



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 351**

21 Número de solicitud: 201031195

51 Int. Cl.:

B22F 9/24 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **30.07.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2011**

Fecha de la concesión: **23.01.2012**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
01.12.2011

45 Fecha de anuncio de la concesión: **02.02.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
02.02.2012

73 Titular/es:

**Universidade de Santiago de Compostela
Edificio EMPRENDIA - Campus Sur
15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES**

72 Inventor/es: **Arce Arce, Alberto;**

**Rodríguez Cabo, Borja;
Soto Campos, Ana María y
Rodil Rodríguez, Eva**

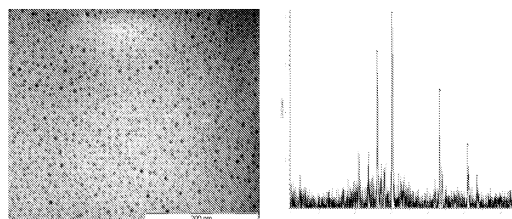
74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de nanopartículas en líquidos iónicos.**

57 Resumen:

Procedimiento para la preparación de nanopartículas en líquidos iónicos. La presente invención proporciona un procedimiento sencillo, rápido y eficaz para preparar dispersiones de nanopartículas (nanofluidos) en el seno de un líquido iónico.

Figura 4



ES 2 350 351 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de nanopartículas en líquidos iónicos.

5 **Sector de la técnica**

La presente invención pertenece al campo de la nanotecnología y se refiere a un procedimiento general para la obtención de nanopartículas de óxidos, sulfuras o seleniuros metálicos, o de metales en líquidos iónicos. Más concretamente el proceso se lleva a cabo por un nuevo método de fragmentación y posterior dispersión en el seno de un líquido iónico.

Antecedentes

Un grupo de nanopartículas de interés en la industria son las nanopartículas de calcógenos, principalmente metálicos como CdSe, CdS, CuS o MnS, debido a sus efectos de confinamiento cuántico y sus características de fotoemisión dependientes del tamaño de partícula. Estos nanosemiconductores se aplican a distintas áreas tecnológicas, incluyendo marcación y diagnóstico en biología y medicina, diodos emisores, dispositivos electroluminiscentes y fotovoltaicos, láseres, transistores, etc.

Otro grupo de nanopartículas con creciente interés son los óxidos metálicos como CdO, ZnO o Y₂O₃, que juegan un importantísimo papel en muchos campos como la catálisis, almacenamiento de energía, fabricación de materiales electrocerámicos y optoelectrónicos, etc.

La preparación de las nanopartículas mencionadas en fase líquida implican una o más reacciones químicas en un medio acuoso o no acuoso. Al medio de reacción se añaden habitualmente catalizadores o estabilizadores. En otros casos, para favorecer la reacción se emplean ultrasonidos, radiación ultravioleta, elevadas temperaturas y/o presión.

Así, por ejemplo, en *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, pág. 11100-11105, se describe un procedimiento para preparar nanopartículas de sulfuras metálicos (PbS, ZnS, CdS y MnS) mediante reacción del cloruro del metal con azufre elemental a elevadas temperaturas (200°C-320°C) y en presencia de disolventes.

Por otro lado, son conocidas transformaciones químicas mediante las que se sintetizan nanopartículas empleando líquidos iónicos como medio. Los líquidos iónicos son sales con bajos puntos de fusión, resultado de la deslocalización de carga en al menos uno de sus iones constitutivos, derivada de factores como su asimetría o su tamaño. Debido a esto presentan fuerzas atractivas catión-anión más débiles que las que se dan en sales iónicas convencionales, lo que provoca que sean líquidos en un amplio intervalo de temperaturas, incluyendo a temperatura ambiente en un gran número de casos. Los líquidos iónicos presentan ventajosas propiedades como su bajo punto de fusión, extremadamente baja volatilidad, estabilidad térmica y química, baja inflamabilidad, alta conductividad térmica e iónica, gran capacidad calorífica, etc. Por todo ello se están convirtiendo en materiales con un gran rango de aplicaciones, entre ellas el ser candidatos ideales para llevar a cabo la formación de nanopartículas.

En An, *et al.* (*Materials Science and Engineering C*, 2009, 29, pág. 1984-1989) se preparan nanopartículas de Ag y de Ag/recubiertas con poliestireno mediante la reacción de nitrato de plata con citrato sódico en tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio BMIM BF₄, en presencia de otros disolventes y con la necesidad de ajustar el pH del medio.

En la patente WO2009/024312A2 se describe un método de síntesis de nanopartículas metálicas, que consiste en una reacción de reducción concretamente con hidrógeno, en condiciones de autoclave siendo el medio de reacción un líquido iónico. Así, este procedimiento está limitado a la fabricación de metales en estado de oxidación cero, no es posible preparar nanopartículas de óxidos metálicos o sulfuras metálicos, y además, el procedimiento emplea disolventes orgánicos y son necesarias altas presiones.

En la patente US 7,547,347 B2 se describe un método que permite obtener una gran variedad de nanopartículas, no se limita a metales en estado de oxidación cero, sino que permite preparar óxidos, seleniuros, etc. La preparación de estas nanopartículas se lleva a cabo en el seno de un líquido iónico mediante la descomposición de un precursor o la formación de un complejo. Sin embargo, es imprescindible el empleo de un agente estabilizante ("capping agent") y son necesarias altas temperaturas, superiores a 200°C, para aislar las nanopartículas formadas del líquido iónico.

Otros procedimientos para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas se basan en la precipitación de nanopartículas en un medio coloidal. En estos procedimientos es necesario preparar previamente microemulsiones donde se encuentran los precursores de las nanopartículas. Entonces se ponen en contacto las microemulsiones, los precursores reaccionan y las nanopartículas precipitan en el medio. Una limitación es que también se requieren disolventes orgánicos. Así por ejemplo se prepararon óxidos o sulfuras metálicos mediante procedimientos micelares (*Nanotechnology*, 2005, 16, 1960; *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, 266-271), para lo que es necesario el empleo de surfactantes, co-surfactantes y disolventes, etc.

Además de la preparación de nanopartículas aisladas también es de interés la preparación de nanofluidos, es decir, dispersiones de nanopartículas en el seno de fluidos. Las dispersiones de nanopartículas en un fluido se ven caracterizadas no sólo por las propiedades del fluido, sino por las que el sólido disperso confieren a la mezcla. La idea de

potenciar las propiedades térmicas, magnéticas o eléctricas de un fluido añadiéndole nanopartículas abre para estos nanofluidos un gran campo de aplicaciones, como la fabricación de pantallas líquidas, catálisis, fluidos térmicos (tanto para refrigerar como para calentar), para la fabricación de sistemas avanzados de amortiguación o incluso de chalecos antibalas.

5

La preparación de estos nanofluidos se basa en dispersar la nanopartícula, comprada o sintetizada previamente, en el seno del líquido iónico. En C. A. Nieto de Castro, *et al.* (J. Chem. Eng. Data (2010), 55, pag. 653-661) se describe la preparación de nanofluidos (nanopartículas dispersas en un fluido) en líquidos iónicos. Se dispersan nanotubos de carbono en líquidos iónicos de imidazolio y pirrolidinio. Es decir, se lleva a cabo una simple dispersión de un material ya nanoparticulado, suministrado comercialmente o sintetizado previamente y aislado, en un líquido iónico; no se forman esas nanopartículas en su seno.

10

Hay estudios que nos indican que el nanofluido resultante es mucho más estable si se sintetizan las nanopartículas en el propio fluido que si simplemente se dispersan en él. Este efecto estabilizador se conseguirá cuando las nanopartículas se preparan en el propio seno del líquido iónico. Además de la estabilidad hay otras ventajas adicionales al preparar las nanopartículas en el seno del líquido iónico como controlar el tamaño y minimizar los problemas de aglomeración (*Current Nanoscience* (2009), 5, 103-112).

15

Descripción de la invención

20

La presente invención proporciona un procedimiento sencillo, rápido y eficaz para preparar dispersiones de nanopartículas (nanofluidos). El procedimiento de la invención se basa en la fragmentación/dispersión del sólido precursor en el seno de un líquido iónico.

