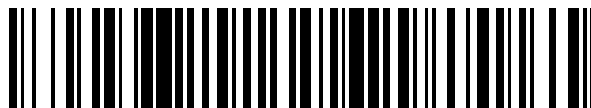


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 431 266**

(21) Número de solicitud: 201300740

(51) Int. Cl.:

B82Y 40/00

(2011.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

31.07.2013

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

25.11.2013

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (100.0%)
Avda. Cervantes 2
29071 Málaga ES

(72) Inventor/es:

PALANCO LÓPEZ, Santiago;
GABÁS PÉREZ, Mercedes;
AYALA MONTORO, Luis;
RAMOS BARRADO, José Ramón;
BIJANI CHIQUERO, Shanti y
MARINO, Salvatore

(54) Título: **Procedimiento y dispositivo para la producción de nanopartículas mediante irradiación láser de precursores líquidos de tamaño microscópico**

(57) Resumen:

La presente invención es proporcionar un dispositivo y procedimiento de producción de nanopartículas libres de contaminación por partículas de tamaño superior que permite, pero no limita a, el uso de fuentes láser de nanosegundos bajo presión atmosférica. El procedimiento para la producción de nanopartículas mediante ablación con láser caracterizado porque se emplea como precursor una solución líquida en forma de gota de tamaño microscópico que comprende una disolución de los precursores de las nanopartículas. Este procedimiento: aumenta la reproducibilidad del acoplamiento láser-materia, impide la generación de aerosoles que se originan en el precursor y da lugar a una expansión adiabática libre de condensación de fase líquida.

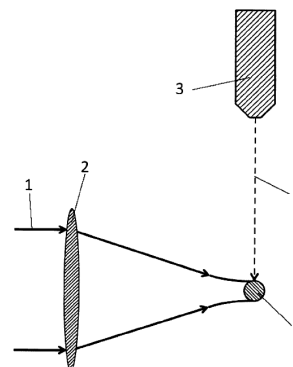


FIG. 2

Procedimiento y dispositivo para la producción de nanopartículas mediante irradiación con láser de precursores líquidos de tamaño microscópico

5

DESCRIPCIÓN

10

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se engloba en el campo de la nanotecnología. En particular, el procedimiento aquí propuesto tiene como objeto la producción de nanopartículas libres de contaminación de otras partículas de mayor tamaño mediante la irradiación de una gota de tamaño microscópico que contiene una solución precursora con un pulso láser cuya duración se puede escoger en un rango comprendido entre los femtosegundos y varios nanosegundos.

20

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las nanopartículas son de utilidad en numerosos campos de la física, la química y la biología. Es bien sabido que estas nanopartículas pueden ser generadas en una rápida expansión de un fluido supercrítico [Refs. 1,2]. Tales condiciones termodinámicas se pueden dar mediante la expansión de un gas a través de una boquilla o a través de un calentamiento ultrarrápido. La interacción de un pulso de luz láser con una superficie puede también desembocar en un súbito calentamiento local, tras el cual, tiene lugar la expansión supersónica de un plasma que puede producir nanopartículas. Esta técnica es conocida como ablación con láser y los primeros trabajos datan de la década de 1960 [Ref. 3]. En la actualidad, la ablación láser se emplea en muy diversos campos entre los que se encuentra la fabricación de nanopartículas. Con este fin, se realiza la irradiación con un láser pulsado de un precursor macroscópico sólido que suele encontrarse en una atmósfera gaseosa controlada a una presión inferior a la atmosférica. Las nanopartículas se recolectan en un sustrato sólido (PLD) o son transportadas por una corriente del propio gas ambiente.

En general los productos de la ablación con láser se presentan como una distribución de partículas de distinta naturaleza y morfología que abarca desde un átomo aislado, pasando por nanopartículas y micropartículas, hasta partículas de tamaño milimétrico (10^{-10} - 10^{-3} m). Esto es debido a que la ablación con láser es un fenómeno complejo en el que se dan un número de procesos físicos y químicos que dependen esencialmente de la dosificación de la energía láser y de su acoplamiento y transporte en la muestra que, a su vez, dependen de propiedades como la reflectividad,

rugosidad y temperatura de la superficie, conductividad térmica, entalpías de fusión y vaporización. En función de las tres primeras, parte de la energía del pulso láser es reflejada y parte se acopla a la muestra, provocando un incremento isocórico de temperatura acompañado de un transporte radial de
 5 energía que genera capas concéntricas de plasma/vapor, fundido y sólido cuya extensión es función de la intensidad del pulso láser y del resto de parámetros mencionados. Debido a la súbita evaporación de material, una serie de ondas de presión recorren la atmósfera circundante y la muestra provocando la eyección de parte del material fundido en ésta última y, en
 10 algunos casos, la aparición de fracturas y expulsión de partículas sólidas.

Tras el pulso láser, tiene lugar un proceso adiabático de expansión y enfriamiento del plasma en el que las proporciones relativas de las distintas fases que se producirán vienen determinadas por la temperatura inicial y
 15 velocidad de expansión del plasma pero también por la presión y composición de la atmósfera circundante.

Las distintas vías de expansión adiabática posibles para un metal se han representado en el diagrama termodinámico temperatura-densidad de la
 20 **Figura 1**. La curva (1) de saturación binodal separa las fases de líquido y vapor. La vertical (2) indica el calentamiento y evaporación isocórica de la muestra. La curva (3) describe la expansión de un vapor a elevada temperatura (tal es el caso de un plasma) que no cruza la binodal hasta muy baja densidad y da lugar a la formación de un vapor monoatómico sin
 25 condensación. Este vapor monoatómico dará lugar a la formación de nanopartículas. Cualquier otra expansión que ocurra a menor velocidad (curva 4) o desde un plasma a menor temperatura (5) dará lugar a una recondensación parcial (4) o casi total (5) generando un aerosol de material fundido que contamina el vapor monoatómico precursor de las
 30 nanopartículas.

