

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 426**

21 Número de solicitud: 201730551

51 Int. Cl.:

C08K 3/08 (2006.01)

C08F 226/10 (2006.01)

C01G 1/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

31.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.10.2018

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (88.9%)

C/ Hospital del Rey S/N

09001 Burgos ES y

FUNDACIÓN PARQUE CIENTÍFICO UVA (11.1%)

72 Inventor/es:

VALLEJOS CALZADA, Saúl;

GARCÍA PÉREZ, José Miguel;

GARCÍA GARCÍA, Félix;

SERNA ARENAS, Felipe;

CALVO GREDILLA, Patricia;

GARCÍA CALVO, José;

TORROBA PÉREZ, Tomás;

GARCÍA CALVO, Víctor y

AVELLA ROMERO, Manuel Pedro

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

54 Título: **OBTENCIÓN DE NANO-PARTÍCULAS METÁLICAS MEDIANTE USO DE COPOLÍMEROS EN FORMA DE MEMBRANA**

57 Resumen:

Obtención de nano-partículas metálicas mediante uso de copolímeros en forma de membrana.

Procedimientos de obtención de nano-partículas de un metal M a partir de una disolución de una sal de dicho metal M mediante la utilización de copolímeros en forma de membranas densas (películas o filmes de nano-partículas metálicas. Dichos copolímeros se obtienen poniendo en contacto un iniciador, fotoquímico o térmico, con al menos monómeros de fórmula (1), y donde dicho iniciador se descompone por efecto de la luz o la temperatura formando radicales. Los copolímeros obtenidos en el proceso descrito se caracterizan por sufrir un incremento de entre 1% y 200% de su peso inicial al ser sumergidos en agua. Se describen también los usos de dichos copolímeros en la obtención de nano-partículas metálicas.

ES 2 684 426 A1

DESCRIPCIÓN

**OBTENCIÓN DE NANO-PARTÍCULAS METÁLICAS MEDIANTE USO DE COPOLÍMEROS
EN FORMA DE MEMBRANA**

OBJETO DE LA INVENCION

5

En la presente invención se describe un proceso de obtención de nano-partículas metálicas mediante el uso de copolímeros reticulados y no-reticulados en forma de membrana densa o porosa, o de gel. Dichos copolímeros presentan buena manejabilidad tanto en estado seco como después de hincharlos en agua. Los copolímeros utilizados en el proceso de la presente
10 invención se comportan como reductores de distintos cationes metálicos a su estado fundamental, obteniéndose nano-partículas de diversas morfologías y tamaños dependiendo de la estructura química del copolímero y de las condiciones utilizadas. Las nano-partículas obtenidas mediante el proceso de obtención de la invención se depositan sobre el copolímero homogéneamente, de forma que son fácilmente transferibles.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Hoy en día, las numerosas aplicaciones de las nano-partículas en diversos ámbitos de la vida rutinaria (industria textil, materiales, etc.) así como de la tecnología avanzada (automoción,
20 dispositivos electrónicos, dispositivos avanzados para medicina, etc.) han provocado que se investiguen y se desarrollen nuevos métodos para la obtención de nano-partículas de forma sencilla, directa y a un precio asequible. Por ejemplo, la celda de combustible podría ser en la actualidad una realidad, de no ser por el costoso electrodo de platino que limita enormemente la rentabilidad de los dispositivos. De hecho, nano-partículas de metales como el oro, el
25 paladio, el platino o la plata poseen extraordinarias propiedades electrónicas extrapolables a aplicaciones de catálisis, fotónica, sensores, etc.

Hasta ahora, las nano-partículas de estos metales se obtienen a través de procesos químicos realmente costosos, sobre todo desde el punto de vista energético (Y. Li, Y. Yan, Y. Li, H.
30 Zhang, D. Li y D. Yang, Cryst Eng Comm, 2015, 17, 1833-1838). A modo de ejemplo, se enumeran de forma resumida los pasos para la obtención de nano-partículas de paladio de tamaño controlado:

1. Se realiza una disolución de una sal de paladio(II) en un disolvente orgánico como la *N,N*-dimetilformamida, junto con varios reactivos químicos que inducen la formación de nano-partículas.
2. Bajo atmosfera de un gas inerte, se añade hexacarbonil tungsteno.
- 5 3. Se calienta a 80°C durante una hora.
4. Se centrifuga la mezcla para aislar las nano-partículas de paladio.

Debido a este tedioso procedimiento, a lo largo de los últimos años, y con el objetivo de obtener un método fácil y sencillo para la obtención de nano-partículas metálicas, han sido numerosos los artículos científicos que se han publicado en este sentido (Q. Fan *et al.*, *Sci. Rep.*, 2016, 7, 42172; Y. Zhang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 20642–20649). Ambas referencias proporcionan métodos alternativos para la obtención de nano-partículas metálicas. En concreto Q. Fan *et al.* obtienen nano-partículas de paladio sobre un soporte de TiO₂ mediante fotodeposición (irradiación UV del sustrato y posterior tratamiento térmico a 15 300 °C en N₂). Y. Zhang *et al.* por otro lado hacen uso del homopolímero polivinilpirrolidona (PVP) para obtener nano-partículas de paladio. Ambos métodos de obtención se llevan a temperaturas elevadas por lo que, son poco rentables a nivel económico.

Por otro lado, el desarrollo de materiales poliméricos, en forma de membranas densas hidrofílicas, así como la optimización del proceso de fabricación, y la modificación y/o sustitución de los distintos componentes para la obtención de materiales para su uso en diferentes aplicaciones y que cuenten con buenas propiedades de manejabilidad, supone un paso más en el campo de las nano-partículas. El artículo de J. García-Calvo *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 24999–25004. Sin embargo, no se ha descrito aún un procedimiento de obtención de nano-partículas metálicas mediante la utilización de un copolímero, más general, en el que se obtenga nano-partículas de metales de diversa naturaleza bajo condiciones de obtención sencillas, económicas, sin necesidad de atmósfera inerte y con temperaturas suaves.

30 DESCRIPCIÓN

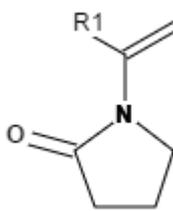
El problema resuelto por la presente invención es proporcionar un proceso de obtención de nano-partículas de diversos metales a partir de disoluciones de sales de dicho metal, sencillo,

económico, y donde dichas nano-partículas, sean fácilmente transferibles, es decir, que puedan ser aisladas para su almacenamiento o posterior utilización de manera sencilla.

Dicho problema se resuelve mediante la utilización de copolímeros fáciles de fabricar y totalmente modificables, que inducen la formación de nano-partículas metálicas sobre la superficie de los mismos cuando éstos son sumergidos en disoluciones que contienen sales inorgánicas de dichos metales.

Por tanto, el procedimiento de obtención de nano-partículas de un metal M, de la presente invención, comprende los siguientes pasos:

- 10 (a) obtención de un copolímero, donde dicha obtención comprende poner en contacto un iniciador, fotoquímico o térmico, con al menos monómeros de formula (I):



(I)

- 15 donde R₁ se selecciona entre H o metilo, y donde el copolímero se caracteriza por sufrir un incremento de entre 1% y 200% de su peso inicial al ser sumergido en agua;

- (b) realizar una inmersión del copolímero obtenido en el paso (a) en una disolución de una sal de un metal M;

- 20 y donde el iniciador se descompone por efecto de la luz o la temperatura formando radicales.

A efectos de la presente invención, la realización de una inmersión implica que el copolímero se encuentra totalmente sumergido en la disolución utilizada.

- 25 En una realización preferente la disolución es una disolución acuosa. En otra realización preferente la disolución es una disolución en dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), dioxano, N-metilpirrolidona (NMP), metanol, etanol, hidrocarburos clorados como el triclorometano (CHCl₃) o el diclorometano

(CH₂Cl₂), acetato de etilo, acetona, acetonitrilo, dietil éter, éter de petróleo o disopropil éter.

En una realización preferente la disolución es una disolución en dimetilformamida (DMF)

A efectos de la presente invención, un radical es un átomo, molécula o ion que comprende un electrón desapareado.

5

El iniciador utilizado en el paso (a) de la presente invención, es un iniciador que por efecto de la luz o la temperatura se descompone formando radicales, donde dicho iniciador es un iniciador fotoquímico o térmico.

10 A efectos de la presente invención se entiende que un iniciador se descompone formando radicales, cuando por efecto de la luz o la temperatura, se descompone formando radicales, o formando otras especies que dan lugar en una etapa posterior de la descomposición a radicales.

15 Los copolímeros obtenidos en el paso (a) del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención son membranas densas o sólidas.

En una realización de la invención se obtienen membranas porosas mediante procesos de espumado químico y/o físico a partir de las membranas sólidas o copolímeros obtenidos en el
20 paso (a) del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención. Como ejemplos de proceso de espumado físico está la disolución de gas a alta presión (CO₂ y/o N₂), y como procesos de espumado químico se incluyen algunos ejemplos no limitantes, como la lixiviación a partir de sales o mezclas de polímeros, o la utilización de agentes de espumado químicos endo o exotérmicos que producen la estructura celular por calentamiento y liberación del gas,
25 y en general cualquier proceso de espumado que origine una estructura porosa dentro de la membrana sólida.

El procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención hace uso, por tanto, de copolímeros reticulados, así como de copolímeros no-reticulados, y que presentan tanto forma
30 de membrana densa o porosa, como de gel, donde dichos copolímeros se caracterizan por sufrir un incremento de entre 1% y 200% de su peso inicial al ser sumergidos en agua. Preferentemente dichos copolímeros se caracterizan por sufrir un incremento de entre 30% y 150% de su peso inicial al ser sumergidos en agua, más preferentemente de entre 40% y 70%, más preferentemente de 50%.

La composición química del copolímero, la cantidad del iniciador utilizado en su obtención y la concentración de la sal metálica, influyen en el proceso de obtención de las nano-partículas y, además, determinan el tamaño y la forma de las mismas. Una de las ventajas del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención reside en su sencillez, ya que se generan simplemente por inmersión del copolímero en las citadas disoluciones. Además, a diferencia de otros métodos, la inmersión del copolímero se realiza a temperatura ambiente (1 °C a 50 °C) lo que hace que la economía energética del proceso de fabricación sea prácticamente despreciable. Por último, una vez generadas las nano-partículas en la superficie del copolímero, éstas son fácilmente trasferibles a otro material soporte, a una disolución, o simplemente a un recipiente para su almacenamiento. En la figura **5B** se ve cómo se pueden transferir (simplemente mediante arrastre) las nano-partículas obtenidas en la superficie de dichos copolímeros. La figura 5B de la izquierda muestra el arrastre de las nano-partículas, mientras que la figura 5B de la derecha muestra una visión aumentada de dichas nano-partículas. En la figura **5A** se observa una vista de nano-partículas de oro, [Au(0)] depositadas sobre la superficie del copolímero, antes de su transferencia. La imagen 5A arriba muestra la vista superior de las nano-partículas (vista de la nano-partícula encima del copolímero), mientras que las dos imágenes 5A abajo muestran distintos aumentos de las nano-partículas, tomadas desde la cara opuesta, es decir, la cara en que las nanopartículas están en contacto con el copolímero.

En una realización preferente de la invención el iniciador fotoquímico se selecciona independientemente entre 1-Hidroxiclohexil fenilcetona, 2-Bencil-2-N,N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, Benzofenona, 2-Metil-1-(4-(metiltio)fenil)-2-morfolino propan-1-ona, 2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, Oxido de Bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina, 4-(2-hidroxietoxi)fenil-(2-hidroxi-2-metilpropil)cetona, Bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4-, 4-trimetilpentil fosfina, metil- Benzofenona, Metilbenzoilformato, 2,2-Dietoxiacetofenona, 2,2-Di-sec-butoxiacetofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, Oligo(2-hidroxi-2-hidroxi-2-metil-1-(4-(1-metilvinil) fenil)propanona, Oligo(2-hidroxi-2-hidroxi-2-metil-1-(4-(1-metilvinil) fenil)propanona, p-fenil benzofenona o Oxido de 2,4,6-trimetil benzoildifenil fosfina.

En una realización del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, el iniciador es 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona.

En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención el iniciador térmico se selección independientemente entre 2-metilbutanonitrilo, 2-

metilenbutanonitrilo, 2-metilbut-2-enonitrilo, 2,3-bis(2-metoxi-2-metilpropil)-2,3-dimetilsuccinonitrilo.

5 En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, la obtención del copolímero del paso (a) se realiza con la utilización de un iniciador que se descompone formando radicales por efecto de la luz o la temperatura, donde dicho iniciador se encuentra en una cantidad de entre 0.0075 % molar y 7.5% molar, preferentemente en una cantidad de entre 0.5 y 2.5% molar, más preferentemente de 0.75 % molar.

10 Variando las cantidades y el tipo de monómeros con los que se fabrican los copolímeros, se consigue controlar la forma y el tamaño de las nano-partículas que se depositan en la superficie de la membrana. A efectos de la presente invención son ejemplos no limitantes de metales M, susceptibles a ser depositados en forma de nano-partículas: el oro [Au], el platino
15 [Pt], el paladio [Pd], la plata [Ag], el cobre [Cu], el níquel [Ni], el cobalto [Co], el rodio [Rh], el iridio [Ir], el zinc [Zn], el cadmio [Cd], el aluminio [Al], el titanio [Ti], el vanadio [V], el cromo [Cr], manganeso [Mn] o hierro [Fe]. En una realización preferente, el metal M se selecciona entre: oro [Au], platino [Pt], paladio [Pd], plata [Ag], cobre [Cu], níquel [Ni] o cobalto [Co]. Más preferentemente el metal M se selecciona entre: oro [Au], platino [Pt], paladio [Pd], plata [Ag]
20 o cobre [Cu]. Aún más preferentemente el metal M se selecciona entre oro [Au] o paladio [Pd].