25

Una ventaja del procedimiento de la invención es que permite preparar dispersiones de nanopartículas en líquidos iónicos sin componentes adicionales ni subproductos de reacción. Se trata de dispersiones puras ya que no proceden de una reacción química con la consiguiente obtención de subproductos no deseados, ni es necesario el empleo de agentes estabilizantes para dispersar las nanopartículas en el líquido iónico, ni tampoco de disolventes adicionales.

30

Una de las mayores aportaciones del procedimiento de la presente invención, como ya se comentó anteriormente, reside en la posibilidad de preparar nanomateriales por fragmentación/dispersión sin emplear disolventes orgánicos volátiles, ni otros componentes adicionales como estabilizantes, surfactantes, etc.

35

El procedimiento de la presente invención es un gran avance para el desarrollo industrial de las dispersiones de nanopartículas por su simplicidad, en comparación con otros procedimientos en los que es inevitable el uso de otros componentes adicionales. Así, por ejemplo, en los procesos de reacción o descomposición del precursor para formar nanopartículas, es imprescindible un agente estabilizante dado el mecanismo propuesto para el proceso como se indica en US 7,547,347 B2 (columna 7). Este prejuicio del estado de la técnica es superado por la presente invención.

40

Una ventaja adicional es que al formar las nanopartículas en el seno del líquido iónico, éstas son más estables que las preparadas mediante simple dispersión a partir del material nanoparticulado aislado. Esto es debido a que los líquidos iónicos actúan como agentes estabilizadores de las nanopartículas formadas, ya que sus propiedades estructurales permiten conformar una especie de matriz en la que las nanopartículas quedan retenidas de un modo estable (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, (43), 4988-4992). Otra ventaja adicional reside en la posibilidad de preparar dichas nanopartículas sin emplear disolventes orgánicos volátiles. Una ventaja adicional es que los líquidos iónicos, debido a su prácticamente nula presión de vapor, no son volátiles, lo que evita problemas de contaminación ambiental.

45

La presente invención proporciona una etapa posterior para aislar las nanopartículas, con la ventaja adicional de que es posible reutilizar el líquido iónico, lo que constituye un proceso más económico y más respetuoso con el medio ambiente.

50

Por estos motivos, la invención proporciona un procedimiento adecuado para la preparación de dispersiones de nanopartículas a escala industrial.

55

Así, en un aspecto la invención se dirige a un procedimiento de preparación de una dispersión de nanopartículas en líquidos iónicos que comprende

60

- a) poner en contacto un sólido precursor con un líquido iónico,
- b) agitar la mezcla entre 50°C y 150°C,
- c) centrifugar y decantar.

65

Dicho procedimiento se caracteriza por la ausencia de un agente estabilizante, la ausencia de un disolvente volátil y la ausencia de surfactantes o co-surfactantes.

En un aspecto particular, el procedimiento comprende además una etapa adicional d), posterior a la etapa c), que comprende la precipitación de las nanopartículas, para obtener las nanopartículas aisladas.

ES 2 350 351 B2

En un aspecto más particular, la etapa de precipitación d), comprende

- i) adición de un agente de recubrimiento,
- ii) adición de un disolvente,
- iii) centrifugación y decantación.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

En un aspecto más particular, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una dispersión de nanopartículas en líquidos iónicos que consiste en

- a) poner en contacto un sólido precursor con un líquido iónico,
- b) agitar la mezcla entre 50°C y 150°C,
- c) centrifugar y decantar.

Descripción de las figuras

Figura 1. Dispersiones de nanopartículas en líquidos iónicos. De izquierda a derecha, las dispersiones que se muestran son:

- Nanopartículas de hematita (Fe_2O_3) en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio ($\text{P}_{6,6,6,14}\text{Cl}$), con el característico color rojo del sólido.

- Dispersión marrón de nanopartículas de CdO en $\text{P}_{6,6,6,14}\text{Cl}$.

- Dispersión amarillo-blanquecina de nanopartículas de ZnS en $\text{P}_{6,6,6,14}\text{Cl}$.

- Nanopartículas de CdS en $\text{P}_{6,6,6,14}\text{Cl}$, dispersión coloreada de amarillo.

- Nanopartículas de PbS en bis(trifluorometilsulfonil)imida ($\text{P}_{6,6,6,14}\text{NTf}_2$) con el típico color negruzco del sólido.

- Dispersión de nanopartículas de MnS en $\text{P}_{6,6,6,14}\text{NTf}_2$, color verdosa.

- Dispersión blanca de nanopartículas de TiO_2 en $\text{P}_{6,6,6,14}\text{Cl}$.

Figura 2. Nanopartículas precipitadas de CdS (izquierda) y su correspondiente difractograma de rayos X (derecha). Se muestra una micrografía realizada en el microscopio electrónico de transmisión con la medida de alguna de las nanopartículas y el difractograma de rayos X que muestra una estructura hexagonal.

Figura 3. Micrografías de las nanopartículas de ZnS (arriba) y difractograma de rayos X de las mismas (abajo). Las micrografías realizadas en el microscopio electrónico de transmisión muestran nanopartículas precipitadas en distintas regiones y con distintos grados de magnificación. La estructura obtenida es cúbica centrada en las caras.

Figura 4. Micrografía de las nanopartículas de PbS (izquierda) realizada en el TEM y difractograma de rayos X (derecha).

Figura 5. Nanopartículas precipitadas de MnS (arriba) y su difractograma de rayos X (abajo). Las micrografías se han realizado a distintos grados de magnificación en un microscopio electrónico de transmisión. La difracción de rayos X confirma la estructura cúbica del sulfuro de manganeso.

Figura 6. Nanopartículas de CdO (arriba) y difractograma de rayos X (abajo). Las micrografías se han realizado en distintas regiones de la muestra a distinta magnificación en un microscopio electrónico de transmisión. El difractograma corrobora la estructura cúbica del óxido de cadmio.

Figura 7. Micrografía de las nanopartículas preparadas de TiO_2 (izquierda) y su espectro Raman (derecha). Las micrografías se realizaron en el microscopio electrónico de transmisión. La espectroscopia Raman corrobora la composición de las nanopartículas.

Figura 8. Micrografías de las nanopartículas de Fe_2O_3 en $\text{P}_{6,6,6,14}\text{Cl}$ (arriba) y difractograma de rayos X (abajo). Las micrografías se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión.

Figura 9. Micrografías de las nanopartículas de TiO_2 fabricadas en bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3,5-dimetilpiridinio realizadas en un microscopio electrónico de transmisión.

Descripción detallada de la invención

Las dispersiones de nanopartículas preparadas en la presente invención se caracterizan por ser dispersiones estables, con nanopartículas de forma esférica, no aglomeradas y con un tamaño promedio entre 1 y 100 nm, más preferiblemente entre 1 y 30 nm, aún más preferiblemente entre 3 y 10 nm.

En una realización particular, las nanopartículas de interés para la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en metales, óxidos metálicos, sulfuras metálicas y seleniuros metálicos. En una realización más particular se selecciona entre óxidos, sulfuras o seleniuros metálicos. En una realización particular, los componentes metálicos se seleccionan de los metales de transición. En una realización más particular, los metales se seleccionan del grupo que consiste en cadmio, zinc, plomo, manganeso, titanio y hierro. En una realización preferida los óxidos o sulfuras metálicos se seleccionan del grupo que consiste en sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, sulfuro de plomo, sulfuro de manganeso, óxido de cadmio, óxido de titanio y óxido de hierro (III).

En la presente invención se entiende por “sólido precursor” un material en estado sólido con un tamaño medio de partícula superior a 999 nm. Este sólido precursor puede presentar distintos estados de agregación, por ejemplo, en polvo, en escamas, en cilindros, en hilos, etc. En una realización particular, el sólido precursor se selecciona entre el grupo que consiste en metales, óxidos metálicos, sulfuras metálicas y seleniuros metálicos. En una realización más particular se selecciona entre óxidos, sulfuras o seleniuros metálicos. En una realización particular, los componentes metálicos se seleccionan de los metales de transición. En una realización más particular, los metales se seleccionan del grupo que consiste en cadmio, zinc, plomo, manganeso, titanio y hierro. En una realización preferida los óxidos o sulfuras metálicas se seleccionan del grupo que consiste en sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, sulfuro de plomo, sulfuro de manganeso, óxido de cadmio, óxido de titanio y óxido de hierro (III).