Las aproximaciones más directas para la obtención de nanopartículas con ablación láser hacen uso de fuentes láser con duraciones de pulso del orden de nanosegundos [Ref. 4]. En general, con dichas longitudes de pulso se
 35 obtiene una zona de fundido con una pequeña cantidad de vapores y plasma en la superficie de la muestra precursora. La propagación de ondas de presión/depresión hacia el interior de la muestra provoca la eyección de una mezcla que incluye material fundido y fragmentos sólidos para fluencias cercanas al umbral de fusión (definido éste como el inicio de la transición de
 40 fase sólido-líquido). A medida que se aumenta la energía específica (energía por unidad de masa) depositada por el láser, la fracción de volumen de líquido y fragmentos sólidos disminuye pero no desaparece del todo. Asimismo, la duración del pulso láser en este régimen es suficiente para que haya interacción entre la cola del propio pulso láser y el plasma. Este hecho
 45 da lugar al desenfoque e incluso apantallamiento del haz y, en consecuencia, a la disminución de la dosis efectiva de radiación acoplada al precursor. Una práctica normal es disminuir la presión de la atmósfera

circundante con el doble fin de incrementar la velocidad de expansión del plasma para acercarla a la curva (3) de la **Figura 1** y al tiempo, minimizar el efecto de apantallamiento del láser gracias a la menor densidad del plasma. Un inconveniente de esta aproximación es la necesidad de trabajar a presiones por debajo de la atmosférica y el excesivo desgaste de las ópticas por depósitos de material procedente del precursor.

Otra solución adoptada consiste en el uso de láseres de femtosegundos [Ref. 5]. En este régimen, la duración del pulso es sensiblemente inferior (10^6 veces más corto) al de nanosegundos y, por tanto, se evita la interacción láser-plasma al tiempo que se multiplica por 10^6 la potencia del pulso, lo que prácticamente garantiza una expansión adiabática sin condensación como la de la curva (3), **Figura 1**. Sin embargo, no se consigue eliminar totalmente la aparición de aerosoles de material microparticulado eyectados por la muestra precursora; y sobre todo, las fuentes láser de pulsos ultracortos presentan una complejidad y falta de robustez incompatibles con entornos productivos, además de costes superiores en un orden de magnitud a otros láseres de mucha menor complejidad y uso muy extendido como puede ser el de Nd:YAG (nanosegundos).

Todo lo expuesto constata el hecho de que la ablación de sólidos es un fenómeno poco reproducible y de baja eficiencia energética, con tasas de ablación (la cantidad de material evaporado/ionizado) cambiantes de un pulso láser al siguiente (típicamente un 15% de variabilidad rms en el acoplamiento de energía). El control y supresión de la formación de partículas no deseadas es vital en un número de aplicaciones dentro y fuera del campo de la nanotecnología, ya sea por la mera necesidad de proteger la óptica de enfoque del láser, como para evitar la contaminación del producto nanoparticulado con partículas de mayor tamaño y, en algunos casos, de distinta composición.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es proporcionar un dispositivo y procedimiento de producción de nanopartículas libres de contaminación por partículas de tamaño superior que permite, pero no limita a, el uso de fuentes láser de nanosegundos bajo presión atmosférica.

Una gota de tamaño microscópico que contiene uno o varios precursores en disolución es totalmente vaporizada mediante un pulso láser cuya duración es de nanosegundos o inferior. El tamaño de la gota se escoge en función de la composición del precursor y de la energía del pulso láser mediante un balance energético. Este procedimiento: aumenta la reproducibilidad del acoplamiento láser-materia, impide la generación de aerosoles que se

originan en el precursor y da lugar a una expansión adiabática libre de condensación de fase líquida. Para ello: (1) se emplea como precursor una gota microscópica que contiene una disolución de el/los precursores de las nanopartículas; (2) De esta forma, se obtiene una superficie de interacción constante y homogénea pulso a pulso, y dependiente únicamente del volumen de la gota y la composición de la solución precursora; (3) Mediante el uso de la gota microscópica se restringe la masa expuesta a la acción del pulso láser. Es decir, se expone al láser únicamente la masa que la energía del pulso láser puede vaporizar completamente; (4) y por tanto se evitan las pérdidas por transporte de energía intramuestra ya que todo el volumen de muestra precursora es vaporizado; (5) la irradiación de la gota microscópica genera un plasma de simetría esférica con menor densidad electrónica que los producidos en superficies macroscópicas con simetría hemisférica, (6) por lo que se minimiza la interacción de la cola del pulso láser con el plasma como consecuencia de la menor densidad electrónica, y por tanto, (7) se eleva la temperatura final del plasma con el excedente energético resultante de la optimización del acoplamiento de energía del láser al precursor; (8) Por todo esto se obtiene un gas en estado de plasma compuesto únicamente por especies monoatómicas, (9) y se obtiene una expansión adiabática que no intersecta con la curva binodal y termina en la zona de vapor existente debajo del punto triple, produciendo nanopartículas sin contaminación por condensación de líquido en forma de micropartículas.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña la siguiente descripción de un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo se ha representado lo siguiente:

Figura 1. Diagrama termodinámico de fases temperatura-densidad (T vs d) para un metal típico.

Figura 2. Esquema de la invención: (1) Haz láser, (2) óptica de enfoque, (3) dispensador y (4) trayectoria de la gota de precursor (5).

Figura 3. Diagrama de sincronización de tiempos entre la fuente de alimentación del dispensador de gotas (D) y la fuente del láser (L). Para mayor claridad se ha ilustrado el periodo (P) con mayor duración que el retraso (R) entre el pulso eléctrico de eyección de la gota y la emisión del pulso de luz láser.

Figuras 4 y 5. Geometría de enfoque de un haz láser (1) sobre una gota microscópica (2) mostrando la influencia de la distancia focal ($f_1 > f_2$) sobre el ángulo de incidencia ($\theta_1 > \theta_2$) de rayos individuales en la superficie de la gota más alejada del eje óptico. D_1 , diámetro del haz enfocado.