La formación de las nano-partículas se produce al sumergir las membranas en soluciones de sales metálicas, sin necesidad de realizar cualquier otra operación de laboratorio. El proceso de reducción de los cationes metálicos a metales, así como la deposición homogénea sobre
25 la superficie del material, se produce sin atmosfera controlada y a temperatura ambiente, de entre 1 °C a 50 °C, más preferentemente entre 15°C y 30 °C, aún más preferentemente a 20 °C. Por tanto, los copolímeros descritos en la presente invención se pueden utilizar como materiales para obtención directa de nano-partículas metálicas, obteniéndose además tanto diferentes formas como diferente tamaño de las mismas, mediante variación en las
30 condiciones y copolímero utilizados.

A efectos de la presente invención, se define una nano-partícula de un metal M, como una partícula de dicho metal M que tiene un tamaño comprendido entre 1×10^{-5} y 1×10^{-9} m. Mas preferentemente, las nano-partículas tienen un tamaño comprendido entre 10×10^{-6} y 1×10^{-7} m.

Las nano-partículas obtenidas según el procedimiento de la presente invención presentan diferentes formas, entre las que se citan de manera no limitante: icosaédros, la forma de cristal denominada rosa del desierto, escamas, triángulos, tetraedros, formas en racimos, formas esféricas, formas elipsoides o formas tubulares.

5

Las nano-partículas obtenidas en el procedimiento de la presente invención se depositan en el copolímero con formas y tamaños homogéneos, de distinta naturaleza dependiendo de las condiciones del proceso (p.ej. concentración de la sal metálica), o del copolímero obtenido (i.e. iniciador utilizado y monómeros utilizados). Esta homogeneidad de forma y tamaño es una clara ventaja, dado que se pueden controlar factores como la aglomeración o la superficie de contacto.

10

A efectos de la presente invención, el término copolímero se utiliza de manera equivalente al término membrana, debido a la estructura de membrana de los copolímeros descritos en el presente documento.

15

El término polímero se refiere a una molécula que comprende una o más unidades estructurales que se repiten sucesivamente. Dichas unidades se denominan monómeros. Los polímeros se obtienen por la unión repetitiva de dichos monómeros mediante un proceso denominado polimerización.

20

El término copolímero se refiere a un polímero que comprende al menos dos monómeros diferentes.

Se denomina copolímero reticulado, un copolímero que forma una red mediante la unión de diferentes cadenas poliméricas. La formación de dicha red a partir de diferentes cadenas poliméricas se denomina reticulación o entrecruzamiento, y requiere al menos un monómero que posee dos o más grupos funcionales susceptibles a polimerizar.

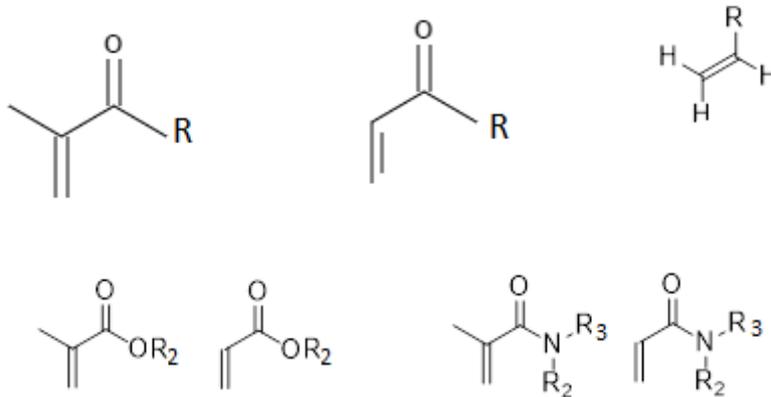
25

A efectos de la presente invención los polímeros se obtienen por unión de monómeros donde los monómeros comprenden grupos polimerizables.

30

A efectos de la presente invención son ejemplos no limitantes de grupos polimerizables alguno de los grupos seleccionados entre el grupo vinilo, metacrilato, acrilato, metacrililo, acrililo, metacrilamida o acrilamida.

5 Dichos grupos polimerizables se representan de acuerdo con las siguientes formulas:

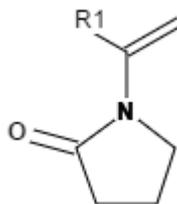


(donde R se selecciona independientemente entre halógeno, pirrolidona, alquil, alquenil o aril, o donde R es otro grupo polimerizable, y R₂ o R₃ se seleccionan independientemente entre H o un grupo alquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alcoxialquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, o un grupo poliaromático que contiene o no heteroátomos, o donde R es otro grupo polimerizable).

10

Los monómeros utilizados en el paso (a) descrito en la presente invención, pueden ser tanto monómeros comerciales, como monómeros de síntesis.

15 De acuerdo con la presente invención, la obtención del copolímero del paso (a) comprende poner en contacto un iniciador, fotoquímico o térmico, con al menos monómeros de formula (I):



(I)

donde el iniciador se descompone formando radicales por efecto de la luz o la temperatura y donde el copolímero obtenido se caracteriza por sufrir un incremento de entre 1% y 200% de su peso inicial al ser sumergido en agua.

5 En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, la obtención del copolímero del paso (a) comprende monómeros de *N*-vinilpirrolidona.

10 En una realización del proceso de la invención, la obtención del copolímero del paso (a) comprende además monómeros con un grupo que se selecciona independientemente entre alquinilo, carbonilo, aleno o imina.

15 En una realización preferente la obtención del copolímero del paso (a) comprende además monómeros con un grupo alquinilo, más preferentemente metacrilato de propargilo.

En otra realización preferente la obtención del copolímero del paso (a) comprende además monómeros con un grupo alquinilo seleccionados entre but-3-in-1-il metacrilato o pent-3-in-1-il metacrilato.

20 En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, la obtención del copolímero del paso (a) comprende además monómeros acrilato. En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la presente invención, el monómero acrilato es un monómero seleccionado entre acrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de laurilo o ácido acrílico. Mas
25 preferentemente el monómero acrilato se selecciona entre acrilato de butilo o acrilato de 2-hidroxietilo.

30 En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, la obtención del copolímero del paso (a) de acuerdo con lo descrito anteriormente, comprende además monómeros acrilato y/o monómeros con un grupo que se selecciona independientemente entre alquinilo, carbonilo, aleno o imina.

El copolímero del paso (a) comprende además otros monómeros de síntesis o comerciales que pueden ser entrecruzantes o no. Un monómero entrecruzante es un monómero que posee dos o más grupos polimerizables.

- 5 A efectos de la presente invención, los monómeros comerciales incluyen, pero no se limitan a monómeros seleccionados entre acrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de laurilo o ácido acrílico. Preferentemente los monómeros utilizados en el copolímero obtenido en el paso (a) de la invención se seleccionan entre: acrilato de butilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, estireno, metacrilato de propargilo,
- 10 metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de laurilo, acetato de vinilo, ácido metacrílico, anhídrido metacrílico, metacrilamida, cloruro de metacrilato o metacrilato de 2-*N,N*-dimetilaminoetilo.

En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, la obtención del copolímero del paso (a) de acuerdo con lo descrito anteriormente comprende además monómeros entrecruzantes, que poseen dos o más grupos polimerizables. En una realización preferente dichos monómeros entrecruzantes se seleccionan entre dimetacrilato de etilenglicol o anhídrido metacrílico.

- 20 En una realización preferente el monómero entrecruzante es dimetacrilato de etilenglicol. En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, la polimerización descrita en el paso (a), se lleva a cabo en disolución o en bloque.

A efectos de la presente invención se denomina polimerización en bloque, o polimerización en masa, a la técnica de polimerización en la cual solamente los monómeros y el iniciador están presentes en el medio de reacción. En el caso de que la polimerización se realice por iniciación térmica sin necesidad de iniciador, solamente están presentes los monómeros en el medio de reacción.

- 30 A efectos de la presente invención se denomina polimerización en disolución a la técnica de polimerización en la cual además de los monómeros e iniciador, se emplea un disolvente.

El tiempo de inmersión en el paso (b) puede variar entre 1 minuto y 48 horas, más preferentemente entre 20 y 48 horas, más preferentemente 20 horas.

En una realización preferente, el paso (b), del proceso descrito en la presente invención, comprende la inmersión en una disolución en agua, que comprende una concentración molar entre $1 \cdot 10^{-10}$ M y 10 M, más preferentemente entre $1 \cdot 10^{-5}$ M y $1 \cdot 10^{-2}$ M, de una sal metálica.

En una realización preferente el agua es agua desionizada.

5

En una realización más preferente del paso (b) del proceso de la presente invención, la disolución acuosa comprende una concentración $1 \cdot 10^{-4}$ M de una sal metálica.

En otra realización más preferente del paso (b) del proceso de la presente invención, la disolución acuosa comprende una concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M de una sal metálica.

10

En otra realización más preferente del paso (b) del proceso de la presente invención, la disolución acuosa comprende una concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M de una sal metálica.

En una realización preferente el anión de la sal metálica se selecciona entre un cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, borato, tetrafluoroborato, fosfato, carbonato, bicarbonato, clorato, perclorato, sulfato, sulfuro, nitrito o nitrato. Mas preferentemente el anión de la sal metálica es un cloruro. Más preferentemente el anión de la sal metálica es un tetrafluoroborato. Las sales metálicas pueden ser sales comerciales anhidras o hidratadas.

15

20

En una realización preferente del paso (b) del proceso de la presente invención, la sal metálica es ácido tetracloroáurico (HAuCl_4).

En otra realización preferente del paso (b) del proceso de la presente invención, la sal metálica es perclorato de plata(I) n-hidrato. ($\text{AgClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

25

En otra realización preferente del paso (b) del proceso de la presente invención, la sal metálica es cloruro de paladio(II) di-cloruro sódico ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$).

En otra realización preferente del paso (b) del proceso de la presente invención, la sal metálica es tetrafluoroborato de cobalto(II) hexahidrato ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

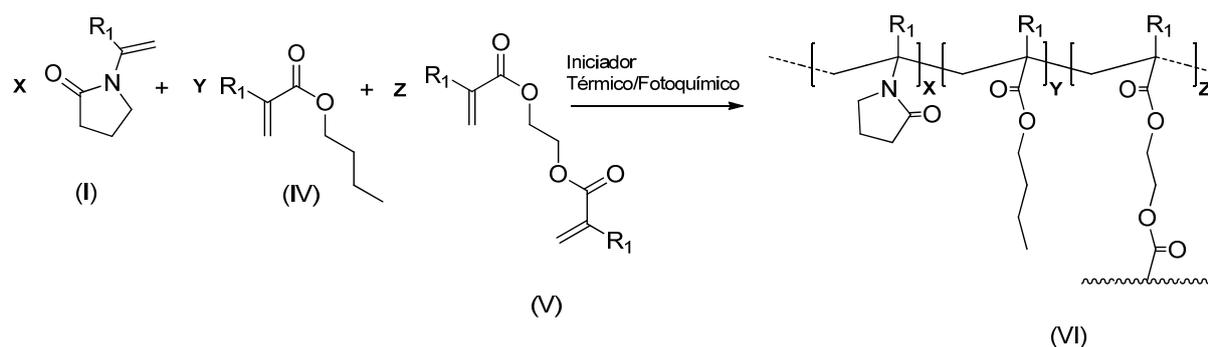
30

En otra realización preferente del paso (b) del proceso de la presente invención, la sal metálica es dicloruro de platino(II) di-cloruro sódico ($\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$).

En otra realización preferente del paso (b) del proceso de la presente invención, la sal metálica es perclorato de níquel(II) hexahidrato ($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

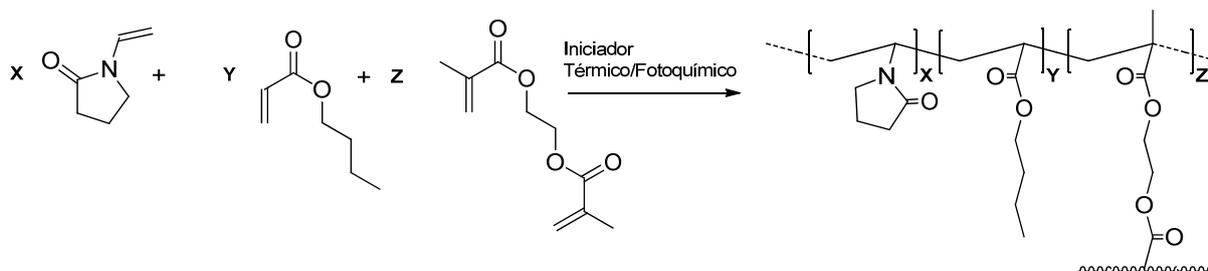
La estructura química de los copolímeros obtenidos en el paso (a) del proceso de la invención (i.e. copolímeros que comprenden monómeros de N-vinilpirrolidona), y las condiciones de su obtención (i.e. utilización de un iniciador que por efecto de la luz o la temperatura se descompone formando radicales), resultan en la obtención de las nano-partículas de acuerdo con el proceso de la presente invención. Las siguientes realizaciones recogen la obtención de copolímeros de acuerdo con el paso (a) del proceso de la invención, en los cuales se utiliza un iniciador que por efecto de la luz o la temperatura se descompone formando radicales y además monómeros de N-vinilpirrolidona. Los procesos de obtención de estos copolímeros se recogen de manera ilustrativa en los ejemplos 1 a 4. Dichos copolímeros se utilizan en la preparación de nano-partículas metálicas de acuerdo con el proceso de la invención tal como se recoge de manera ilustrativa en los ejemplos 5 y 6. Dichas nano-partículas presentan formas y tamaños diferentes dependiendo de la estructura del copolímero empleado y de las condiciones de obtención de dicho copolímero.