En la presente invención se entiende por “dispersión de nanopartículas” un fluido en cuya masa están contenidas uniformemente nanopartículas en suspensión. Esto se debe a las propiedades estructurales de los líquidos iónicos que conforman una matriz en la que las nanopartículas quedan retenidas de un modo estable.

En la presente invención se entiende por “líquido iónico” un fluido constituido por un catión y un anión caracterizado por tener un punto de fusión igual o inferior a 150°C, más preferiblemente igual o inferior a 100°C; más preferiblemente entre 25°C y 50°C; aún más preferidos son aquellos con punto de fusión de 25°C, conocidos comúnmente como “líquidos iónicos a temperatura ambiente”. El catión consiste en un átomo de N, P o S cationizado unido a cadenas alquílicas o formando parte de un anillo aromático; por ejemplo, tetraalquilamonio, tetraalquilsulfonio, tetraalquilsulfonio, guanidinio, un catión aromático heterocíclico, etc. Las cadenas alquílicas unidas al N, P o S pueden ser iguales o diferentes entre sí. El anión se selecciona entre un halogenuro o una especie poliatómica con delocalización de carga, por ejemplo cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, alquilsulfato, sulfonato, alquilsulfonato, nitrato, tiocianato, fosfato, alquilsulfato, dialquilsulfato, fosfonato, alquilsulfonato, dialquilsulfonato, carboxilato, carbonato, hexafluorofosfato, hexafluoroarseniato, hexafluoroantimonio, tetrafluoroborato, trifluoroacetato, trifluoroalquilsulfonato, p-toluensulfonato, bis(trifluoroalquilsulfonil)-imida, etc.

En la presente invención el término “catión aromático heterocíclico” se refiere a un anillo aromático de 3 a 15 miembros y entre 1 a 3 átomos de nitrógeno, preferiblemente un anillo de 4 a 8 miembros formado por uno o más átomos de nitrógeno, y más preferiblemente un anillo de 5 a 6 miembros con uno o más átomos de nitrógeno, donde el átomo de nitrógeno está cuaternizado unido a una cadena alquílica. El anillo aromático puede estar sustituido o no sustituido por uno o varios alquilo. Para los propósitos de esta invención, pueden ser sistemas monocíclicos, bicíclicos o tricíclicos, que pueden incluir anillos fusionados; por ejemplo piridinio, pirimidinio, imidazolio, oxazolio, 1,2,3-triazolio, pirrolidinio, piperidinio, quinolinio, isoquinolinio, tiazolio, etc.

En la presente invención el término “alquilo” se refiere a una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, cíclica o acíclica formada por átomos de carbono e hidrógeno, sin insaturaciones, de 1 a 24, preferiblemente de 1 a 18, más preferiblemente de 1 a 14 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo consistente en un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo alcoxi, un grupo ciano, un grupo nitrilo, un grupo tioalcoxi o CF₃; por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, n-pentilo, ciclopropilo, n-hexilo, n-tetradecilo, etc.

En una realización particular, los líquidos iónicos de la presente invención se seleccionan entre aquellos en los que al menos una cadena alquílica unida al N o P tiene de 6 a 14 átomos de carbono.

Estos líquidos iónicos con una cadena alquílica de 6 a 14 átomos de carbono son de especial interés para la invención debido a que estas cadenas largas presentan numerosos puntos de contacto con el sólido, facilitando su dispersión.

El porcentaje de nanopartículas que se puede dispersar sobre un fluido tiene un límite que dependerá de la naturaleza de ambos materiales, de las condiciones de operación (agitación y temperatura) de las características de su morfología y de sus tamaños.

ES 2 350 351 B2

En una realización particular, el líquido iónico se selecciona del grupo formado por cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil-(tetradecil)fosfonio y bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3,5-dimetilpiridinio.

5 En una realización particular, en la etapa b) la mezcla se agita entre 50°C y 150°C. Más preferiblemente entre 115 y 130°C, aún más preferiblemente a 120°C.

En una realización particular, en la etapa b) la mezcla se agita entre 2 y 6 horas.

10 Preferiblemente, se agita entre 3 y 5 horas.

La invención tiene la ventaja adicional de emplear un rango de temperaturas muy inferior a los comúnmente empleados en bibliografía que consisten en una transformación química o degradación del precursor. Este rango de temperaturas facilita el escalado del proceso y abarata considerablemente su coste a nivel industrial.

15 En otra realización particular, en la etapa b) la mezcla se agita entre 700 y 1300 rpm.

En una realización particular, en la etapa c) la mezcla se centrifuga entre 3500 y 4500 rpm. En una realización más preferida, la centrifugación de la etapa c) se realiza entre 10 y 20 minutos. En la etapa c) el sólido precursor añadido en la etapa a) en exceso y que continúa como tal, se separa de la dispersión mediante decantación.

20 Por el término “agente de recubrimiento” se entiende un compuesto cuya finalidad es proteger la superficie de materiales, en particular nanopartículas, evita la aglomeración, la degradación y preserva las propiedades del material. En una realización particular el agentes de recubrimiento se selecciona del grupo constituido por compuestos con un grupo tiol, un grupo amina, fosfina, o óxido de fosfina. En una realización más particular, el agente de recubrimiento se selecciona entre compuestos con un grupo tiol.

Preferiblemente, el agente de recubrimiento es tiofenol o tiodecanotiol.

30 En una realización particular el disolvente añadido en la etapa ii) se selecciona entre un alcohol alquílico o una cetona dialquílica. En una realización preferida, el disolvente es metanol, etanol, isopropanol, acetona o isobutilmetil-cetona. Preferiblemente, etanol o acetona.

35 En una realización particular, en la etapa iii) la mezcla se centrifuga entre 4000 y 5000 rpm. En otra realización particular, la etapa iii) tiene lugar entre 10 y 20 minutos.

En la etapa iii) se separan las nanopartículas mediante decantación.

40 En una realización particular, opcionalmente se repiten los pasos ii) e iii).

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y en ningún modo debe de entenderse como una limitación de la misma.

45 Ejemplos

Caracterización de las nanopartículas

50 Los espectros UV-visible se obtuvieron con un espectrofotómetro 8453 de Agilent de haz sencillo, con un rango de longitudes de onda (λ) de 190 a 1100 nm y una precisión menor de ± 0.5 nm. Para las muestras se usaron cubetas de cuarzo de 1.5 mL de volumen de Agilent Technologies. Para el estudio de la absorción UV-visible se preparan diluciones en tolueno de las nanopartículas dispersadas. La muestra se introduce en cubetas de cuarzo de 1.5 ml y se realiza un barrido de longitudes de onda desde 200 a 800 nm para localizar el pico de absorción para cada tipo de nanopartículas.

55 Las pruebas de luminiscencia se llevaron a cabo en un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon (modelo FluoroMax-3), usando el mismo tipo de cubetas que en UV-visible. Las pruebas de fluorescencia se realizaron del mismo modo que la absorción UV-visible, haciendo pruebas a distintas longitudes de onda (λ) de excitación.

60 La obtención de histogramas de distribución de tamaños y curvas de potencial Zeta (ζ) para el estudio de la estabilidad se llevó a cabo con un analizador ZetaSizer Nano ZS de la casa Malvern, modelo ZEN3600 con láser a 633 nm. Para las medidas de tamaño se emplea una cubeta de vidrio de Malvern, modelo PCS1115, y para estudios de potencial zeta se usa además un dispositivo “Dip Cell”, también de Malvern, modelo ZEN1002. Para ello se preparan diluciones en tolueno de la dispersión de nanopartículas y se introducen en una celda “Dip cell”.

65 Los estudios de ICP-MS fueron llevados a cabo en un espectrómetro de masas VARIAN 820-MS de tipo cuadrupolar con un detector DDEM. Para ello se preparan diluciones en agua y etanol de la dispersión de nanopartículas.