Figura 6. Micrografía electrónica de barrido de las nanopartículas de oro recogidas en un sustrato de silicio pulido tras 150 pulsos láser.

Figura 7. Distribución de tamaños de las nanopartículas de la **Figura 6**.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

5 A continuación se describen en detalle, como un modo de realización preferida, los diferentes componentes del sistema de producción de nanopartículas objeto de la presente invención.

10 El uso de un precursor microscópico líquido o microgota soslaya los dos problemas principales de la ablación láser de precursores macroscópicos: (1) la falta de reproducibilidad en el acoplamiento de la energía del pulso y (2) la aparición de aerosoles de condensación y salpicaduras. Aunque el primer problema es en mayor proporción debido a la variabilidad en la reflectividad de la superficie del precursor, ambos problemas son en gran medida debidos a que los requerimientos energéticos de la masa de precursor afectada por el pulso láser son superiores a la energía aportada por este último.

20 El uso de un precursor microscópico líquido tiene las siguientes ventajas: (1) la energía del láser se acopla de forma reproducible y más eficiente al estar dirigida sobre un objeto no rugoso, de tamaño inferior al del haz láser enfocado que es reproducible en volumen y masa. Esto elimina el problema que supone la variabilidad de la superficie en la ablación de precursores sólidos y expone siempre una masa constante de precursor al láser; (2) dado que la masa de precursor que se expone al láser es ajustable tanto en tamaño como en composición, es posible balancearla a la dosis energética disponible en el pulso láser y viceversa; (3) el hecho de que el precursor se encuentre confinado dentro de una gota de tamaño microscópico impide las pérdidas energéticas por conducción que se dan en precursores macroscópicos y se logra una elevación de la temperatura de todo el precursor de forma predecible mediante un simple balance de masa y energía; (4) se produce una expansión con simetría esférica que favorece un enfriamiento más rápido del plasma hasta alcanzar un estado de vapor por debajo del punto triple, lo que evita la aparición de una fase líquida de aerosoles; (5) la mayor eficiencia del acoplamiento láser-materia posibilita el uso de láseres con pulsos entre 0.1 y 40 nanosegundos, más adecuados a entornos productivos por su menor complejidad, menor tamaño e inferior coste; (6) el uso de un líquido que contiene al precursor en disolución abre el abanico al uso de casi cualquier tipo de material como precursor, ya sea en forma de sales metálicas o incluso de varios precursores simultáneamente.

De acuerdo con la **Figura 2**, la presente invención hace uso de la interacción del haz láser (1) enfocado mediante una óptica (2) sobre una gota de tamaño microscópico (5) que contiene un líquido o una solución precursora. Las gotas de precursor se pueden generar mediante distintos procedimientos. En un ejemplo preferencial se ha utilizado una fuente láser comercial de Nd:YAG que provee pulsos de 8 nanosegundos de duración y

un cabezal dispensador de gotas (3) comercial dotado de un tubo capilar con un actuador piezoeléctrico. El dispensador puede eyectar una gota de solución precursora con un volumen de 7.2×10^{-12} litros cuando se aplica un pulso eléctrico al actuador piezoeléctrico. La sincronización del pulso láser con la gota se ilustra en la **Figura 3** y se lleva a cabo mediante un generador de reloj y retrasos comercial con un periodo (P) que comanda la fuente del dispensador de gotas y la fuente del láser con un retraso (R) entre ambas, que posibilita que la gota recorra la distancia (4) de la **Figura 2** entre el dispensador y el punto de enfoque del láser. El periodo (P) viene determinado como el inverso de la frecuencia de pulsado del modelo de láser empleado y es independiente del retraso (R) aunque en la **Figura 3** se ha representado (P) mayor que (R) para mayor claridad. En el ejemplo preferencial, el láser de Nd:YAG pulsa a 10 Hz y, dado que la frecuencia es el inverso del periodo, requiere un periodo entre pulsos de 100 milisegundos. Para la determinación experimental de (R) se iluminó la gota con luz estroboscópica y la visualización se realizó con una cámara CCD.

El acoplamiento de la energía del láser en la gota precursora provoca una súbita evaporación, atomización e ionización de toda la masa dando lugar a un plasma con una temperatura reproducible que es función de la composición y volumen de la gota (fijo en el ejemplo preferencial) y de la fluencia del pulso láser. Finalizado el aporte energético de éste, la expansión y enfriamiento del plasma ocurren de forma espontánea siguiendo una curva de enfriamiento cuyo punto final se encuentra en la zona de vapor por debajo del punto triple del precursor, lo que conlleva la agregación de las especies presentes en el plasma y el crecimiento de nanopartículas.

La energía del pulso láser E , necesaria para generar un plasma de temperatura T_i a partir de una gota precursora de volumen V , y densidad ρ , se puede estimar mediante un balance de energía. La siguiente expresión se propone como ejemplo y, aunque no tiene en cuenta todos los procesos químicos y físicos que ocurren durante la formación de un plasma, ofrece una estimación suficientemente aproximada de los requerimientos energéticos para una mezcla multicomponente que puede incluir un disolvente:

$$E = e_f m \cdot [\sum_j (\int^{T_v} x_j c_j dT_{vj} + E_{vj} + E_{dj}) + I \cdot (\sum_i (x_i E_i N_A) + \frac{3}{2} R \cdot \Delta T) / M_i] \quad [1]$$

Donde e_f es una constante dependiente de la óptica empleada, m es la masa de la gota, c_j es el calor específico medio del componente j del precursor, x_j y x_i son la fracción del componente j o especie i , T_{vj} es la temperatura de vaporización del componente j del precursor, E_{vj} la energía de vaporización de este componente y E_{dj} su energía de disociación; I es la fracción de material ionizado, calculable a través de la ecuación de Boltzmann [Ref. 6], E_i es la energía de ionización de la especie i en el plasma y M_i su masa atómica; N_A es el número de Avogadro ($6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) y R constante universal de los gases (8.3145 J/mol K). La misma ecuación [1] puede se

empleada para calcular la masa, m o el volumen, V de la gota ($m = \rho \cdot V$) a partir de un valor dado para la energía de pulso, E .