En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, la obtención del copolímero del paso (a) comprende poner en contacto un iniciador fotoquímico que por efecto de la luz o la temperatura se descompone formando radicales con monómeros de fórmula (I), descritos anteriormente, monómeros de fórmula (IV) y monómeros entrecruzantes de fórmula (V), obteniéndose un copolímero de fórmula (VI):



donde cada R_1 se selecciona independientemente entre H o CH_3 , Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros; y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, el paso (a) descrito en la presente invención, se lleva a cabo poniendo en contacto un iniciador que por efecto de la luz o la temperatura se descompone formando radicales con de dimetacrilato de etilenglicol, *N*-vinil pirrolidona y acrilato de butilo. En dicha realización preferente y el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (VII):



(VII)

donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros, y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

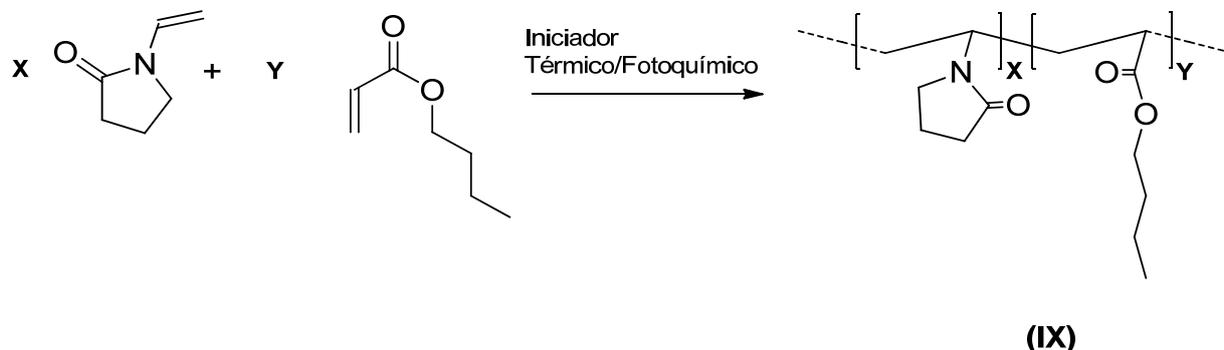
10 En dicha realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la presente invención, se utilizan los monómeros comerciales *N*-vinil pirrolidona (donde R_1 es H), acrilato de butilo (donde R_1 es H), y dimetacrilato de etilenglicol (donde R_1 es CH_3).

15 En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (VII) donde Z es 10% del número total de monómeros y la proporción de X respecto a Y es de 1:4.

20 En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, en el paso (b), se realiza la inmersión del copolímero de formula (VII) en una disolución acuosa de cloruro de paladio(II) di-cloruro sódico a una concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M.

En otra realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, la obtención del copolímero del paso (a) comprende poner en contacto un iniciador que por efecto de la luz o la temperatura se descompone formando radicales, con *N*-vinil

pirrolidona y acrilato de butilo. En dicha realización preferente el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (IX):



donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

5

En dicha realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la presente invención, se utilizan los monómeros comerciales *N*-vinil pirrolidona (donde R₁ es H) y acrilato de butilo.

10 En una realización preferente, el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (IX), donde la proporción de X respecto a Y es de 1.5:1.

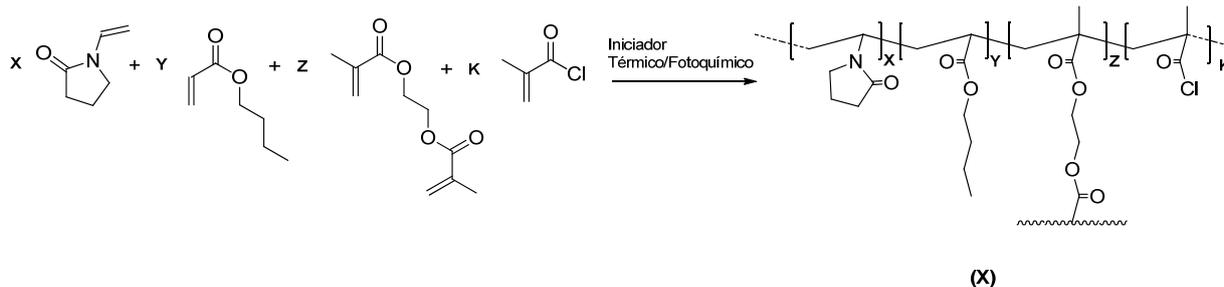
En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, en el paso (b), se realiza la inmersión del copolímero obtenido en el paso (a), en una disolución acuosa de ácido tetracloroáurico a una concentración 5 · 10⁻³ M.

15

En otra realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, la obtención del copolímero del paso (a) comprende poner en contacto un iniciador que por efecto de la luz o la temperatura se descompone formando radicales, con *N*-vinil pirrolidona, acrilato de butilo, dimetacrilato de etilenglicol y cloruro de metacrililo. En dicha

20

realización preferente, el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (X):



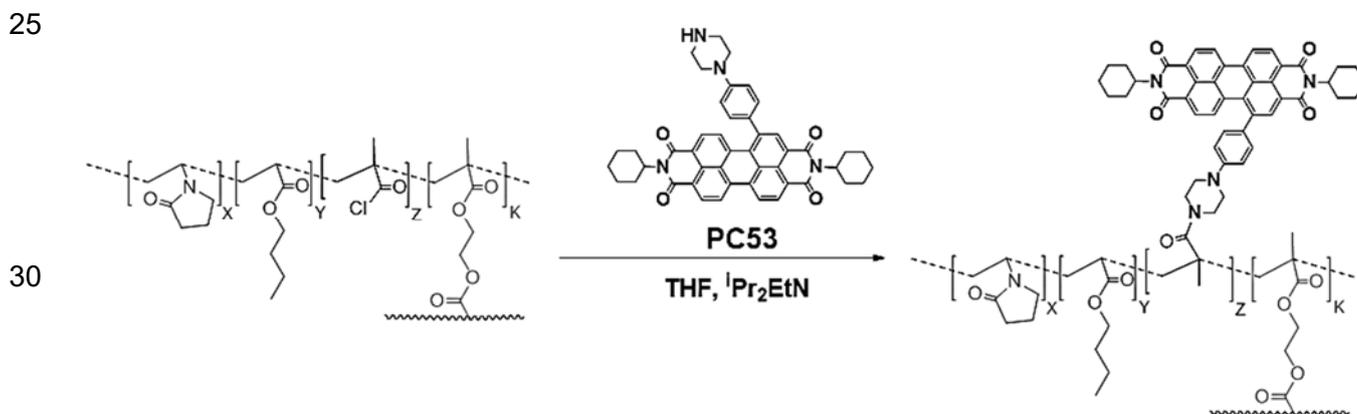
donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros, donde K representa entre el 1% a 10% del número total de monómeros, y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

5 En dicha realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la presente invención, se utilizan los monómeros comerciales *N*-vinil pirrolidona (donde R₁ es H), acrilato de butilo, cloruro de metacrilato, y dimetacrilato de etilenglicol.

10 En una realización preferente, el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (X), donde Z representa 5% del número total de monómeros, K representa 5% del número total de monómeros y la proporción de X respecto a Y es de 1.5:1.

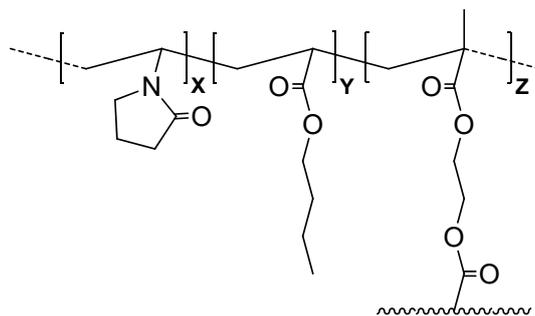
15 En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, en el paso (b), se realiza la inmersión del copolímero obtenido en el paso (a), en una disolución acuosa de ácido tetracloroáurico a una concentración $1 \cdot 10^{-4}$ M.

20 En otra realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, la obtención del copolímero del paso (a) comprende poner en contacto un iniciador que por efecto de la luz o la temperatura se descompone formando radicales, con *N*-vinil pirrolidona, acrilato de butilo, dimetacrilato de etilenglicol y cloruro de metacrilato para dar lugar al copolímero de fórmula (X), y además poner en contacto el copolímero de fórmula (X) con N,N'-bis(ciclohexil)-1-(4-[4-piperazin-1-il]fenil)perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida (PC53). En dicha realización preferente el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (XII):



donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros, donde K representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

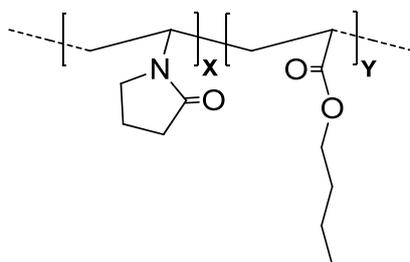
- 5 En una realización preferente del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención, el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (XII), donde Z representa un 5% del número total de monómeros, K representa 5% del número total de monómeros, y la proporción de X respecto a Y es de 1.5:1.
- 10 En una realización preferente, en el paso (b) del procedimiento de obtención de nano-partículas descrito en la presente invención se realiza la inmersión del copolímero obtenido en el paso (a), en una disolución acuosa de cloruro de paladio(II) di-cloruro sódico a una concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M.
- 15 Una realización de la invención se refiere a copolímeros de fórmula (VII):



(VII)

donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros, y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

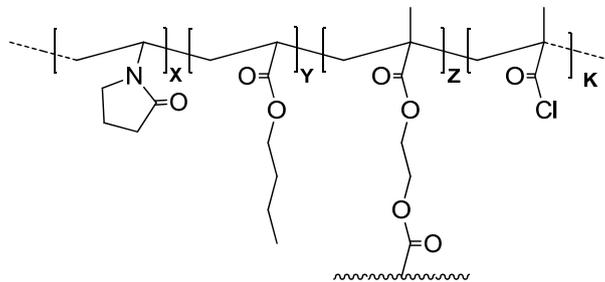
- 20 Otra realización preferente de la invención se refiere a copolímeros de fórmula (IX):



(IX)

donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

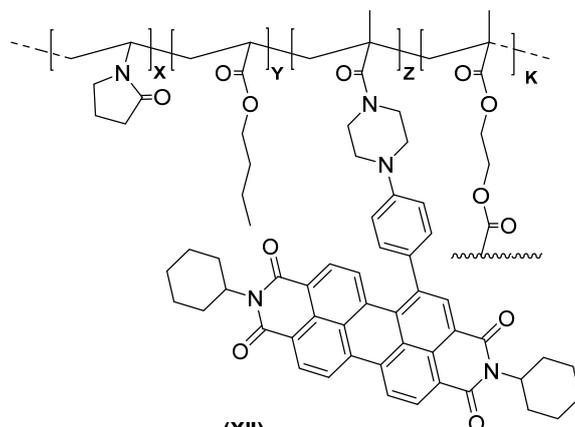
Otra realización preferente de la invención se refiere a copolímeros de fórmula (X):



(X)

- 5 donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros, donde K representa entre el 1% a 10% del número total de monómeros, y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

Otra realización preferente de la invención se refiere a copolímeros de fórmula (XII):



(XII)

- 10 donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros, donde K representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

- 15 Una realización de la invención se refiere a las nano-partículas de un metal M obtenibles de acuerdo con el procedimiento de obtención descrito en la presente invención.

- Una realización de la invención se refiere al uso de cualquiera de los copolímeros obtenidos en el paso (a) en la obtención de nano-partículas de un metal M de acuerdo con el proceso
20 de obtención descrito en la presente invención.

Otra realización preferente de la presente invención se refiere al uso de cualquiera de los copolímeros de fórmula (VII), (IX), (X) o (XII) en la obtención de nano-partículas de un metal M.

- 5 Otra realización preferente de la presente invención se refiere al uso de cualquiera de los copolímeros de fórmula (VII), (IX), (X) o (XII) en la obtención de nano-partículas de un metal M de acuerdo con el procedimiento de obtención descrito en la presente invención.

Una realización preferente de la invención se refiere al uso de cualquiera de los copolímeros de fórmula (VII), (IX), (X) o (XII) en la obtención de nano-partículas de: oro [Au], platino [Pt], paladio [Pd], plata [Ag], cobre [Cu], níquel [Ni], cobalto [Co], rodio [Rh], iridio [Ir], zinc [Zn], cadmio [Cd], aluminio [Al], titanio [Ti], vanadio [V], cromo [Cr], manganeso [Mn] o hierro [Fe]. En una realización preferente, el metal M se selecciona entre oro [Au], platino [Pt], paladio [Pd], plata [Ag], cobre [Cu], níquel [Ni] o cobalto [Co]. Más preferentemente el metal M se selecciona entre oro [Au], platino [Pt], paladio [Pd], plata [Ag] o cobre [Cu]. Aún más preferentemente el metal M se selecciona entre oro [Au] o paladio [Pd].