ES 2 350 351 B2

La espectroscopia Raman se realizó en un espectrómetro confocal RENISHAW Raman Invia Reflex con láser de Argón a 514 nm. Para ello se preparan diluciones en tolueno o etanol de la dispersión de nanopartículas.

5 El microscopio electrónico de transmisión (TEM) empleado fue un PHILIPS CM-12, con voltajes de aceleración de 20 a 120 kV y que permite observaciones de hasta 730000x.

Tiene una resolución de 0.2 nm entre líneas y 0.3 nm entre puntos. Las fotografías se realizaron con una cámara MEGA VIEW-II DOCU. El programa empleado para el tratamiento de las fotografías fue Analysis de Soft Imaging System. La observación de las nanopartículas precipitadas se hizo por medio de rejillas de cobre cubiertas de Form-
10 var/carbono.

La caracterización de las nanopartículas precipitadas por difracción de rayos X se realizó en un difractómetro de polvo Siemens con ánodo de cobre.

15 El color de la dispersión de nanopartículas es típico dependiendo de su naturaleza, como se describe para cada uno de los ejemplo.

Ejemplo 1

20 *Preparación de una dispersión de nanopartículas en un líquido iónico*

Procedimiento general. Se ponen en contacto aproximadamente 0,05 g del correspondiente óxido o sulfuro metálico con aproximadamente 5 g de líquido iónico y se agita la mezcla entre 700 y 1300 rpm a una temperatura entre 70 y 150°C, durante aproximadamente entre 2 y 6 horas. La mezcla se deja enfriar hasta 25°C y entonces la mezcla se centrifuga a 3500 rpm entre 10 y 20 minutos y se decanta. Las nanopartículas dispersadas en el seno del líquido iónico (Figura 1) se caracterizan por los procedimientos descritos anteriormente.

30 Ejemplo 1.1

Según el procedimiento general del ejemplo 1 se preparó una dispersión amarillenta de nanopartículas de sulfuro de cadmio, color propio de las nanopartículas formadas [P. J. G. Coutinho *et al.*, Annals of the New York Academy of Sciences, 1130, 2008, 242-246], en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio a partir de 0,05 g de sulfuro de cadmio y 5 g de cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio mediante agitación (1200 rpm) a 120°C durante 4 horas. Como se muestra en la Tabla 1 el pico de absorción de la dispersión diluida en tolueno obtenido por espectroscopia de absorción UV-visible aparece a una longitud de onda de 430 nm. No se observa ningún pico a 515 nm característico del sulfuro de cadmio de tamaño natural [S. P. Nair *et al.*, Journal of Materials Chemistry, 12, pág. 2722-2725, 2003]. Su espectro de fluorescencia presenta un pico de emisión a 450 nm (Tabla 1), indicando la fluorescencia de las nanopartículas. El valor del potencial zeta, que se presenta en la Tabla 1 y que fue medido en el ZetaSizer fue de -33,7 mV, indicando que la dispersión es estable.

Como se presenta en la tabla 2 el tamaño medio de las nanopartículas es 6,1 nm con un tamaño mínimo de 4 nm y un tamaño máximo de 10 nm, la distribución de tamaño de las nanopartículas es $6,1 \pm 1,3$ nm (\pm desviación estándar) determinado por dispersión dinámica de la luz (ZetaSizer Nano ZS).

Ejemplo 1.2

50 Según el procedimiento general del ejemplo 1 se preparó una dispersión blanquecino-amarillenta de nanopartículas de sulfuro de zinc (ZnS) en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio, color característico de las nanopartículas preparadas [M. Dhanam *et al.*, Chalcogenide Letters, 6, 12, 2009, 713-722], a partir de 0,05 g de sulfuro de zinc y 5 g de cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio mediante agitación (1200 rpm) a 120°C durante 4 horas. Una dilución en tolueno de la dispersión preparada de nanopartículas de ZnS en el líquido iónico se analizó por espectroscopia de absorción UV-visible, obteniéndose un pico máximo de absorción a 310 nm (Tabla 1), propio del tamaño nanométrico [J. H. Yu *et al.*, Journal of the American Chemical Society, 127, pág. 5662-5670, 2005]. Se confirmó la fluorescencia de las nanopartículas realizando pruebas de emisión fluorescente, presentando el espectro de fluorescencia un pico máximo reemisión a 450 nm, como se observa en la Tabla 1, donde también se indica el valor del potencial zeta, que fue de -33,5 mV que nos indica que la dispersión es estable.

60 En la Tabla 2 se muestra el tamaño medio de las nanopartículas, que resultó ser de 6,5 nm con un tamaño mínimo de 5 nm y un tamaño máximo de 8 nm, la distribución de tamaño de las nanopartículas es $6,5 \pm 0,9$ nm (\pm desviación estándar) determinado por dispersión dinámica de la luz.

65

ES 2 350 351 B2

Ejemplo 1.3

Según el procedimiento general del ejemplo 1 se preparó una dispersión de color negrozco de nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS) en bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio, color característico de las nanopartículas preparadas [M. S. Dhlamini *et al.*, South African Journal of Science, 104, 2008, 398-400], a partir de 0,05 g de sulfuro de plomo y 5 g de bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio mediante agitación (1200 rpm) a 120°C durante 4 horas. La Tabla 1 muestra el pico de absorción de la dispersión diluida en tolueno obtenido por espectroscopia de absorción UV-visible, con un máximo de absorción a una longitud de onda de 285 nm, propio del sulfuro de plomo en escala nanométrica [M. Behboudnia *et al.*, Bulletin of the Korean Chemical Society, 29, 1, pág. 53-56, 2008]. Su espectro de fluorescencia presenta un pico de emisión a 415 nm (Tabla 1), indicando la fluorescencia de las nanopartículas. El valor del potencial zeta, que se presenta en la Tabla 1 y que fue medido en el ZetaSizer fue de 36,4 mV indicando que la dispersión es estable.

Como se presenta en la Tabla 2 el tamaño medio de las nanopartículas es 8,9 nm con un tamaño mínimo de 6 nm y un tamaño máximo de 15 nm, la distribución de tamaño de las nanopartículas es $8,9 \pm 1,9$ nm (\pm desviación estándar) determinado por dispersión dinámica de la luz.

Ejemplo 1.4

Según el procedimiento general del ejemplo 1 se preparó una dispersión verdosa de nanopartículas de sulfuro de manganeso en bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio, color propio de las nanopartículas fabricadas [A. Puglisi *et al.*, Chemistry of Materials, 22, 9, 2010, 2804-2813], a partir de 0,05 g de sulfuro de manganeso y 5 g de bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio mediante agitación (1200 rpm) a 120°C durante 4 horas. Como se muestra en la Tabla 1 el pico de absorción de la dispersión diluida en tolueno obtenido por espectroscopia de absorción UV-visible aparece a una longitud de onda de 283 nm. No se observa ningún pico a 388 nm característico del sulfuro de manganeso de tamaño natural [Y.-W. Jun *et al.*, Journal of the American Chemical Society, 124, 4, pág. 615-618, 2002]. Su espectro de fluorescencia presenta un pico de emisión a 400 nm (Tabla 1), indicando la fluorescencia de las nanopartículas.

En la Tabla 2 se muestra el tamaño medio de las nanopartículas, que resultó ser de 4,3 nm con un tamaño mínimo de 3 nm y un tamaño máximo de 6 nm, la distribución de tamaño de las nanopartículas es $4,3 \pm 0,6$ nm (\pm desviación estándar) determinado por dispersión dinámica de la luz.

Ejemplo 1.5

Según el procedimiento general del ejemplo 1 se preparó una dispersión marrón de nanopartículas de óxido de cadmio (CdO) en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio, color propio de las nanopartículas preparadas [K. Manickas-thai *et al.*, Indian Journal of Pure and Applied Physics, 46, 2008, 561-564] a partir de 0.05 g de óxido de cadmio y 5 g de cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio mediante agitación (1200 rpm) a 120°C durante 4 horas. Una dilución en tolueno de la dispersión preparada de nanopartículas de CdO en el líquido iónico se analizó por espectroscopia de absorción UV-visible, obteniéndose un pico máximo de absorción a 350 nm (Tabla 1), propio del tamaño nanométrico [S. Reddy *et al.*, Internacional Journal of Electrochemical Science, 5, pág. 10-17, 2010]. Se confirmó la composición de las nanopartículas realizando pruebas espectroscopia Raman. En la Tabla 1 se indica el valor del potencial zeta, que fue de -46,0 mV indicando que la dispersión es estable.