En la **Expresión 1** se pueden distinguir dos sumandos: uno constante, que estima la energía de láser consumida en evaporar la gota y disociar sus componentes y otro sumando que contabiliza la elevación de temperatura a que da lugar la energía restante. En otras palabras, toda la energía que excede la necesaria para evaporar la gota, se emplea en elevar la temperatura del vapor resultante.

El factor de proporcionalidad e_f representa la eficiencia de acoplamiento que depende principalmente del ángulo de incidencia del haz en la superficie de la gota y, por tanto, del diámetro de la propia gota, de la divergencia del láser θ (mrad) y de la distancia focal f (mm) de la óptica de enfoque. El mínimo diámetro D_l (μm) del haz láser una vez enfocado sin aberraciones ópticas, al límite de difracción, viene determinado por:

$$D_l = f \cdot \theta$$

y dado que la divergencia del láser es un parámetro fijo de construcción de cada láser, en la práctica, D_l sólo puede ajustarse mediante la distancia focal f de la óptica de enfoque. Por tanto, f gobierna al mismo tiempo la fluencia en la zona focal ($E/(\pi D_l^2)$) la fluencia aumenta cuadráticamente a medida que disminuye f) y el ángulo de incidencia de los rayos sobre la superficie de la gota. Como se deriva de las **Figuras 4 y 5**, cuanto menor sea f , menor es este ángulo de incidencia y, por tanto, menor es la reflectividad.

A continuación, se presenta un ejemplo particular en que se producen nanopartículas de oro en aire a 1 atm de presión a partir de un precursor de AuCl_3 disuelto en agua (la invención es aplicable a presiones entre 5×10^{-5} y 2 atm. Esta disolución se dosifica mediante el dispensador descrito con anterioridad para producir gotas de 7.2×10^{-12} litros ($24 \mu\text{m}$ de diámetro). Un láser pulsado de 0.5 mrad de divergencia es guiado y enfocado con una lente de distancia focal 150 mm resultando un D_l de $75 \mu\text{m}$. La mayor sección del haz enfocado con respecto a la gota minimiza las fluctuaciones que la trayectoria de ésta pueda sufrir. Con el fin de alcanzar la máxima fluencia posible se ha empleado una lente comercial cuyas superficies están optimizadas para evitar las aberraciones ópticas. El pulso láser enfocado de esta manera se hace coincidir espacial y temporalmente con una gota de precursor mediante el dispositivo de sincronización descrito con anterioridad. El balance de energía ofrece una estimación de 8.2 mJ por pulso, que se ha corregido al cociente del cuadrado de los diámetros del haz enfocado y la gota ($8.2 \text{ mJ} \cdot (75/24)^2 \approx 80 \text{ mJ}$).

El acoplamiento de la energía del pulso láser al precursor da lugar a la formación de un plasma cuyas temperatura y densidad electrónica se elevan mientras dura la acción del pulso láser. Tras la finalización del pulso láser, el

- plasma sigue el proceso natural de enfriamiento, por expansión, recombinación de sus especies y procesos radiativos. En un intervalo de decenas de microsegundos se dan colisiones entre átomos e iones que se vuelven inelásticas a medida que disminuye la temperatura, dando lugar a la
- 5 formación de agregados poliatómicos de Au que crecen en forma de nanopartículas. Las **Figuras 5 y 6** muestran, respectivamente, las nanopartículas de Au recogidas en un sustrato de silicio pulido y la distribución de tamaño de éstas.
- 10 En un segundo ejemplo que implica una reacción química, se producen nanopartículas de ZnO en aire a 1 atm de presión a partir de un precursor de acetato de zinc, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ disuelto en metanol. El equipamiento y configuración son idénticos al ejemplo anterior con la excepción de la energía del pulso láser. El balance de energía para este caso estima un
- 15 requerimiento energético de 7.1 mJ por pulso que, tras ser corregido al cociente del cuadrado de los diámetros del haz enfocado y la gota da un valor de 70 mJ.
- Durante el enfriamiento del plasma ocurren reacciones químicas que culminan con la formación de ZnO (que se agrega en forma de
- 20 nanopartículas) y de compuestos volátiles (CH_x , C_2 y CO_x entre otros).

REFERENCIAS

25

1. X. Kwauk and P.G. Debenedetti, J. Aerosol Sci. **24**, 445 (1993).
 2. J. Fages, H. Lochard, J.J. Letourneau, M. Sauceau, and E. Rodier, Powder Technol. **141**, 219 (2004).
 3. M.A. El'yashevich, S. I. Anisimov, G. S. Romanov, L. I. Grechikhin, L. Ya. Min'ko and G. I. Bakanovich, KE-14, Report, Phys. Inst. Beloruss. Acad. Sc. Minsk, 1963;
 4. J. Gonzalo, J. Siegel, A. Perea, D. Puerto, V. Resta, M. Galvan-Sosa, C.N. Afonso. Phys. Rev. B, **76** (2007) p. 035435
 5. Handbook of Surface Science. Vol. 3 "Dynamics" Eds. E. Hasselbrink and B.I. Lundqvist. Cap. 17, "Sputtering and laser ablation", Herbert M. Urbassek. ISBN: 978-0-444-52056-2, Elsevier, Amsterdam (2008).
 6. Griem HR. 1997. Principles of Plasma Spectroscopy. New York: Cambridge Univ. Press.
- 30
- 35

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de nanopartículas mediante ablación con láser caracterizado porque se emplea como precursor una solución líquida en forma de gota de tamaño microscópico que comprende una disolución de los precursores de las nanopartículas.
- 10 2. Dispositivo para la producción de nanopartículas que comprende una fuente de irradiación láser (1) y medios (2) para dirigir el haz láser sobre un precursor caracterizado porque comprende además un generador de reloj y atrasos para la sincronización de la fuente láser (1) con un dispensador de gotas (3) para la generación de una gota (5) microscópica que comprende el precursor de las nanopartículas.
- 15 3. Dispositivo para la producción de nanopartículas según la reivindicación anterior caracterizado por que comprende además un dispensador de gotas (3) para la generación de una gota (5) microscópica que comprende el precursor de las nanopartículas.