En general el copolímero obtenido en el paso (a) del procedimiento de obtención de nano-partículas de la presente invención, tanto si comprende monómeros comerciales o no, se puede realizar por cualquiera de los procedimientos descritos en la literatura para la polimerización de enlaces múltiples.

Los copolímeros obtenidos en el paso (a) del procedimiento de obtención de nano-partículas de la presente invención, así como las membranas, filmes, recubrimientos y materiales en estado sólido que se obtienen a partir de estos, se caracterizan por una combinación de propiedades mecánicas tanto en seco, como en hinchado (es decir, con agua dentro de la red polimérica), que los convierte en materiales adecuados para la elaboración de membranas densas que se pueden emplear en la obtención de nano-partículas de distintos metales con diversa morfología y tamaño, de acuerdo con lo descrito en la presente invención.

Es decir, los copolímeros obtenidos en el paso (a) del procedimiento de obtención de nano-partículas de la invención actúan como sustrato para la formación y crecimiento de nano-partículas metálicas con diferentes formas y tamaños.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- Figura 1.** Copolímero de fórmula (VII) preparado según el Ejemplo 1, tras la inmersión durante 20 horas en una disolución de cloruro de paladio(II) di-cloruro sódico $5 \cdot 10^{-3}$ M. La Figura **1A** muestra la estructura química y obtención de dicho copolímero de fórmula (VII). La Figura **1B** muestra la caracterización de nano-partículas de paladio en estado de oxidación 0, [Pd(0)] que están depositadas sobre el copolímero de fórmula (VII), mediante microscopía electrónica de barrido a distintos aumentos.
- Figura 2.** Copolímero de fórmula (IX) preparado según el Ejemplo 2, tras la inmersión durante 20 horas en una disolución de ácido tetracloroáurico $5 \cdot 10^{-3}$ M. La Figura **2A** muestra la estructura química del copolímero. La Figura **2B** muestra la caracterización de nano-partículas de oro en estado de oxidación 0, [Au(0)], que están depositadas sobre el copolímero de fórmula (IX), mediante microscopía electrónica de barrido a distintos aumentos.
- Figura 3.** Copolímero de fórmula (X) preparado según el Ejemplo 3, tras la inmersión durante 20 horas en una disolución de ácido tetracloroáurico $5 \cdot 10^{-4}$ M. La Figura **3A** muestra la estructura química del copolímero. La Figura **3B** muestra la caracterización de nano-partículas de oro en estado de oxidación 0, [Au(0)], que están depositadas sobre el copolímero de fórmula (X), mediante microscopía electrónica de barrido a distintos aumentos.
- Figura 4.** Copolímero de fórmula (XII) preparado según el Ejemplo 4, tras la inmersión durante 20 horas en una disolución de cloruro de paladio(II) di-cloruro sódico $5 \cdot 10^{-3}$ M. La Figura **4A** muestra la estructura química del copolímero. La Figura **4B** muestra la caracterización de nano-partículas de paladio en estado de oxidación 0, [Pd(0)], que están depositadas sobre el copolímero de fórmula (XII), mediante microscopía electrónica de barrido.
- Figura 5.** Proceso de transferencia de las nano-partículas de oro obtenidas según la presente invención, a través de imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM). La Figura **5A** muestra un ejemplo de la vista "aérea" de nano-partículas de oro, [Au(0)], sobre el copolímero antes de su transferencia. La imagen de arriba muestra dichas nano-partículas desde arriba (encima del copolímero), y las imágenes de abajo muestran una vista de las mismas nano-partículas tomada desde abajo (es decir desde la superficie opuesta del copolímero). La figura

de la derecha. La Figura **5B** muestra otro ejemplo de arrastre y agrupamiento de las nanopartículas obtenidas según el proceso de la invención, para su transferencia.

Figura 6. Imágenes del microscopio óptico de barrido en las que se muestra el efecto de la concentración del iniciador, que se descompone formando radicales, utilizado (2,2-Dimetoxi-2-fenilacetofenona) en la obtención de las nano-partículas de acuerdo con el proceso de la invención. A la izquierda vemos una muestra del copolímero de fórmula (VII) realizado según el Ejemplo 1, utilizando un 0.0075 % molar de iniciador, en el centro un 0.75 % y a la derecha un 7.5 %.

10

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos ilustrativos no pretenden ser limitantes y describen:

- a) la preparación de copolímeros de acuerdo con el paso (a) del proceso de la presente invención: un copolímero de fórmula VII (Ejemplo 1), un copolímero de fórmula IX (Ejemplo 2), copolímero de fórmula X (Ejemplo 3), y un copolímero de fórmula XII (Ejemplo 4).
- b) la preparación de nano-partículas de paladio [Pd(0)] a partir de los copolímeros de fórmulas VII y XII anteriores (Ejemplo 5) y la preparación de nano-partículas de oro [Au(0)], a partir de los copolímeros de fórmulas IX, X y XI anteriores (Ejemplo 6)
- c) el Ejemplo 7 describe la influencia de la concentración de iniciador en la obtención de las nano-partículas metálicas.

20

Ejemplo 1. Preparación de un copolímero de fórmula (VII).

25

Mediante copolimerización en bloque se preparó un copolímero de acuerdo con el paso (a) del proceso de la invención con los siguientes monómeros: *N*-vinil pirrolidona, acrilato de butilo y dimetacrilato de etilenglicol, con una relación molar 18, 72 y 10, respectivamente. Iniciador fotoquímico 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona con un porcentaje en peso del 1,56%. El esquema sintético se encuentra descrito en la fig. **1A**. La disolución resultante se inyectó en un molde de cristales silanizados, de 100 μm de espesor, en ausencia de oxígeno, y se colocó bajo una lámpara de radiación ultravioleta a 365 nm durante una hora.

30

Ejemplo 2. Preparación de un copolímero de fórmula (IX).

Mediante copolimerización en bloque se preparó un copolímero de acuerdo con el paso (a) del proceso de la invención con los siguientes monómeros: *N*-vinil pirrolidona y acrilato de butilo, con una relación molar 60, 40, respectivamente. Iniciador fotoquímico 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona con un porcentaje en peso del 1,56%. El esquema sintético se encuentra descrito en la fig. **2A**. La disolución resultante se inyectó en un molde de cristales silanizados, de 100 μm de espesor, en ausencia de oxígeno, y se colocó bajo una lámpara de radiación ultravioleta a 365 nm durante una hora.

10

Ejemplo 3. Preparación de un copolímero de fórmula (X).

Mediante copolimerización en bloque se preparó un copolímero de acuerdo con el paso (a) del proceso de la invención con los siguientes monómeros: *N*-vinil pirrolidona y acrilato de butilo, dimetacrilato de etilenglicol y cloruro de metacrilato con una relación molar 54, 36, 5, 5, respectivamente. Iniciador fotoquímico 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona con un porcentaje en peso del 1,56%. El esquema sintético se encuentra descrito en la fig. **3A**. La disolución resultante se inyectó en un molde de cristales silanizados, de 100 μm de espesor, en ausencia de oxígeno, y se colocó bajo una lámpara de radiación ultravioleta a 365 nm durante una hora.

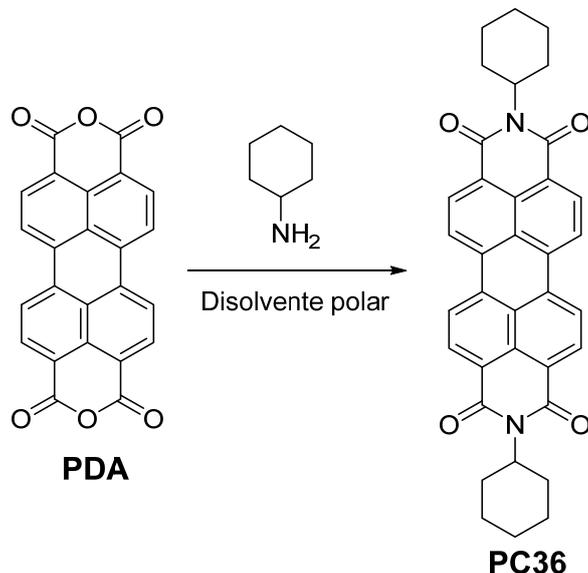
20

Ejemplo 4. Preparación de un copolímero de fórmula (XII).

I. **Preparación del compuesto PC53.** La síntesis del compuesto PC53 se realizó en 4 pasos sintéticos que se detallan a continuación:

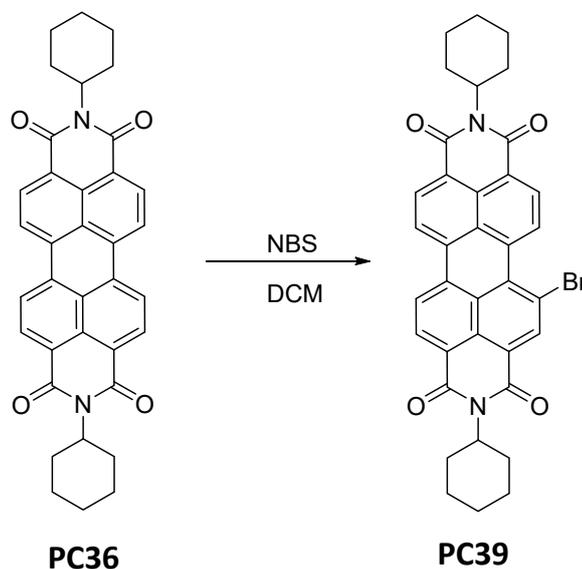
25

(1). Síntesis de N,N'-bis(ciclohexil)perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida (PC36)



Se disolvieron 0.5 g (1.27 mmol) de perileno-3,4,9,10-tetracarboxianhídrido y 0.65 g de
 5 ciclohexilamina (6.55 mmol) en 20 ml de un disolvente polar (preferiblemente N,N'-
 dimetilformamida, N-metilpirrolidona, clorobenceno) y se mantuvo a reflujo durante 24 h.
 La suspensión se filtró y se concentró a vacío. A continuación, el sólido resultante se
 purificó por columna cromatográfica (sílica) y el sólido rojo se obtuvo con un rendimiento
 del 66 % (0.46 g, 0.83 mmol). **Mp (°C):** > 350 °C. **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 2924 (C-H), 2852 (C-
 10 H), 1691 (C=O), 1651 (C=O), 1594 (C=C), 1407 (CH₂), 1338 (C-N), 1260, 1178, 1119,
 1031, 972, 809, 743, 650 (región huella dactilar). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ:** 8.66 –
 8.57 (m, 8H, H_{Ar}), 5.09 – 5.01 (m, 2H, N-CH), 2.63 – 2.51 (m, 5H, CH₂), 1.92 (d, J = 13.3
 Hz, 4H, CH₂), 1.79 (d, J = 10.0 Hz, 5H, CH₂), 1.53 – 1.36 (m, 6H, CH₂). **¹³C NMR (101**
 15 **MHz, CDCl₃) δ:** 164.1 (C=O), 134.7 (C_{Ar}), 131.6 (C_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 124.4 (C_{Ar}), 124.1 (C_{Ar}),
 123.3 (C_{Ar}), 54.3 (N-CH), 33.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.4 (CH₂), 26.8 (CH₂), 25.8
 (CH₂), 25.7 (CH₂), 25.2 (CH₂), 23.9 (CH₂), 22.9 (CH₂). **HRMS (MALDI+, DCTB):** m/z calcd
 for C₃₆H₃₀N₂O₄ [(M)⁺]: 554.2200; encontrado: 554.2426.

(2). Síntesis de N,N'-bis(ciclohexil)-1-bromoperileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida (PC39).