Como se presenta en la Tabla 2 el tamaño medio de las nanopartículas es 6,2 nm con un tamaño mínimo de 4 nm y un tamaño máximo de 11 nm, la distribución de tamaño de las nanopartículas es $6,2 \pm 1,4$ nm (\pm desviación estándar) determinado por dispersión dinámica de la luz.

Ejemplo 1.6

Según el procedimiento general del ejemplo 1 se preparó una dispersión blanca de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio, color característico de las nanopartículas preparadas [C.-I. Wu *et al.*, Materials Letters, 62, 2008, 1923-1926], a partir de 0.05 g de dióxido de titanio y 5 g de cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio mediante agitación (1200 rpm) a 120°C durante 4 horas. La Tabla 1 muestra el pico de absorción de la dispersión diluida en tolueno obtenido por espectroscopia de absorción UV-visible, con un máximo de absorción a una longitud de onda de 350 nm, propio del dióxido de titanio en escala nanométrica [S. Nad *et al.*, Journal of Colloid and Interface Science, 262, pág. 89-94, 2003]. El valor del potencial zeta, que se presenta en la Tabla 1 y que fue medido en el ZetaSizer fue de -36,0 mV indicando que la dispersión es estable. La distribución de tamaños de las nanopartículas llevado a cabo se presenta en la Tabla 2. La composición de las nanopartículas se confirmó por espectroscopia Raman (Figura 7).

ES 2 350 351 B2

Ejemplo 1.7

Según el procedimiento general del ejemplo 1 se preparó una dispersión rojiza de nanopartículas de óxido de hierro III (Fe₂O₃) en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio, color propio de las nanopartículas fabricadas [L. Wang *et al.*, Journal of the American Chemical Society, 91, 10, 2008, 3391-3395], a partir de 0,05 g de óxido de hierro y 5 g de cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio mediante agitación (1200 rpm) a 120°C durante 4 horas. La Tabla 1 muestra el pico de absorción de la dispersión diluida en tolueno obtenido por espectroscopia de absorción UV-visible, con un máximo de absorción a una longitud de onda de 390 nm, propio del óxido de hierro en escala nanométrica [J. Lian *et al.*, ACS Nano, 3, 11, pág. 3749-3761, 2009]. Se confirmó la composición de las nanopartículas realizando pruebas espectroscopia Raman. El valor del potencial zeta, que se presenta en la Tabla 1 y que fue medido en el ZetaSizer fue de -44,7 mV que nos indica que la dispersión es estable.

Como se presenta en la Tabla 2 el tamaño medio de las nanopartículas es 45,5 nm con un tamaño mínimo de 36 nm y un tamaño máximo de 54 nm, la distribución de tamaño de las nanopartículas es 45,5±5,1 nm (± desviación estándar) determinado por dispersión dinámica de la luz.

Ejemplo 1.8

Según el procedimiento general del ejemplo 1 se preparó una dispersión blanca de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) en bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-hexil-3,5-dimetilpiridinio, color característico de las nanopartículas preparadas [C.-I. Wu *et al.*, Materials Letters, 62, 2008, 1923-1926], a partir de 0,05 g de dióxido de titanio y 5 g de bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-hexil-3,5-dimetilpiridinio mediante agitación (1200 rpm) a 120°C durante 4 horas. El líquido iónico fue sintetizado siguiendo el método descrito en A. Arce *et al.* (The Journal of Chemical Thermodynamics, 42, 6, 2010, Pág. 712-718). Una dilución en tolueno de la dispersión preparada de nanopartículas de TiO₂ en el líquido iónico se analizó por espectroscopia de absorción UV-visible, obteniéndose un pico máximo de absorción a 350 nm (Tabla 1), propio del tamaño nanométrico [S. Nad *et al.*, Journal of Colloid and Interface Science, 262, pág. 89-94, 2003].

TABLA 1

		UV-visible	Fluorescencia	Estabilidad	
	Nanopartículas	Líquido Iónico	λ_{máx.} (nm)	λ_{máx.} (nm)	ξ (mV)
	CdS	P _{6,6,6,14} Cl	430	450	-33,7
	ZnS	P _{6,6,6,14} Cl	310	450	-33,5
	PbS	P _{6,6,6,14} NTf ₂	285	415	36,4
	MnS	P _{6,6,6,14} NTf ₂	283	400	-
	CdO	P _{6,6,6,14} Cl	350	-	-46,0
	TiO ₂	P _{6,6,6,14} Cl	350	-	-36,0
	Fe ₂ O ₃	P _{6,6,6,14} Cl	390	-	-44,7
	TiO ₂	HMMPyNTF ₂	350	-	-

ES 2 350 351 B2

TABLA 2

Tamaño de partícula (nm)

5	Nanopartículas	Líquido Iónico	Mínimo	Máximo	Medio	Desv. Estandar
	CdS	P _{6,6,6,14} Cl	4	10	6,1	1,3
10	ZnS	P _{6,6,6,14} Cl	5	8	6,5	0,9
	PbS	P _{6,6,6,14} NTf ₂	6	15	8,9	1,9
	MnS	P _{6,6,6,14} NTf ₂	3	6	4,3	0,6
15	CdO	P _{6,6,6,14} Cl	4	11	6,2	1,4
	TiO ₂	P _{6,6,6,14} Cl	9	15	11,5	1,8
20	Fe ₂ O ₃	P _{6,6,6,14} Cl	36	54	45,5	5,1

25 Ejemplo 2

Precipitación de las nanopartículas

30 Procedimiento general. Se añade a la dispersión de nanopartículas 50 µL/mL dispersión de dodecanetiolo, y se diluye en etanol 1/10. La mezcla se centrifuga aproximadamente 20 minutos a 4000 rpm y se decanta. Opcionalmente, el sólido obtenido se seca. El secado se lleva a cabo a vacío (0,2-0,3 bar presión absoluta) y temperatura ambiente.

Ejemplo 2.1

35 Según el procedimiento general del ejemplo 2 se precipitaron nanopartículas de sulfuro de cadmio a partir de la dispersión de sulfuro de cadmio en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio. En la Figura 2 se presentan las micrografías de las nanopartículas precipitadas que se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión, con distintos grados de magnificación. Las nanopartículas son esféricas, no presentan fenómenos de aglomeración y tienen una distribución de tamaños homogénea. En las micrografías se midió el tamaño de las nanopartículas con ayuda de la aplicación informática del microscopio, obteniendo un tamaño de nanopartícula comprendido entre 3 y 7 nm (Figura 2). La difracción de rayos X permite comprobar la estructura hexagonal de las nanopartículas de sulfuro de cadmio, como se observa en la Figura 2. 30-07-2010.

45 Ejemplo 2.2

Según el procedimiento general del ejemplo 2 se precipitaron nanopartículas de sulfuro de zinc a partir de la dispersión de sulfuro de zinc en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio. Se obtuvieron distintas micrografías de las nanopartículas precipitadas en un microscopio electrónico de transmisión, con distintos grados de magnificación. Como se observa en la Figura 3 las nanopartículas son esféricas, no aglomeradas y con una distribución de tamaños homogénea. El tamaño de las nanopartículas está comprendido entre 4 y 8 nm, valor obtenido de las micrografías con ayuda de la aplicación informática del microscopio. Se corroboró la estructura cúbica centrada en las caras de las nanopartículas precipitadas mediante difracción de rayos X, como muestra el difractograma de la Figura 3.