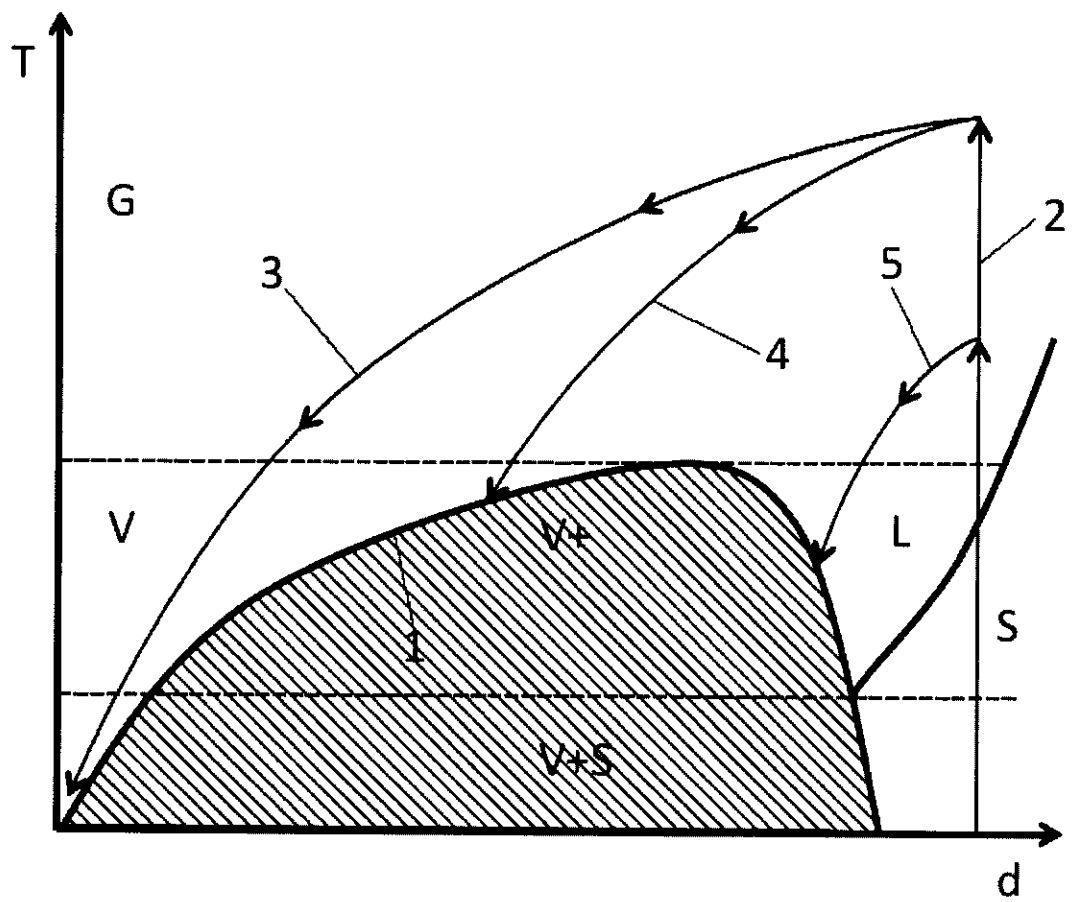


FIG. 1

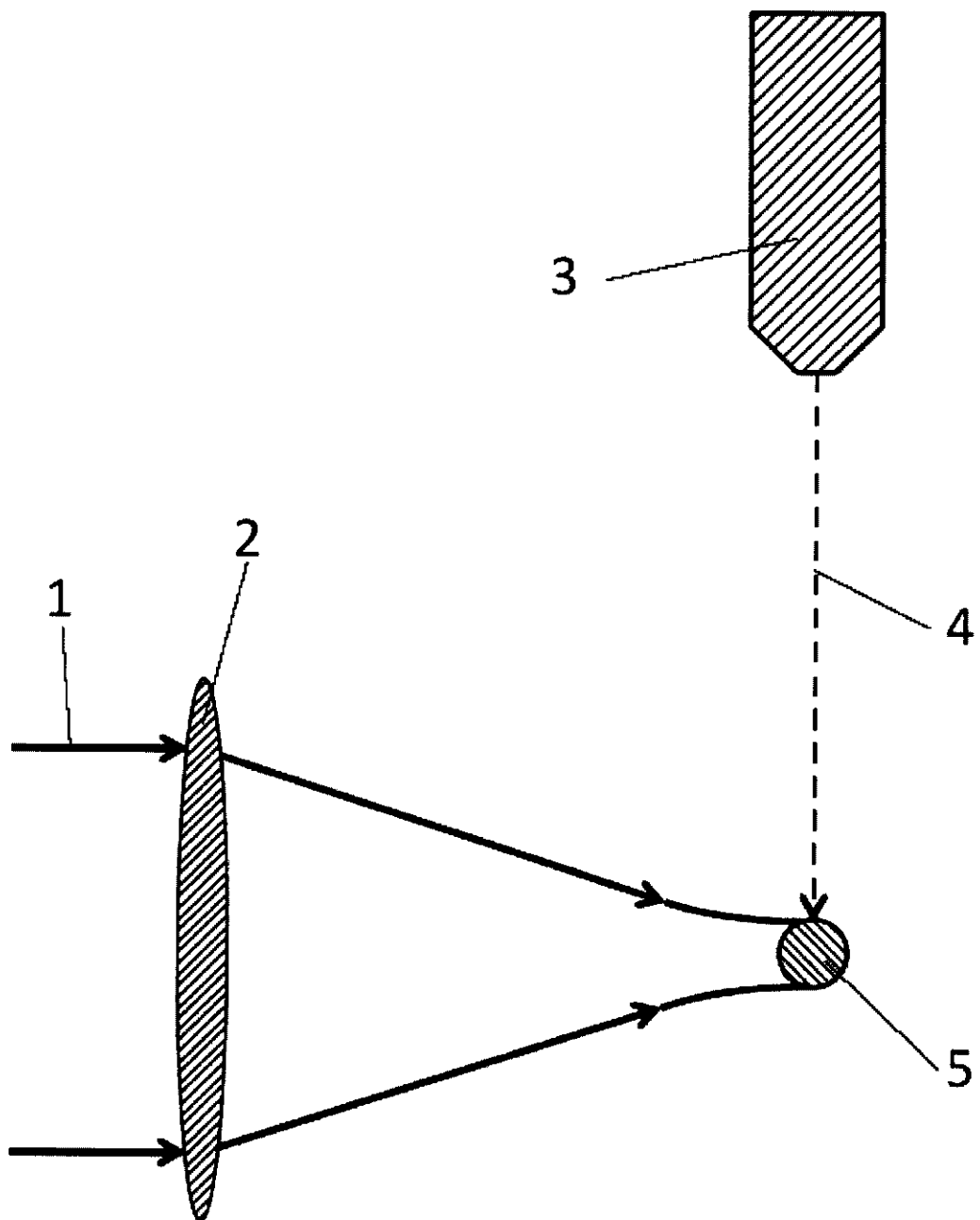


FIG. 2