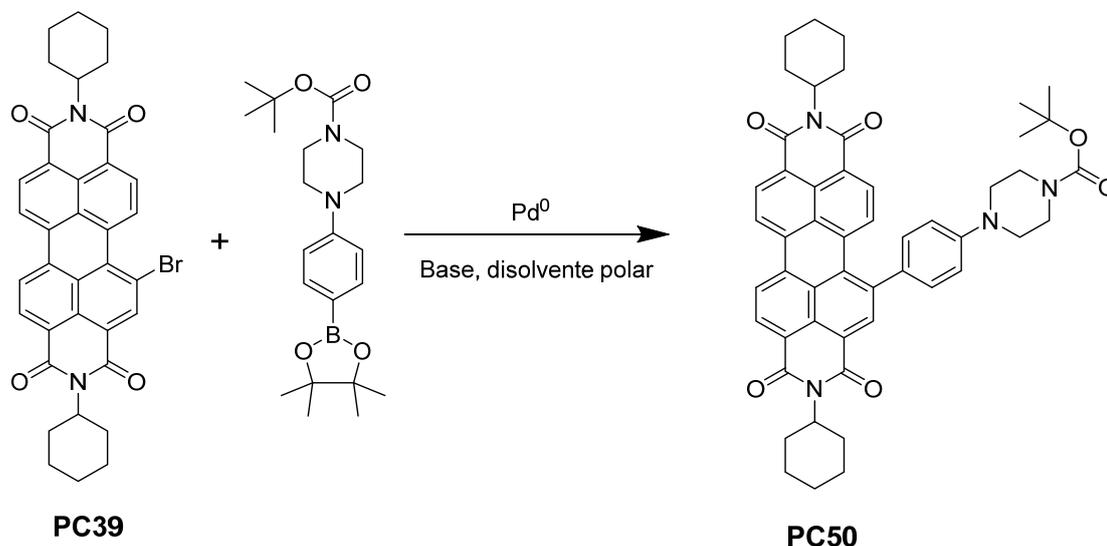
5 Se disolvieron 136 mg de (0.24 mmol) N,N'-bis(ciclohexil)perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida en 20 ml de diclorometano y después se añadieron 69 mg de N-bromosucimida (0.4 mmol). La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente toda la noche. Transcurridas 24 h, se añadió sobre una disolución saturada de Na₂SO₃ y se extrajo con diclorometano. Las fases orgánicas se secaron con Na₂SO₄, se concentraron a vacío y el

10 residuo se purificó mediante columna cromatográfica (sílica) obteniendo un sólido rojo con un 40 % de rendimiento (60 mg, 0.1 mmol). **Mp (°C):** > 350 °C. **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 2917 (C-H), 2851 (C-H), 1700 (C=O), 1648 (C=O), 1589 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1454, 1392, 1333 (C-N), 1240, 1192, 1150, 1119, 1029 (C-Br), 977, 849, 804, 742 (región huella dactilar). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ:** 9.72 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.83 (s, 1H, H_{Ar}), 8.63 (d, *J* = 8.2 Hz, 3H, H_{Ar}), 8.52 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H_{Ar}), 5.06 – 4.97 (m, 2H, N-CH), 2.85 – 2.52 (m, 5H, CH₂), 1.93 (d, *J* = 12.8 Hz, 4H, CH₂), 1.79 (d, *J* = 9.8 Hz, 5H, CH₂), 1.41 – 1.32 (m, 6H, CH₂). **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ:** 164.1 (C=O), 163.8 (C=O), 163.7 (C=O), 162.8 (C=O), 139.2 (C_{Ar}), 133.9 (C_{Ar}), 133.6 (C_{Ar}), 133.6 (C_{Ar}), 133.5 (C_{Ar}), 131.1 (C_{Ar}), 130.6 (C_{Ar}), 128.9 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 128.1 (C_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 127.0 (C_{Ar}), 124.2 (C_{Ar}), 124.0 (C_{Ar}), 123.9 (C_{Ar}), 123.8 (C_{Ar}), 123.4 (C_{Ar}), 123.1 (C_{Ar}), 121.0 (C-Br), 54.4 (N-CH), 54.2 (N-CH), 29.9 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.2 (CH₂), 26.7 (CH₂), 25.6 (CH₂). **HRMS (MALDI-, DIT):** m/z calcd for C₃₆H₂₉BrN₂O₄ [(M)⁺]: 632.1305; encontrado: 632.1246.

15

20

(3). Síntesis de N,N'-bis(ciclohexil)-1-(4-[4-(N-Boc)piperazin-1-il]fenil)perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida (PC50).



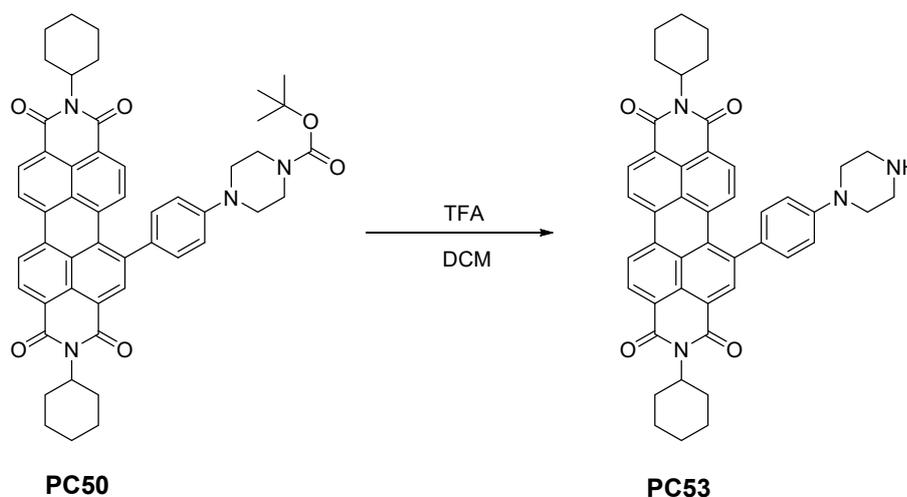
Se realizaron tres ciclos de vacío-nitrógeno sobre 100 mg (0.16 mmol) de N,N'-bis(ciclohexil)-1-bromoperileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida en un matraz Schlenk. Luego se añadió un disolvente polar (preferiblemente tetrahidrofurano, tolueno, metanol) y una punta de espátula de un catalizador de paladio (0) (preferiblemente Pd(dba)₂, Pd[(C₆H₅)₃P]₄, [(C₆H₅)₃P]₂PdCl₂). A continuación, se añadieron 68 mg (0.17 mmol) de 4-[4-(N-Boc)piperazin-1-yl]pinacol ester ácido fenilborónico y una punta de espátula de base (preferiblemente Na₂CO₃, Li₂CO₃, Cs₂CO₃). Después de 24 h a reflujo, el crudo fue extraído con diclorometano y las fases orgánicas se secaron con Na₂SO₄, se concentraron a vacío y el residuo se purificó mediante columna cromatográfica (sílica). Se obtuvo un sólido de color morado y el rendimiento de la reacción fue 65 % (84 mg, 0.11 mmol). **Mp (°C):** 263 – 265 °C. **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 2971, 2925 (C-H), 2852 (C-H), 1695 (C=O), 1655 (C=O), 1590 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1522 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1505, 1454, 1405 (CH₂), 1334 (C-N), 1235, 1167, 1118, 979, 908, 865, 809, 755, 698, 644, 570 (región huella dactilar). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ:** 8.60 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.56 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.49 (s, 1H, H_{Ar}), 8.44 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.09 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.88 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.30 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{Ar}), 6.99 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{Ar}), 5.08 – 4.96 (m, 2H, N-CH), 3.65 (t, J = 11.5 Hz, 4H, CH₂), 3.27 (t, J = 11.1 Hz, 4H, CH₂), 2.60 – 2.52 (m, 4H, CH₂), 1.91 (d, J = 11.1 Hz, 4H, CH₂), 1.76 (d, J = 11.7 Hz, 5H, CH₂), 1.52 (s, 9H, CH₃), 1.47 – 1.30 (m, 6H, CH₂). **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ:** 164.1 (C=O), 164.1 (C=O), 163.9 (C=O), 154.8 (COOC(CH₃)₃), 151.3 (C_{quat}-N), 141.8 (C_{quat}-PDI), 136.3 (C_{Ar}), 135.1 (C_{Ar}), 134.6 (C_{Ar}), 134.5 (C_{Ar}), 133.4 (C_{Ar}), 132.1 (C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 130.6 (C_{Ar}), 130.2 (C_{Ar}),

129.7 (C_{Ar}), 129.5 (C_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 127.6 (C_{Ar}) 123.7 (C_{Ar}), 123.5 (C_{Ar}), 122.8 (C_{Ar}), 122.5 (C_{Ar}), 122.5 (C_{Ar}), 117.4 (C_{Ar}), 80.2 (C(CH₃)₃), 54.2 (NCOCO-CH), 54.1 (NCOCO-CH), 48.7 (N-CH₂-CH₂-N), 29.3 (CH₂), 28.6 (CH₃), 26.7 (CH₂), 25.6 (CH₂).

HRMS (MALDI+, DCTB): m/z calcd for C₅₁H₅₀N₄O₆ [(M)⁺]: 814.3725; encontrado: 814.3798.

5

(4). **Síntesis de N,N'-bis(ciclohexil)-1-(4-[4-piperazin-1-il]fenil)perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida (PC53)**



10

30 mg (0.037 mmol) de N,N'-bis(ciclohexil)-1-(4-[4-(N-Boc)piperazin-1-il]fenil)perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida se disolvieron en 5 ml de diclorometano. Una vez disuelto, se añadieron unas gotas de ácido trifluoroacético y se mantuvo agitando a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla se neutralizó con hidróxido sódico y se concentró a vacío. Se obtuvo un sólido negro con un rendimiento del 95 % (30 mg, 0.035 mmol). **Mp**

15

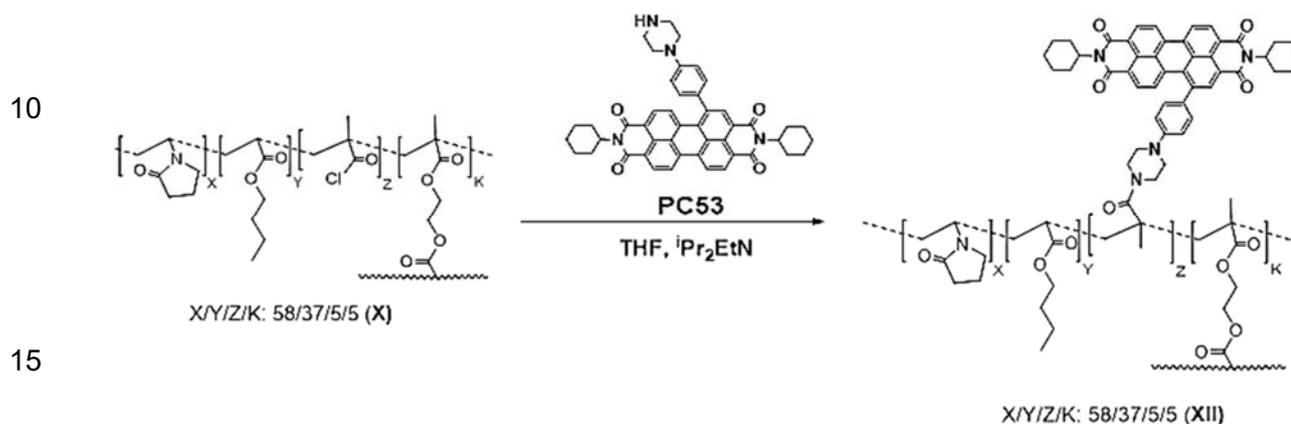
(°C): > 350 °C. **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 2928 (C-H), 2852 (C-H), 1696 (C=O), 1652 (C=O), 1590 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1502, 1454 (CH₂), 1402 (C-N), 1328, 1240, 1195, 1127, 982, 919, 811, 749, 721, 644 (región huella dactilar). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ:** 8.63 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.57 (d, J = 10.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.51 (t, J = 4.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 8.14 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.91 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.03 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{Ar}), 5.07 – 4.97 (m, 2H, CH), 3.52 (t, J = 11.5 Hz, 4H, CH₂), 3.36 (t, J = 12.1 Hz, 4H, CH₂), 2.63 – 2.51 (m, 5H, CH₂), 1.90 (s, 4H, CH₂), 1.79 – 1.72 (m, 5H, CH₂), 1.49 – 1.32 (m, 6H, CH₂). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ:** 163.9 (C=O), 163.9 (C=O), 163.8 (C=O), 163.7 (C=O), 150.5 (C_{quat}-N), 141.3 (C_{Ar}), 136.0 (C_{Ar}), 134.7 (C_{Ar}), 134.4 (C_{Ar}), 134.1 (C_{Ar}), 131.9 (C_{Ar}), 130.8 (C_{Ar}), 130.5 (C_{Ar}), 129.9 (C_{Ar}), 129.8 (C_{Ar}), 129.5 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}),

25

127.9 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 123.6 (C_{Ar}), 123.6 (C_{Ar}), 123.4 (C_{Ar}), 122.7 (C_{Ar}), 122.5 (C_{Ar}), 122.4 (C_{Ar}), 117.9 (C_{Ar}), 47.2 (NCOCOCH), 44.1 (N-CH₂-CH₂-N), 29.2 (CH₂), 26.7 (CH₂), 25.6 (CH₂). **HRMS (MALDI+, DCTB):** m/z calcd for C₄₆H₄₂N₄O₄ [(M+H)⁺]: 715.3279; encontrado: 715.3261.

5

II. Preparación del copolímero de fórmula (XII):



Se preparó el copolímero de fórmula (X) (0.16 g, 0.013 mmol) de acuerdo con el ejemplo 3, utilizando 58 % de vinilpirrolidona, 37 % de acrilato de butilo, 5 % de cloruro de metacroilo, 5 % de entrecruzante (dimetacrilato de etilenglicol) y 1.56 % de fotoiniciador (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona) se depositaron en Kitasato de 500 ml, se realizaron tres ciclos de vacío-nitrógeno y se añadieron 60 ml de tetrahydrofurano anhidro. A continuación, se añadieron 0.6 mg (6.6·10⁻⁴ mmol) de N,N'-bis(ciclohexil)-1-(4-[4-piperazin-1-il]fenil)perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida (**PC53**) y tres gotas de N,N-diisopropiletilamina. La mezcla se mantuvo agitando durante 24 horas en un agitador orbital. Transcurrido ese tiempo, se eliminó el disolvente, el film se lavó con tetrahydrofurano, después agua y por último acetona y se dejó secar a temperatura ambiente.

20

25

El esquema sintético se encuentra descrito en la fig. **4A**. La disolución resultante se inyectó en un molde de cristales silanizados, de 100 μm de espesor, en ausencia de oxígeno, y se colocó bajo una lámpara de radiación ultravioleta a 365 nm durante una hora.

