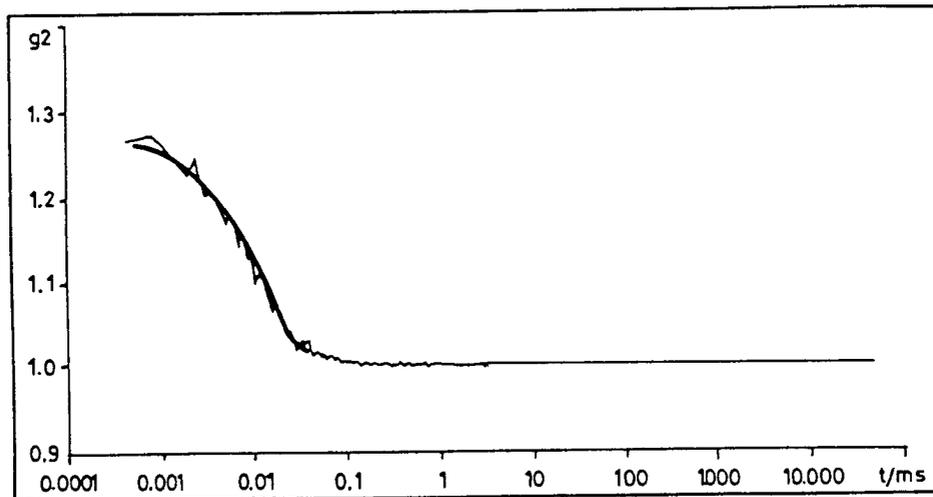


FIG. 7





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- ① ES 2 083 309  
② N.º solicitud: 9102248  
③ Fecha de presentación de la solicitud: **11.10.91**  
④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: B22F 9/24, B01F 3/08, H01F 1/01

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2009404 A (M.A. LOPEZ QUINTELA y col.) 16.09.89 * Columnas 1 y 2 *	1,7,8,9
A	US 3981844 A (IBM) 21.09.76 * Reivindicación 1 *	1,7,8,9
A	US 4394160 (SPERRY CORPORATION) 19.07.83	

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

10.01.96

Examinador

M.P. Corral Martínez

Página

1/1