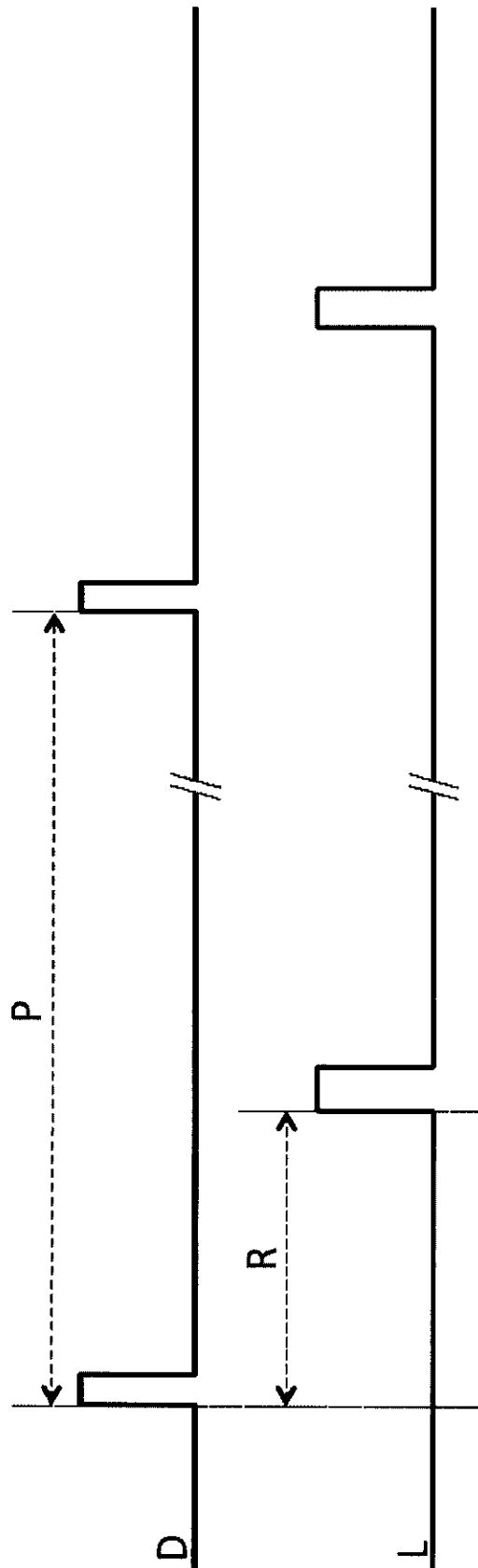


FIG. 3

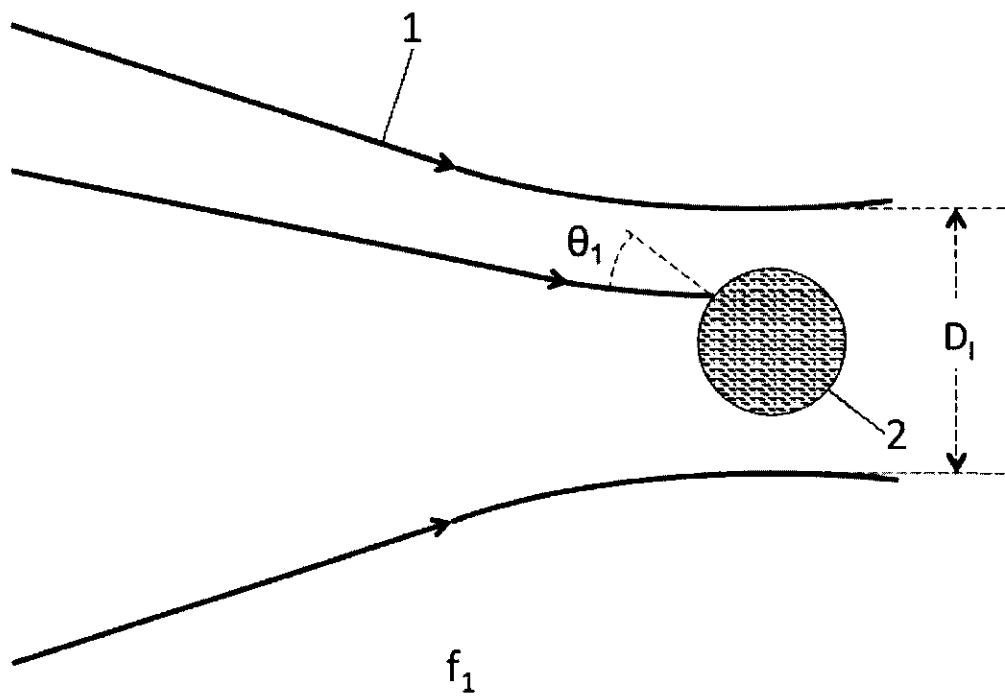


FIG. 4

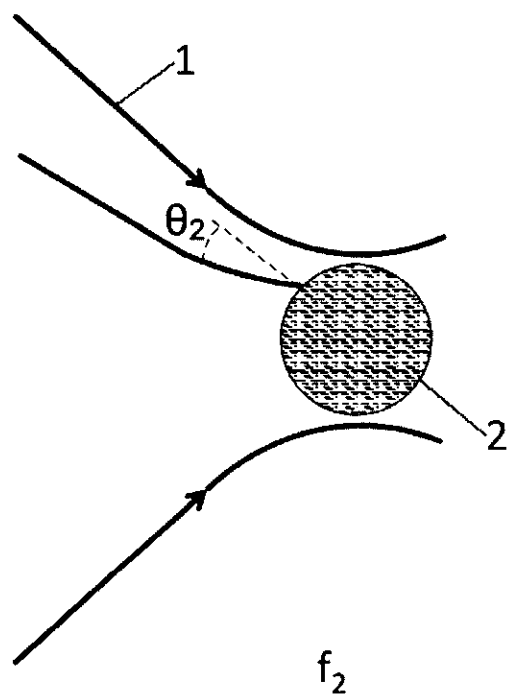