30

Ejemplo 5. Preparación de nano-partículas de paladio [Pd(0)], a partir de los copolímeros de fórmula VII y XII anteriores.

5 Para la preparación de nano-partículas de paladio en estado de oxidación 0 se siguió el siguiente procedimiento:

- i) Se preparó una disolución acuosa 5×10^{-3} M de cloruro de paladio(II) di-cloruro sódico.
- ii) Se sumergió un trozo de copolímero de fórmula VII o XII, obtenidos en los ejemplos 1 y 4 respectivamente, en dicha disolución.
- 10 iii) Se guardó el sistema en oscuridad durante 20 horas, para evitar el contacto con cualquier tipo de luz.
- iv) Se separaron del copolímero las nano-partículas de Pd(0) depositadas en la superficie del mismo.

15 Las nano-partículas de Pd(0) obtenidas en la superficie del copolímero de fórmula (VII) y (XII) se observan en las **Fig. 1B** y **4B** respectivamente. El tamaño de dichas nano-partículas obtenidas depende de la composición del copolímero utilizado. Así, cuando se utiliza el copolímero de fórmula (VII) se obtienen nano-partículas de Pd(0) con un tamaño de aproximadamente 500 nm mayoritariamente con formas de racimos y formas esferoides,

20 mientras que con la utilización de un copolímero de fórmula (XII) se obtuvieron nano-partículas mayores, con un tamaño de entre 500 nm y 2 μ m y mayoritariamente con formas de escamas.

Ejemplo 6. Preparación de nano-partículas de oro a partir de los copolímeros de fórmulas IX y X anteriores.

25

Para la preparación de nano-partículas de oro en estado de oxidación 0, [Au(0)], se siguió el siguiente procedimiento:

- i) Se preparó una disolución acuosa 5×10^{-4} M de ácido tetracloroáurico.
- ii) Se sumergió un trozo de copolímero de fórmula IX o X, preparados en los ejemplos
- 30 2 y 3 respectivamente, en dicha disolución.
- iii) Se guardó el sistema en oscuridad durante 20 horas, para evitar el contacto con cualquier tipo de luz.
- iv) Se separaron del copolímero las nano-partículas depositadas en la superficie del mismo.

En las figuras **2B** y **3B** se observan las nano-partículas de Au(0) obtenidas con la utilización de los copolímeros de fórmula (IX) y (X) respectivamente. El tamaño obtenido, así como la forma de las nano-partículas obtenidas depende de la composición química del copolímero utilizado. Así, la utilización de copolímeros de fórmula (IX) resulta en la obtención de nano-partículas de Au(0) mayoritariamente con forma de flor del desierto y un tamaño de 2 µm a 3 µm mientras que la utilización de copolímeros de fórmula (X) resulta en la obtención de nano-partículas de Au(0) de 0.5 µm a 1 µm, mayoritariamente con forma de icosaedros, triángulos o hexágonos.

10 **Ejemplo 7: Efecto de la concentración de un iniciador que se descompone mediante la formación de radicales, en la obtención de las nano-partículas metálicas.**

Utilización del iniciador 2,2-Dimetoxi-2-fenilacetofenona a distintas concentraciones en la obtención de las nano-partículas de Pd(0) de acuerdo con el proceso de la invención. El proceso se realizó mediante inmersión, en una disolución 5×10^{-3} M de cloruro de paladio (II), de un copolímero de fórmula (VII) obtenido según el Ejemplo 1, donde en su obtención se varió la cantidad de iniciador utilizada.

1. La foto de la izquierda de la **Fig. 6** muestra las nano-partículas de Pd(0) obtenidas cuando se utiliza 0.0156 % en peso del iniciador en la obtención del copolímero de fórmula (VII).
2. La foto del centro de la **Fig. 6** muestra las nano-partículas de Pd(0) obtenidas cuando se utiliza 1.56 % en peso del iniciador en la obtención del copolímero de fórmula (VII).
3. La foto de la derecha de la **Fig. 6** muestra las nano-partículas de Pd(0) obtenidas cuando se utiliza 15.6 % en peso del iniciador en la obtención del copolímero de fórmula (VII).

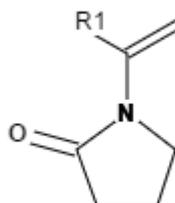
Se aprecia que a medida que aumentamos la concentración de iniciador, el número de nano-partículas obtenido con el mismo copolímero es más alto

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de nano-partículas de un metal M que comprende los siguientes pasos:

- 5 (a) obtención de un copolímero, donde dicha obtención comprende poner en contacto un iniciador, fotoquímico o térmico, y monómeros de fórmula (I):



(I)

10 donde R₁ se selecciona entre H o metilo, y donde el copolímero se caracteriza por sufrir un incremento de entre 1% y 200% de su peso inicial al ser sumergido en agua;

- (b) realizar una inmersión del copolímero obtenido en el paso (a) en una disolución de una sal de un metal M;

y donde el iniciador se descompone por efecto de la luz o la temperatura formando radicales.

15

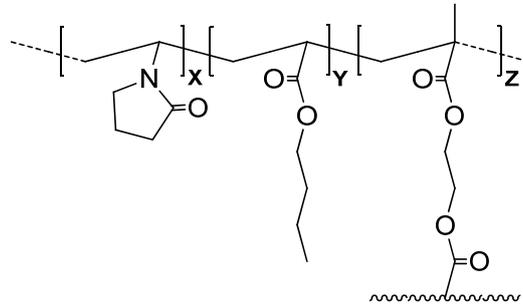
2. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con la reivindicación 1, donde el iniciador es 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona.

20 3. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde la obtención del copolímero del paso (a) comprende además monómeros acrilato.

4. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la obtención del copolímero del paso (a) comprende además
25 monómeros con un grupo que se selecciona independientemente entre alquínilo, carbonilo, aleno o imina.

5. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el metal M es oro o paladio.

6. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (VII):

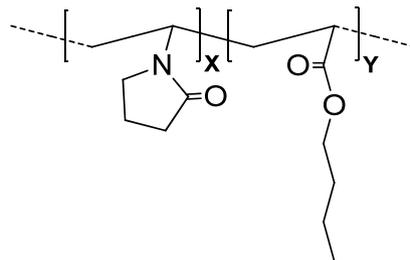


(VII)

5 donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros; y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

7. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con la reivindicación 6, Z representa el 10% del total de los monómeros y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:4.

8. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (IX):

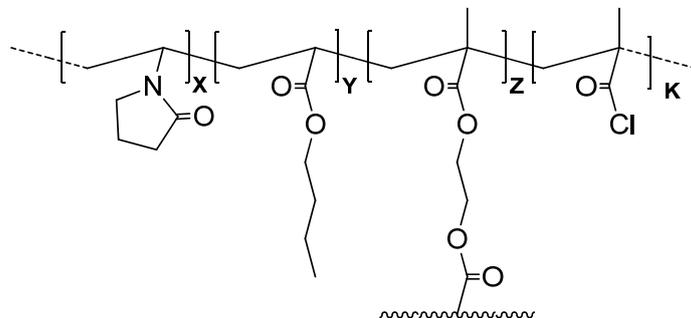


(IX)

15 donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

9. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con la reivindicación 8, donde la proporción de X respecto a Y es de 1.5:1.

10. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el copolímero obtenido en el paso (a) es un copolímero de fórmula (X):

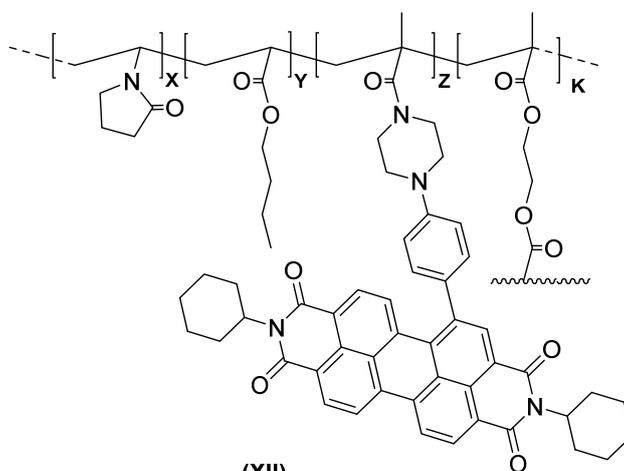


(X)

5 donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros, K representa entre 1% a 10% del número total de monómeros, y la proporción de X respecto a Y es de al menos 1:10 y de hasta 10:1.

11. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con la reivindicación 10, donde
10 Z representa 5% del número total de monómeros, K representa 5% del número total de monómeros y la proporción de X respecto a Y es de 1.5:1.

12. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con cualquiera de las
15 reivindicaciones 10 u 11, donde dicho procedimiento de obtención comprende además poner en contacto el copolímero de fórmula (X) con N,N'-bis(ciclohexil)-1-(4-[4-piperazin-1-il]fenil)perileno-3,4,9,10-tetracarboxidiimida, y donde el copolímero obtenido es un copolímero de fórmula (XII):

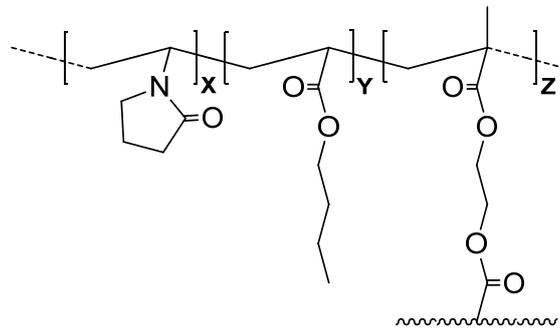


(XII)

donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros, K representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros, y la proporción de X respecto a Y es de al menos 1:10 y de hasta 10:1.

- 5 13. Procedimiento de obtención de nano-partículas de acuerdo con la reivindicación 12, donde Z representa un 5% del número total de monómeros, K representa 5% del número total de monómeros, y la proporción de X respecto a Y es de 1.5:1.

14. Copolímero de fórmula (VII):

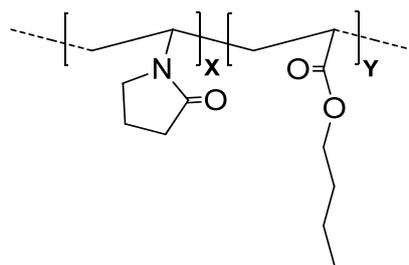


(VII)

10

donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros; y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

15. Copolímero de fórmula (IX):



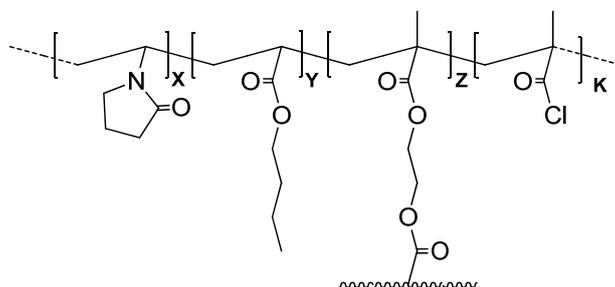
(IX)

15

donde la proporción de X respecto a Y es de 1:10 hasta 10:1.

20

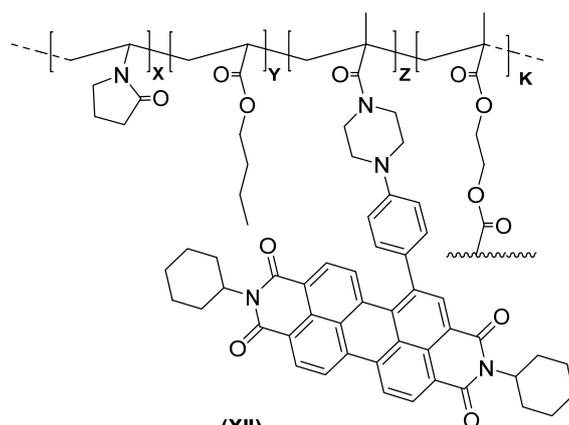
16. Copolímero de fórmula (X):



(X)

5 donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros, K representa entre 1% a 10% del número total de monómeros, y la proporción de X respecto a Y es de al menos 1:10 y de hasta 10:1.

17. Copolímero de fórmula (XII):



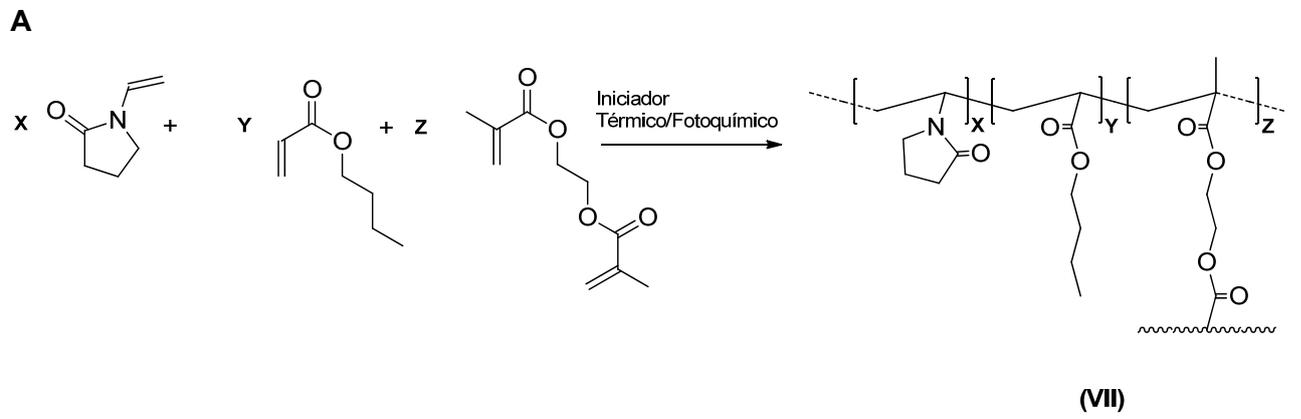
(XII)

10 donde Z representa entre 0,1% a 20% del número total de monómeros, K representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros, y la proporción de X respecto a Y es de al menos 1:10 y de hasta 10:1.