55 Ejemplo 2.3

60 Según el procedimiento general del ejemplo 2 se precipitaron nanopartículas de sulfuro de plomo a partir de la dispersión de sulfuro de plomo en bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio. Las micrografías presentadas de las nanopartículas precipitadas (Figura 4) se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión, con distintos grados de magnificación. Las nanopartículas son esféricas, no presentan fenómenos de aglomeración y tienen una distribución de tamaños homogénea. La aplicación informática del microscopio permitió medir el tamaño de las nanopartículas en las micrografías, obteniéndose un tamaño de nanopartículas comprendido entre 3 y 6 nm (Figura 4). La difracción de rayos X permite comprobar la estructura octaédrica de las nanopartículas de sulfuro de plomo, como se observa en la Figura 4.

ES 2 350 351 B2

Ejemplo 2.4

Según el procedimiento general del ejemplo 2 se precipitaron nanopartículas de sulfuro de manganeso a partir de la dispersión de sulfuro de manganeso en bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio. Se obtuvieron distintas micrografías de las nanopartículas precipitadas en un microscopio electrónico de transmisión, con distintos grados de magnificación. Se observan nanopartículas esféricas, no aglomeradas y con una distribución de tamaños homogénea. En las micrografías se midió el tamaño de las nanopartículas con ayuda de la aplicación informática del microscopio, obteniendo un tamaño de nanopartícula comprendido entre 3 y 10 nm (Figura 5). Se corroboró la estructura cúbica de las nanopartículas precipitadas mediante difracción de rayos X, como muestra el difractograma de la Figura 5.

Ejemplo 2.5

Según el procedimiento general del ejemplo 2 se precipitaron nanopartículas de óxido de cadmio a partir de la dispersión de óxido de cadmio en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio. Las micrografías presentadas de las nanopartículas precipitadas (Figura 6) se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión, con distintos grados de magnificación. Las nanopartículas son esféricas, no presentan fenómenos de aglomeración y tienen una distribución de tamaños homogénea. El tamaño de las nanopartículas está comprendido entre 4 y 5 nm, valor obtenido de las micrografías con ayuda de la aplicación informática del microscopio (Figura 6). La difracción de rayos X permite comprobar la estructura cúbica de las nanopartículas de óxido de cadmio, como se observa en la Figura 6.

Ejemplo 2.6

Según el procedimiento general del ejemplo 2 se precipitaron nanopartículas de dióxido de titanio a partir de la dispersión de dióxido de titanio en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio. Se obtuvieron distintas micrografías de las nanopartículas precipitadas en un microscopio electrónico de transmisión, con distintos grados de magnificación. Se observan nanopartículas esféricas, no aglomeradas y con una distribución de tamaños homogénea. La aplicación informática del microscopio permitió medir el tamaño de las nanopartículas en las micrografías, obteniéndose un tamaño de nanopartículas comprendido entre 2 y 10 nm (Figura 7). Se corroboró la estructura tetragonal de las nanopartículas precipitadas mediante difracción de rayos X.

Ejemplo 2.7

Según el procedimiento general del ejemplo 2 se precipitaron nanopartículas de óxido de hierro (III) a partir de la dispersión de óxido de hierro en cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio. Las micrografías presentadas de las nanopartículas precipitadas (Figura 8) se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión, con distintos grados de magnificación. Las nanopartículas son esféricas, no presentan fenómenos de aglomeración y tienen una distribución de tamaños homogénea. En las micrografías se midió el tamaño de las nanopartículas con ayuda de la aplicación informática del microscopio, obteniendo un tamaño de nanopartícula comprendido entre 10 y 25 nm (Figura 8). La difracción de rayos X permite comprobar la estructura romboédrica de las nanopartículas de óxido de hierro (III), como se observa en la Figura 8.

Ejemplo 2.8

Según el procedimiento general del ejemplo 2 se precipitaron nanopartículas de dióxido de titanio a partir de la dispersión de dióxido de titanio en bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3,5-dimetilpiridinio. Se obtuvieron distintas micrografías de las nanopartículas precipitadas (Figura 9) en un microscopio electrónico de transmisión, con distintos grados de magnificación. Se observan nanopartículas esféricas, no aglomeradas y con una distribución de tamaños homogénea. El tamaño de las nanopartículas está comprendido entre 3 y 6 nm, valor obtenido de las micrografías con ayuda de la aplicación informática del microscopio.

ES 2 350 351 B2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una dispersión de nanopartículas en el seno de líquidos iónicos que comprende

- a) poner en contacto un sólido precursor con un líquido iónico,
- b) agitar la mezcla entre 50°C y 150°C,
- c) centrifugar y decantar,

caracterizado por la ausencia de un agente estabilizante, la ausencia de un disolvente volátil y la ausencia de surfactantes o co-surfactantes, y

caracterizado porque no comprende una etapa de reacción química.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además una etapa adicional d), posterior a la etapa c), que comprende la precipitación de las nanopartículas.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde la etapa de precipitación d), comprende

- i) adición de un agente de recubrimiento
- ii) adición de un disolvente
- iii) centrifugación y decantación.

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, donde el sólido precursor de la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos y seleniuros metálicos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde los componentes metálicos de la etapa a) se seleccionan de los metales de transición.

6. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, donde el líquido iónico de la etapa a) se **caracteriza** por tener un punto de fusión igual o inferior a 150°C.

7. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, donde en la etapa b) la mezcla se agita entre 700 y 1300 rpm.

8. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, donde en la etapa c) la mezcla se centrifuga entre 3500 y 4500 rpm.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 3 a 9, donde en la etapa i) el agente de recubrimiento se selecciona entre el grupo constituido por un compuesto con un grupo tiol, un grupo amina, fosfina o óxido de fosfina.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 3 a 10, donde en la etapa ii) el disolvente adicionado se selecciona entre un alcohol alquílico o una cetona dialquílica.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 3 a 11, donde en la etapa iii) la mezcla se centrifuga entre 4000 y 5000 rpm.

Figura 1



Figura 2

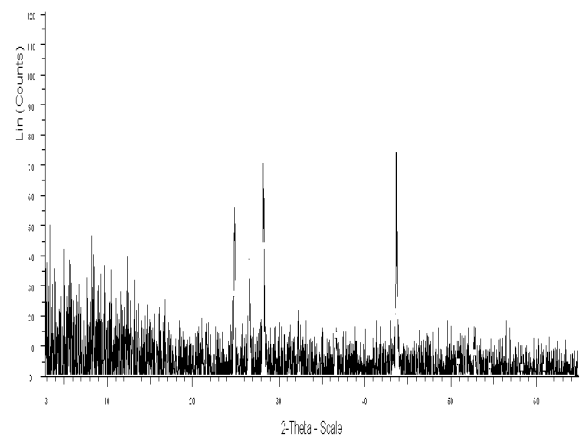
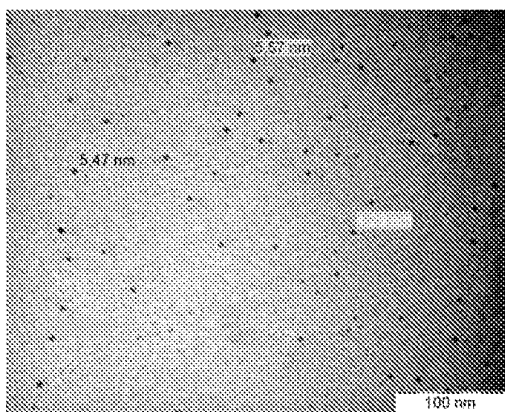