FIG. 5

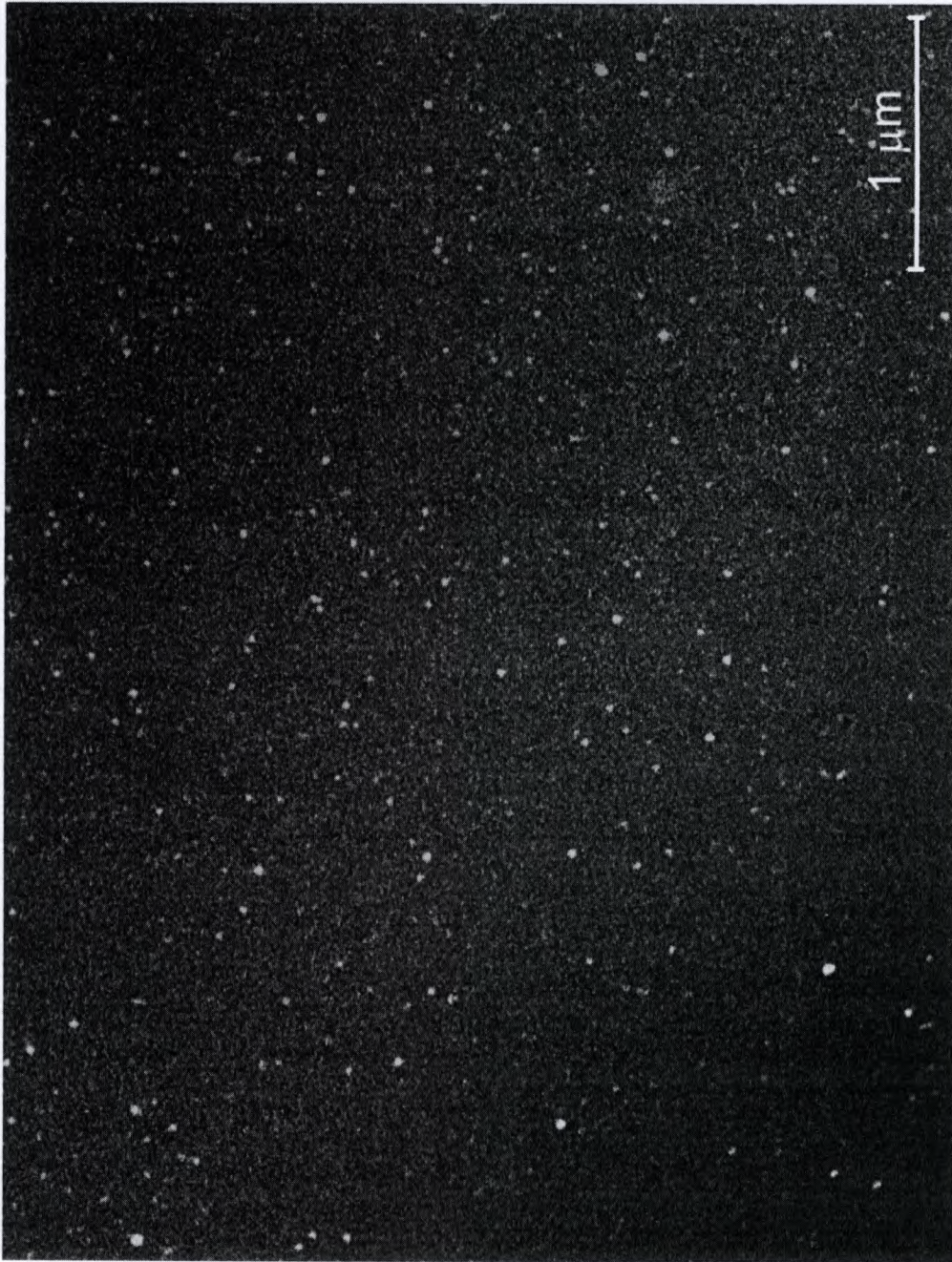
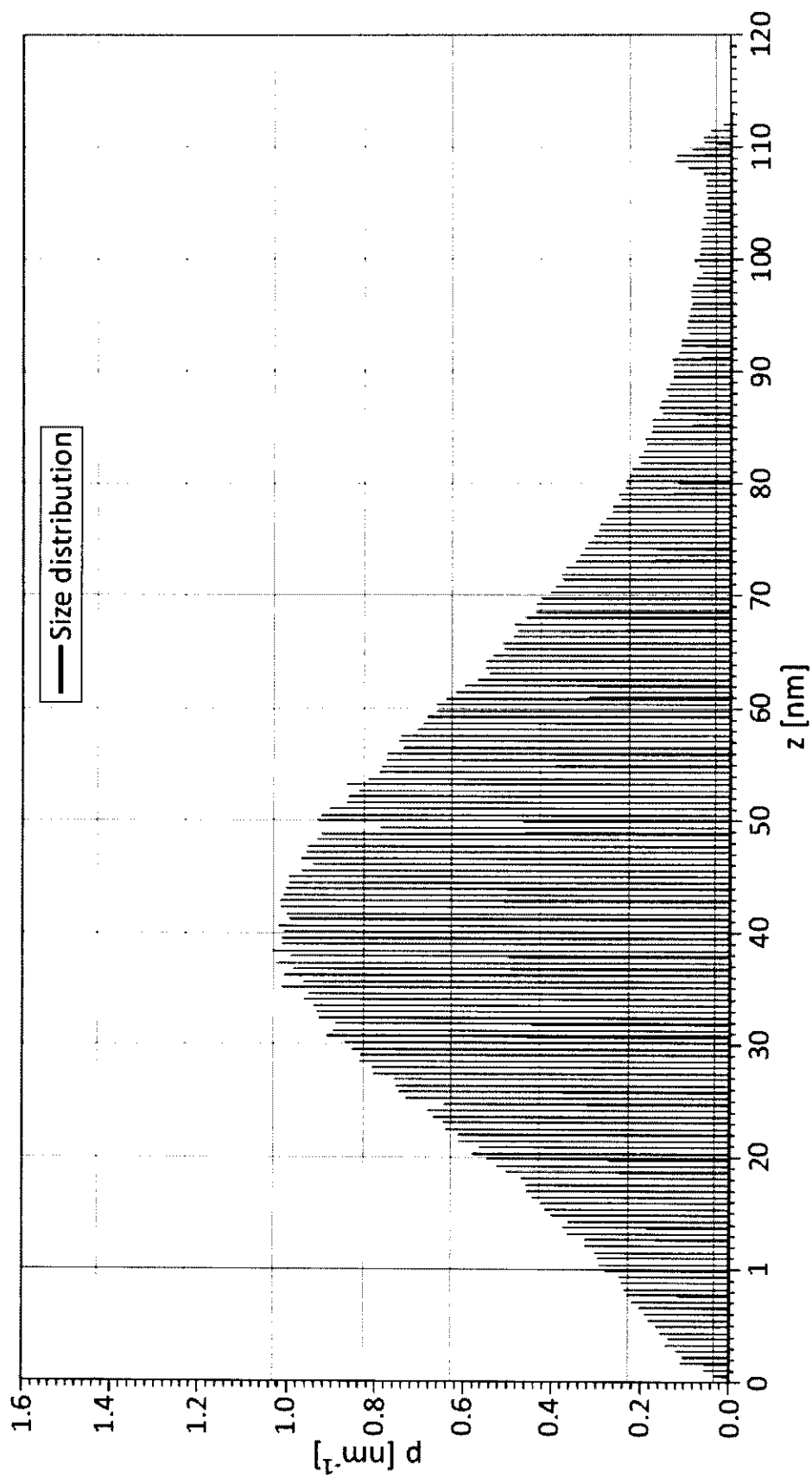