15 18. Nano-partículas de un metal M obtenibles de acuerdo con el procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

19. Uso de copolímeros de fórmula (VII), (IX), (X) o (XII) de las reivindicaciones 14 a 17, en la obtención de nano-partículas de un metal M.

Figura 1



B

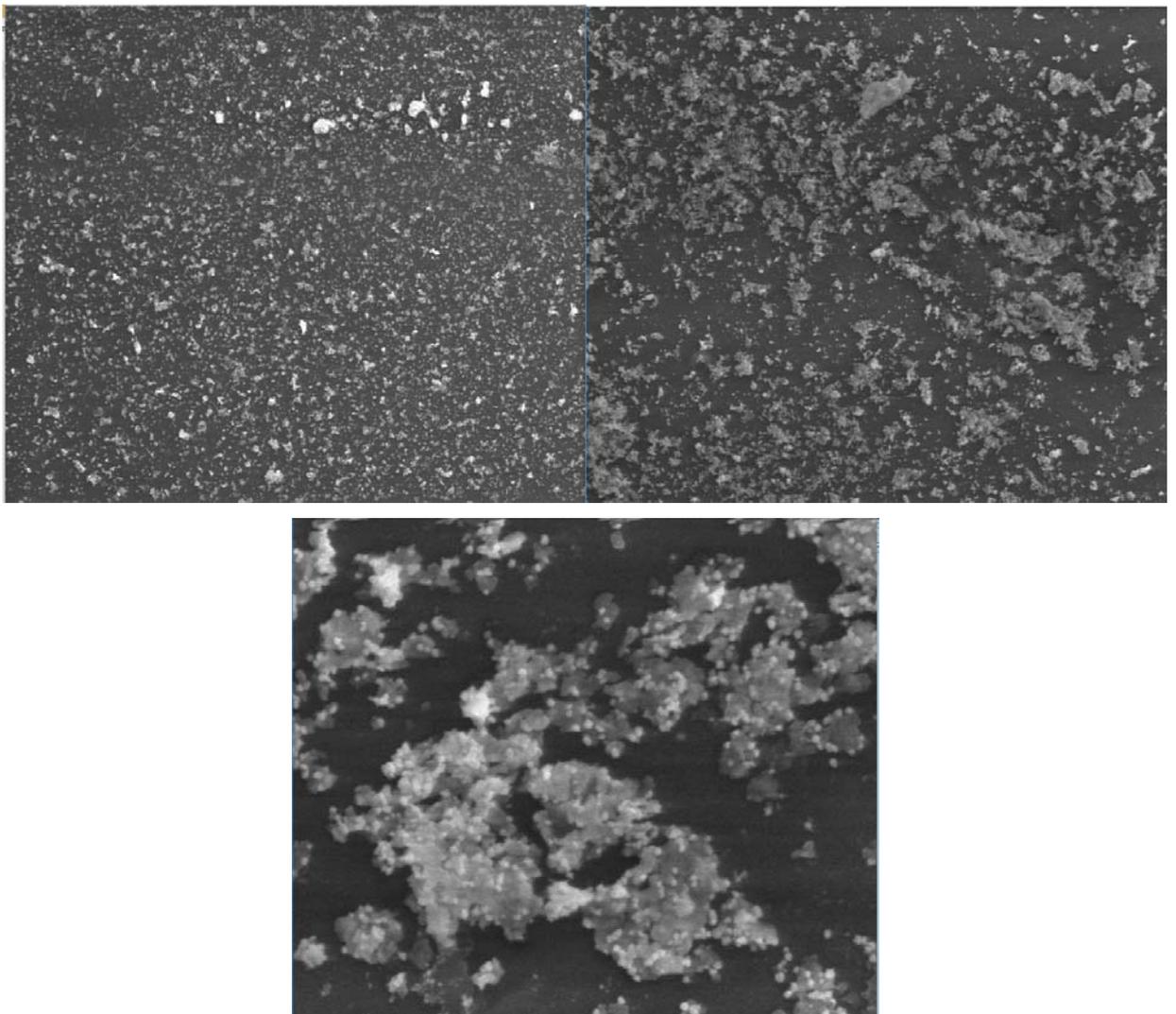
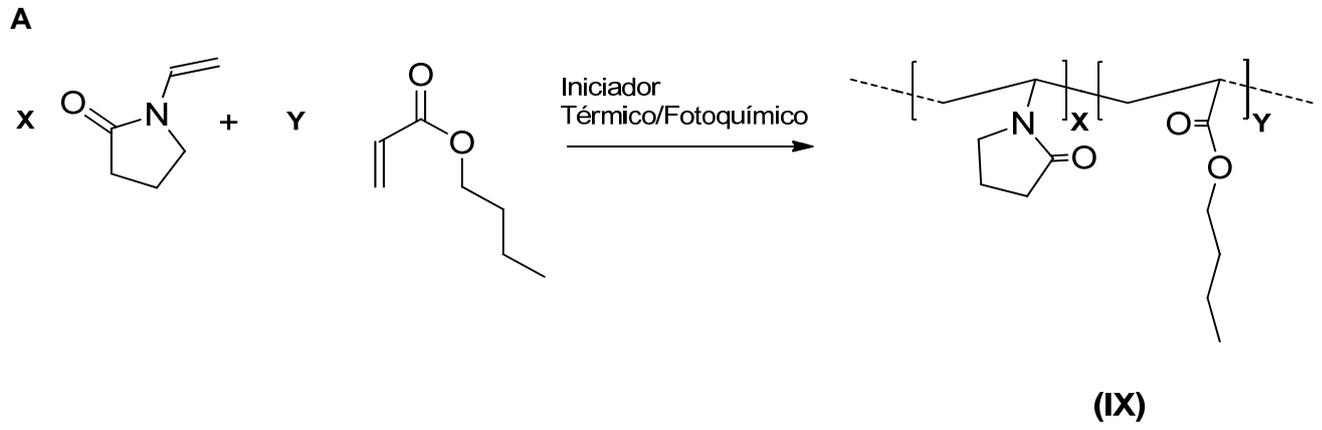


Figura 2



B

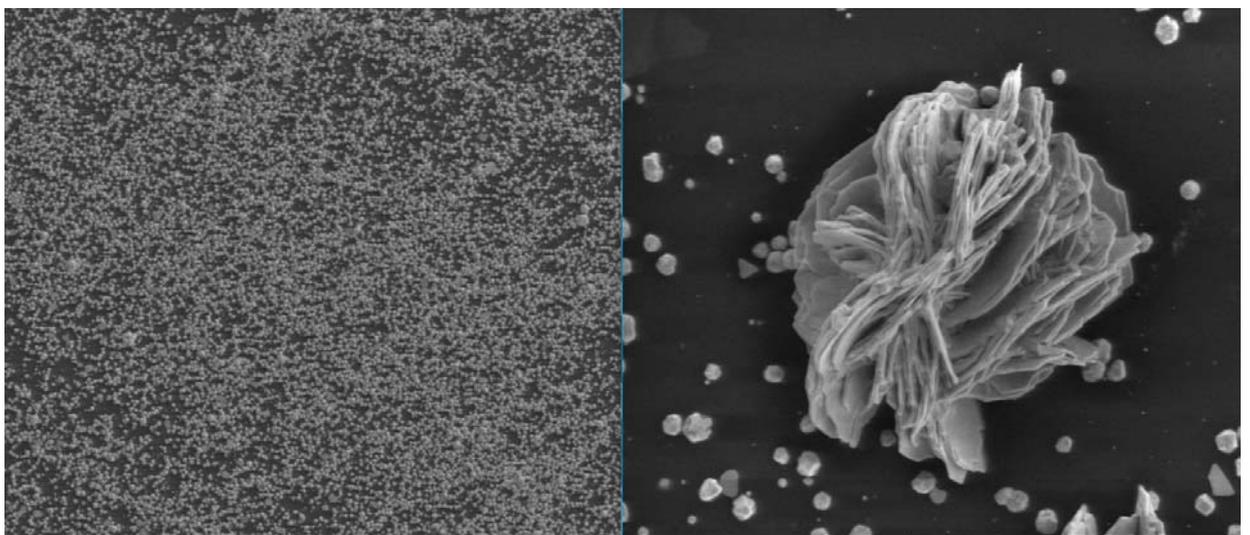
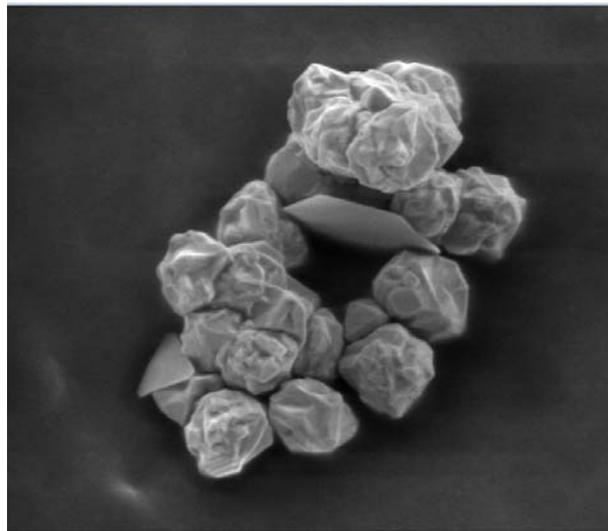
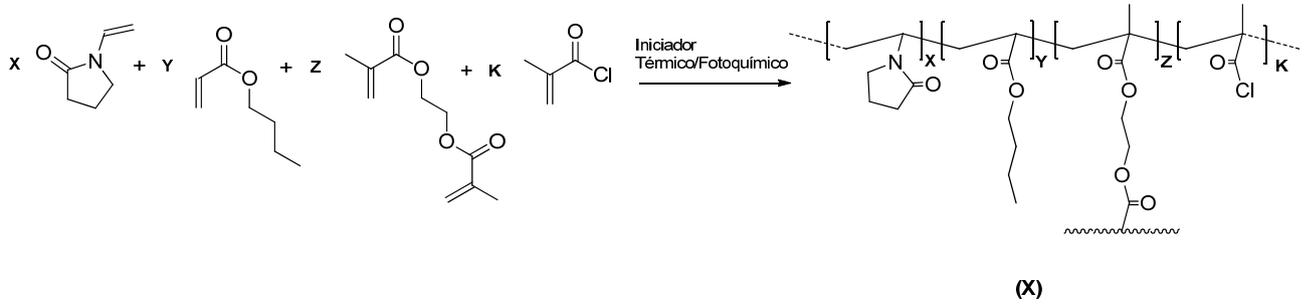


Figura 3

A



B

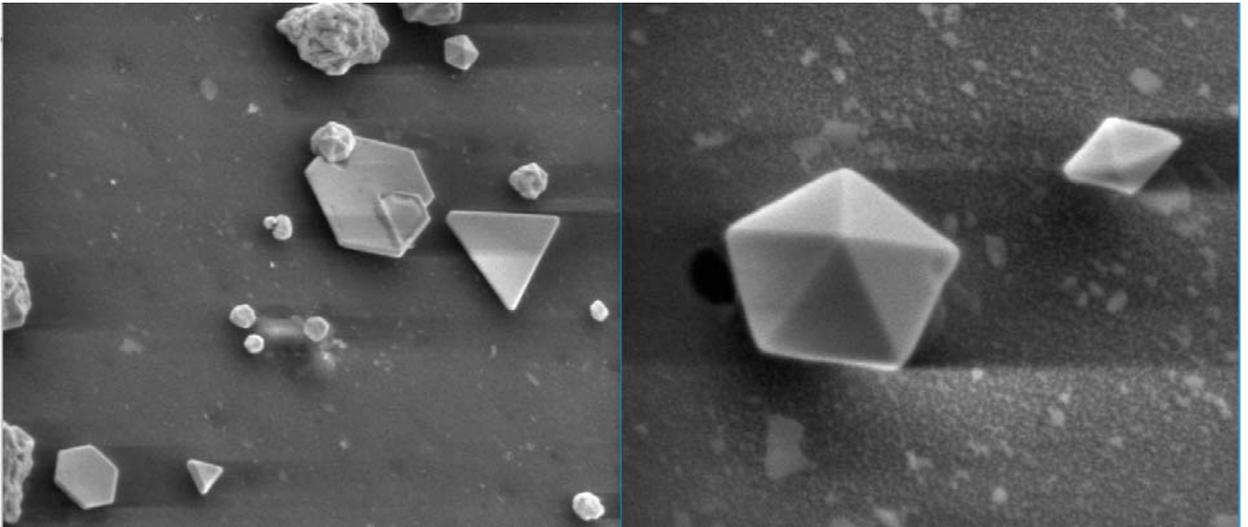
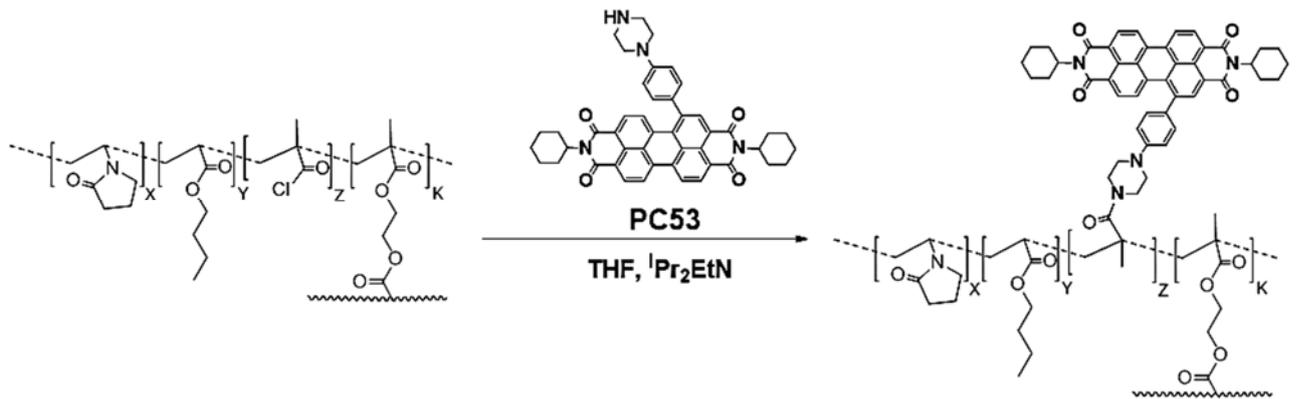