Figura 3

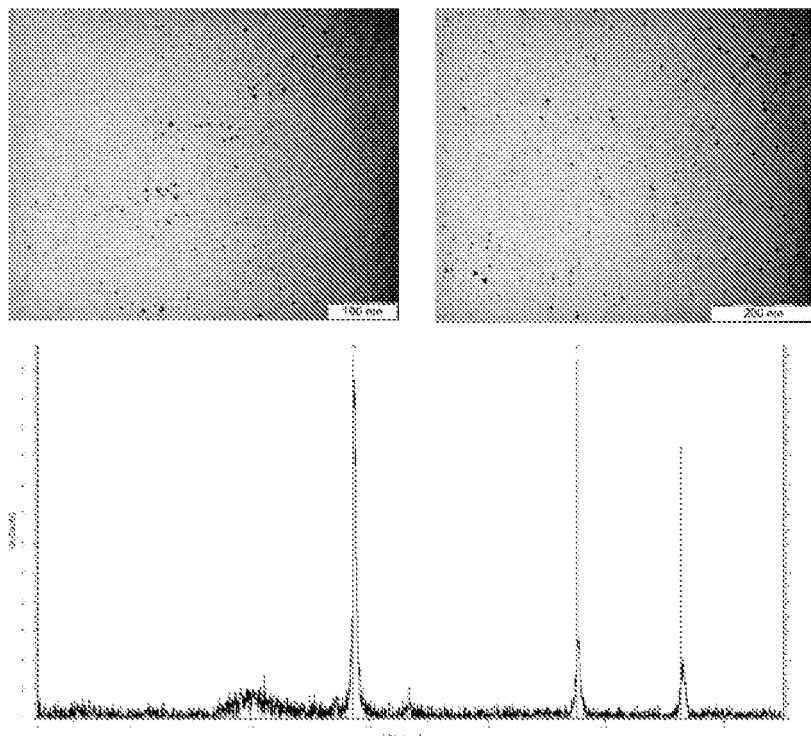


Figura 4

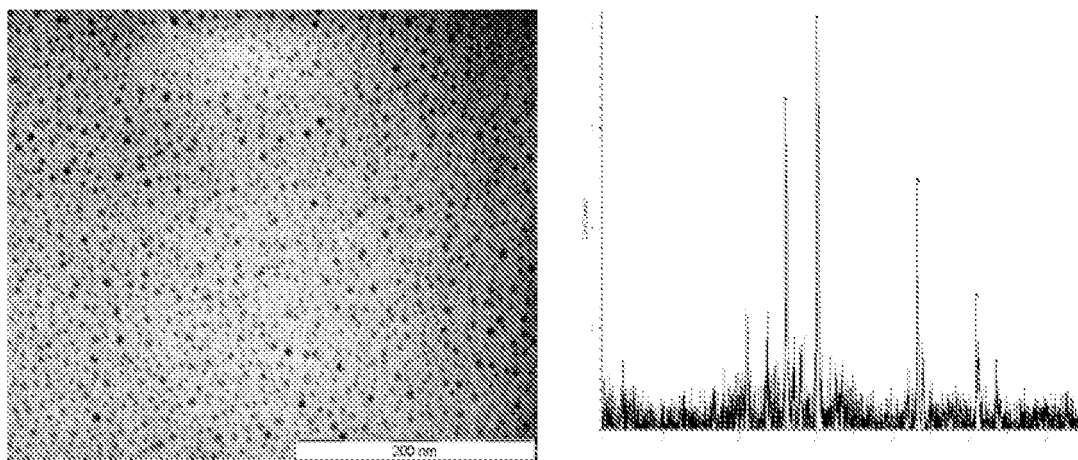


Figura 5

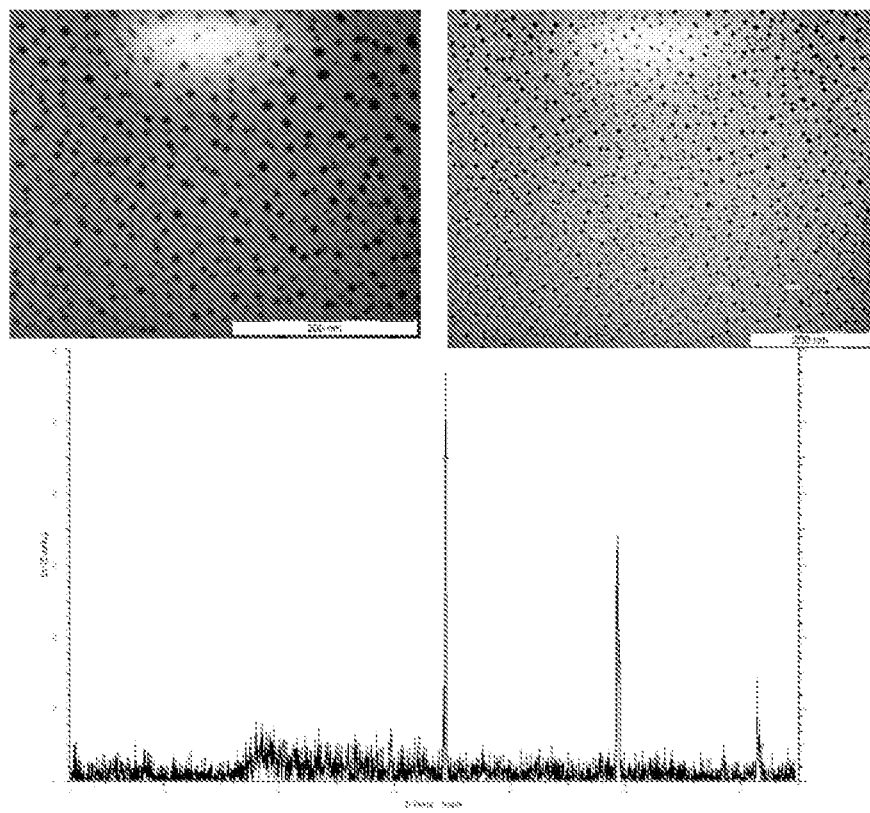


Figura 6

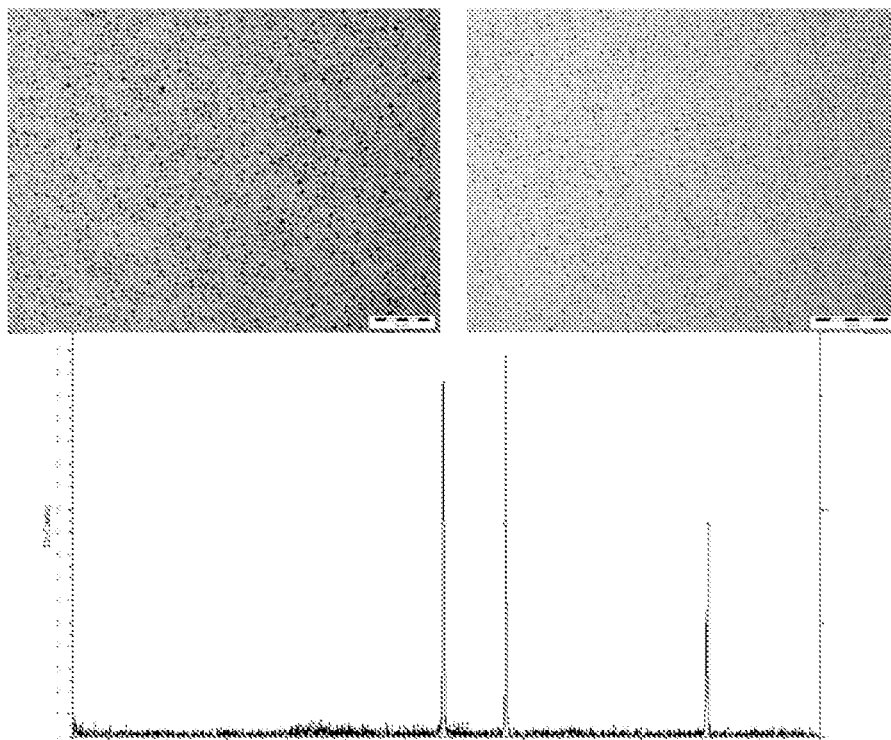


Figura 7

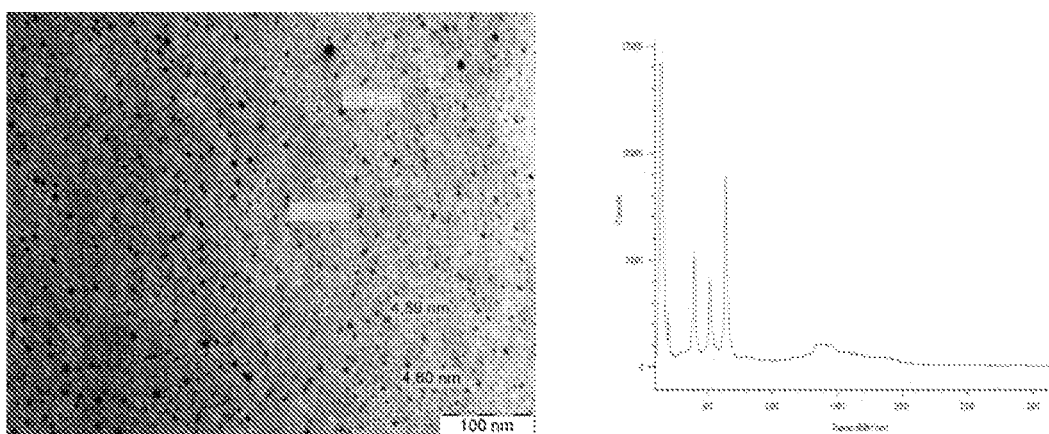


Figura 8

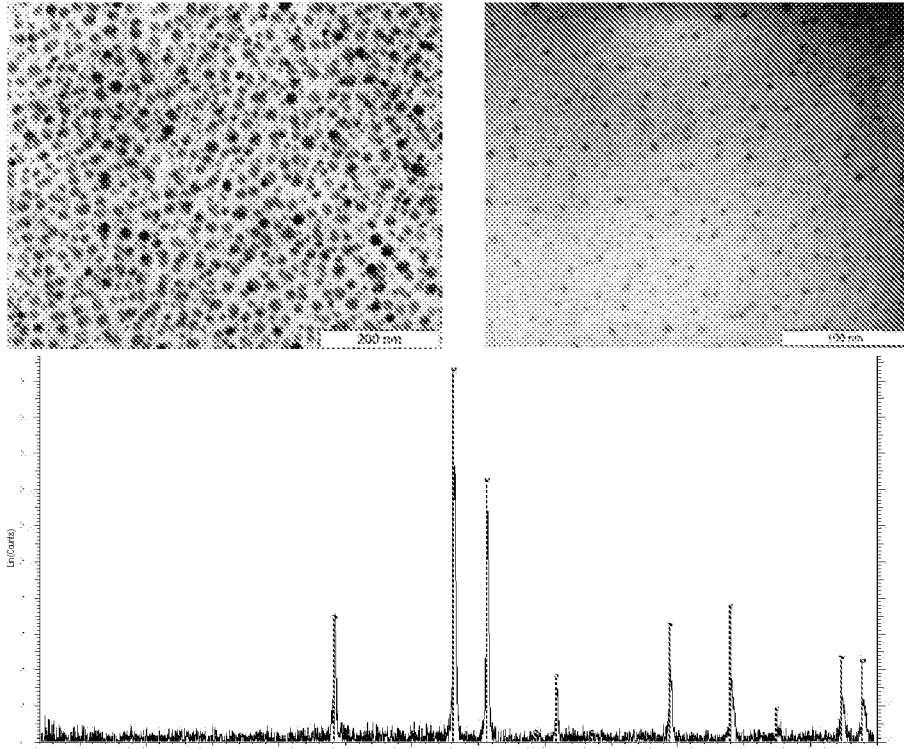
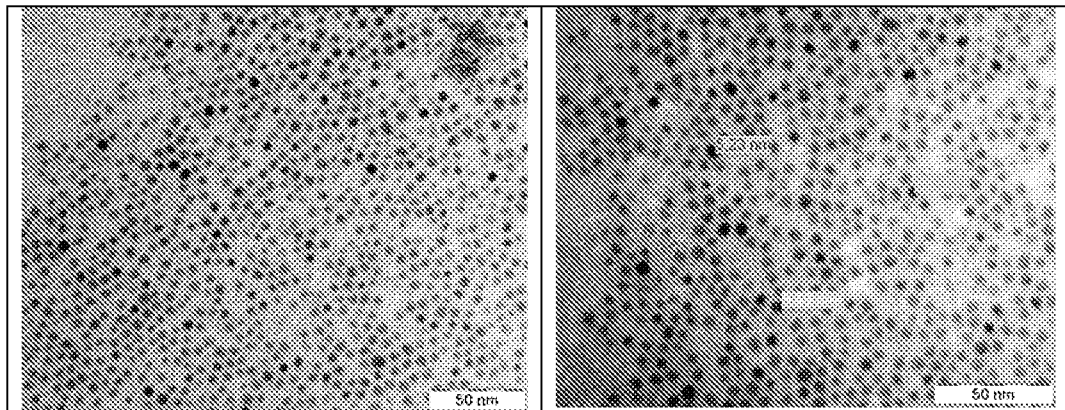


Figura 9





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031195

②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.07.2010

③② Fecha de prioridad: **00-00-0000**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	TANG, X. et al. "Preparation and characterization of water-soluble CdS nanocrystals by surface modification of ethylene diamine" Materials Letters. 2005. Vol. 59, páginas 1024-1027; apartado 2.	1-11
X	US2006159603 A1 (VANHEUSDEN et al.) 20.07.2006, párrafo [0064]; ejemplo 1; reivindicaciones 1,4,5,7.	1-6,9,10
X	ZHAI, Y. et al. "Synthesis of magnetite nanoparticle aqueous dispersions in an ionic liquid containing acrylic acid anion" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 09.09.2008 [online] Vol. 332, páginas 98-102; apartados 2.2 y 2.3.	1
X	XINPING LI et al. "Template-free synthesis of CdS hollow nanospheres based on an ionic liquid assisted hydrothermal process and their application in photocatalysis" Journal of Solid State Chemistry. 21.04.2010 [online]. Vol. 83, páginas 1423-1432; apartado 2.1.	1

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 nº: TODAS

<p>Fecha de realización del informe 17.11.2010</p>	<p>Examinador V. Balmaseda Valencia</p>	<p>Página 1/4</p>
---	--	------------------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B22F9/24(2006.01)

B22F1/00(2006.01)

B82B3/00(2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B22F, B82B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita:

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-11	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento		Fecha Publicación
D01	Materials Letters. Vol.59, páginas 1024-1027.	2005
D02	US2006159603 A1 (VANHEUSDEN ET AL.)	20.07.2006
D03	Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. Vol. 332, páginas 98-102.	09.09.2008