FIG. 6

**FIG. 7**



- ②① N.º solicitud: 201300740
②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.07.2013
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B82Y40/00** (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 7492867 B1 (RICHARDSON MARTIN) 17.02.2009, columna 4, línea 38 – columna 6, línea 42; figuras 1A-D,2.	1-3
Y	US 7361204 B1 (RICHARDSON MARTIN et al.) 22.04.2008, todo el documento.	1-3
Y	US 2008035865 A1 (KOMORI HIROSHI et al.) 14.02.2008, figura 1; párrafos [37-42].	1-3
A	US 2007170377 A1 (NAKANO MASAKI) 26.07.2007, figura 1; párrafos [56-66].	1-3

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:

Fecha de realización del informe
12.11.2013

Examinador
A. Fernández Pérez

Página
1/4

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

B82Y

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.11.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-3	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-3	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	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 7492867 B1 (RICHARDSON MARTIN)	17.02.2009

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 invención, tal cual se reivindica en la reivindicación 1, es un procedimiento para producir nanopartículas por ablación laser, caracterizado por emplear como precursor una solución líquida en forma de gota microscópica que comprende una disolución de los precursores de las nanopartículas.

La reivindicación 2 es una reivindicación de aparato, independiente de 1 que reivindica un dispositivo de producción de nanopartículas que comprende una fuente laser, y medios para dirigir el haz laser sobre un precursor, caracterizado además por comprender un generador de reloj y atrasos para la sincronización de la fuente laser con un dispensador de gotas que genera la gota microscópica.

La reivindicación 3 depende de la anterior y comprende el dispensador de gotas.

D01 describe un procedimiento y un aparato para generar una nube de nanopartículas o nanogotas, a partir de vaporizar una diana (gota microscópica) de una solución de material de nanopartícula, que puede ser, entre otros, un metal de bajo punto de fusión tal como Cu, Zn, Pb, Au, etc. en un solvente de bajo punto de ebullición (agua, alcohol, metano, etc.), utilizando una fuente pulsada de laser, tal como un laser de Nd:YAG. Las gotas son generadas por un generador de gotas, sincronizado con la unidad de laser. La energía del laser se enfoca en un cierto punto situado en la trayectoria de las gotas, de tal modo que cuando la gota atraviesa ese punto, merced a la sincronización entre el generador de gotas y el laser, la energía de este último es absorbida de modo óptimo, evaporándose el solvente y generándose la nube de nanopartículas.

En conclusión, las características de las reivindicaciones 1-3 ya son conocidas del documento D01. Por lo tanto estas reivindicaciones no son nuevas a la vista del estado de la técnica conocido.