D04	Journal of Solid State Chemistry. Vol. 83, páginas 1423-1432.	21.04.2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención, tal y como se ha definido en las reivindicaciones 1-11, es un procedimiento de dispersión de nanopartículas en líquidos iónicos que comprende poner en contacto el sólido precursor con el líquido iónico, la agitación de la mezcla, su centrifugación y decantación.

El documento D1 divulga un procedimiento de preparación de nanocristales de CdS por modificación superficial con etilendiamina que comprende poner en contacto las nanopartículas sulfato de cadmio con el líquido iónico, su agitación a 105°C, su centrifugación, decantación, la precipitación de las nanopartículas en acetona y su centrifugación (apartado 2). El documento D02 describe un procedimiento de preparación de nanopartículas metálicas que comprende poner en contacto el sólido metálico precursor con el líquido iónico (PVP en polietilenglicol), su agitación a 120°C durante una hora, su centrifugación y decantación, la precipitación de las nanopartículas en acetona y su centrifugación (párrafo [0064], EJEMPLO1, reivindicaciones 1, 4, 5, 7).

En el documento D03 se estudia la síntesis de dispersiones acuosas de nanopartículas de magnetita en un líquido iónico que contiene el anión del ácido acrílico. Dicha síntesis comprende poner en contacto el sulfato de hierro con N-metilimidazol en presencia de ácido acrílico, su agitación a 80°C, su precipitación con NaOH y la separación magnética de las nanopartículas formadas (apartados 2.2 y 2.3).

El documento D04, relativo a las síntesis de nanoesferas de CdS basado en un proceso hidrotermal asistido por un líquido iónico, describe un procedimiento de preparación de dichas nanoesferas que comprende poner en contacto el sólido metálico precursor con el líquido iónico (1-butil-3 metilimidazolio-bis(trifluoro-metilsulfonil)imida), su agitación vigorosa y calentamiento a 150°C y la separación del producto resultante por centrifugación (apartado 2.1)

Así por tanto, las características técnicas recogidas en los reivindicaciones 1-11 derivan, directamente y sin equívoco, de los documentos D01-D04. En consecuencia, se considera que el objeto de la presente invención, tal y como se ha definido en dichas reivindicaciones, carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.