Figura 4

A



B

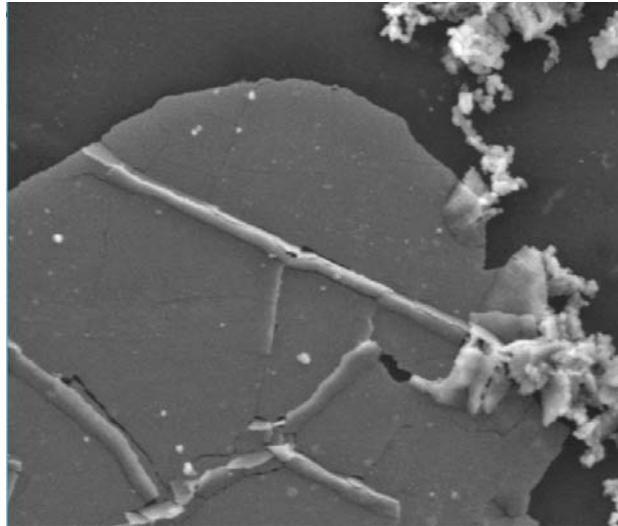
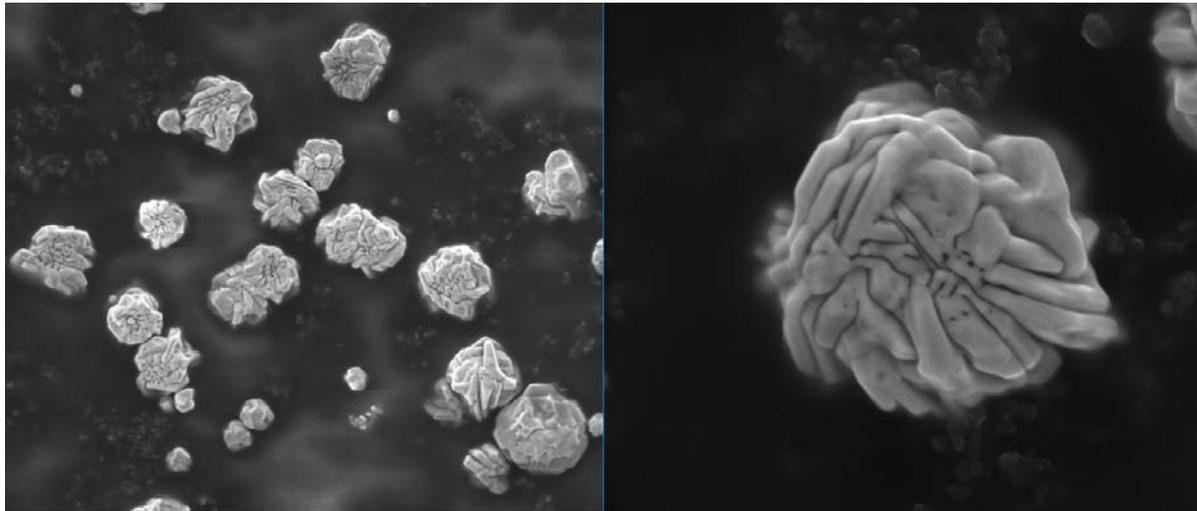
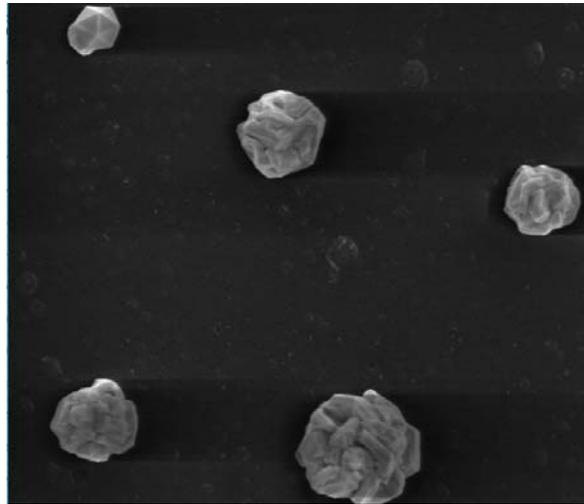


Figura 5

A



B

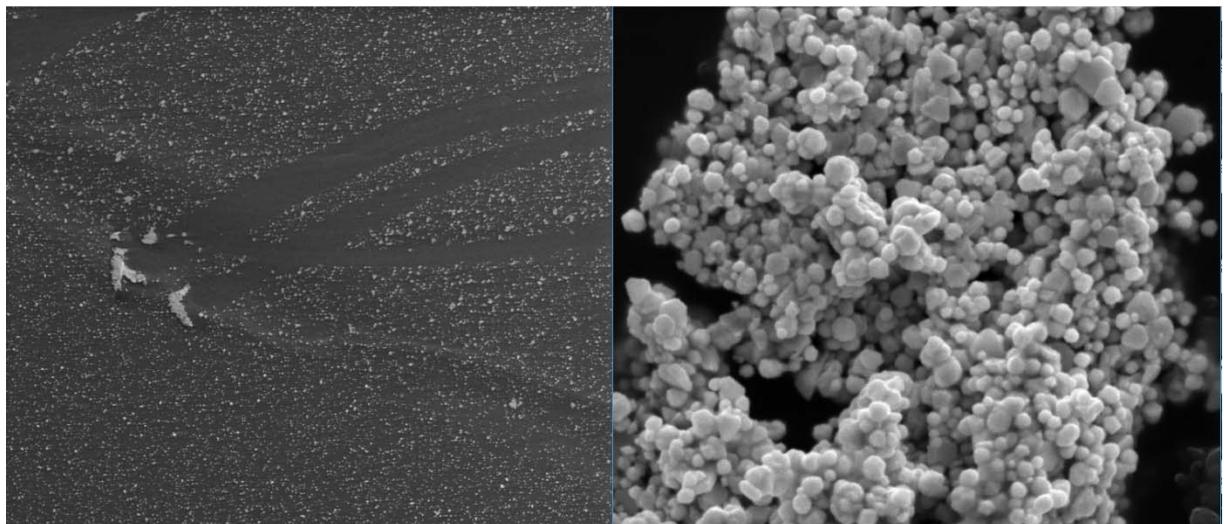
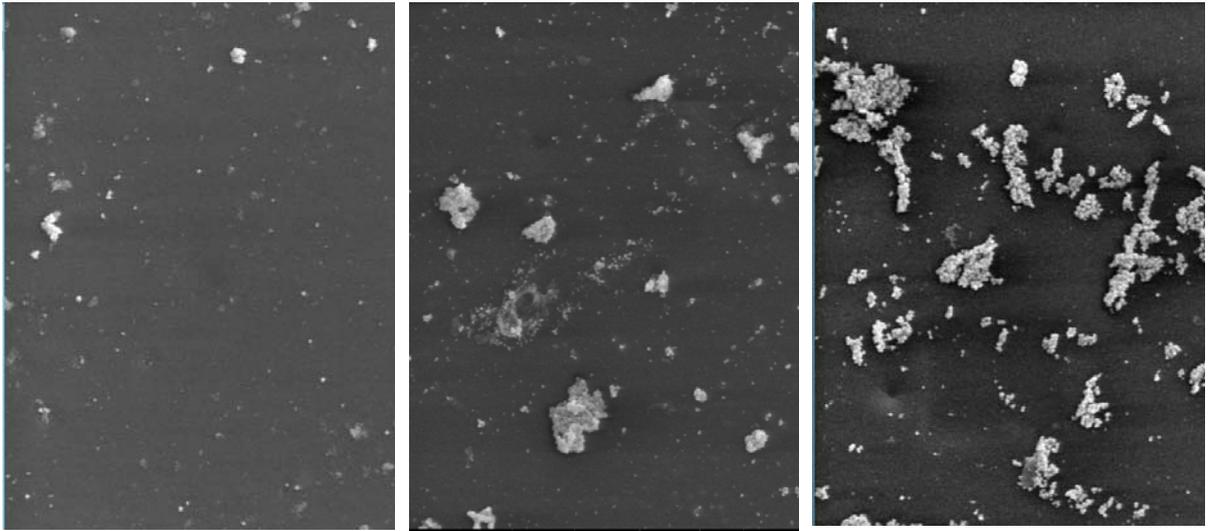


Figura 6





②① N.º solicitud: 201730551

②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.03.2017

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 0252254 A1 (HIRAI HIDEFUMI) 13/01/1988 página 2, línea 43 – página 3, línea 8; ejemplos 1 y 4.	1-5, 18
X	Mark J E et al. "Colloidal gold nanoparticles protected by water-soluble homopolymers and random copolymers". European Polymer Journal, 1998, Vol. 34, N° 1, Páginas 103 - 108, ISSN 0014-3057, <DOI: doi:10.1016/S0014-3057(97)00074-8>. Ver resumen; experimental; tablas 1 y 2.	1, 3-5, 18
X	CAO Z et al. "Study of nano-Pd/P(NVP-MMA) composite hydrogels modified electrode for detection of f~". 12/2012. Resumen [en línea] [recuperado de Internet] [recuperado el 13/04/2018] http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-GZHA201212005.htm	1, 3-5, 18
X	Redondo-Foj B et al. "The effect of cross-linking on the molecular dynamics of the segmental and β Johari-Goldstein processes in polyvinylpyrrolidone-based Copolymers". Soft matter England, 2015, Vol. 11, N° 36, Páginas 7171 - 7180, ISSN 1744-6848 (Electronic), <DOI: doi:10.1039/c5sm00714c pubmed:26255757>. Ver página 7172, experimental.	14
X	US 2014207000 A1 (VRIEZEMA DENNIS MANUEL et al.) 24/07/2014, párrafo 3 y 94.	15

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
13.04.2018

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/6



②¹ N.º solicitud: 201730551

②² Fecha de presentación de la solicitud: 31.03.2017

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2014070131 A1 (UNIPIXEL DISPLAYS INC et al.) 08/05/2014, Ver párrafo 42.	1-19
A	García-Calvo J. et al. "Surface coating by gold nanoparticles on functional polymers: on-demand portable catalysts for Suzuki reactions". ACS applied materials & interfaces, 2016, Vol. 8, N° 38, Páginas 24999 - 25004, ISSN 1944-8252 (Electronic), <DOI: doi:10.1021/acsami.6b07746 pubmed:27617785>. Ver resumen; esquema 1.	1-19

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
13.04.2018

Examinador
N. Martín Laso

Página
2/6

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08K3/08 (2006.01)

C08F226/10 (2006.01)

C01G1/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

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

C08F, C01G, C08K, 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, WPI, TXT-DB, NPL, XPESP, BIOSIS, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.04.2018

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2, 6-13, 16, 17, 19	SI
	Reivindicaciones 1, 3-5, 14, 15, 18	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 6-13, 16, 17, 19	SI
	Reivindicaciones 1-5, 14, 15, 18	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	EP 0252254 A1 (HIRAI HIDEFUMI)	13.01.1988
D02	Mark J E et al. "Colloidal gold nanoparticles protected by water-soluble homopolymers and random copolymers". European Polymer Journal, 1998, Vol. 34, Nº 1, Páginas 103 – 108.	01.01.1998
D03	CAO Z et al. "Study of nano-Pd/P(NVP-MMA) composite hydrogels modified electrode for detection of f--". [en línea] [recuperado de Internet] http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTALGZHA201212005.htm	01.12.2012
D04	Redondo-Foj B et al. "The effect of cross-linking on the molecular dynamics of the segmental and β Johari-Goldstein processes in polyvinylpyrrolidone-based Copolymers". Soft matter England, 2015, Vol. 11, Nº 36, Páginas 7171 – 7180.	28.09.2015
D05	US 2014207000 A1 (VRIEZEMA DENNIS MANUEL et al.)	24.07.2014
D06	WO 2014070131 A1 (UNIPixel DISPLAYS INC ET AL.)	08.05.2014

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

La solicitud se refiere a un procedimiento de obtención de nanopartículas metálicas que incorporan un copolímero de pirrolidona; a las nanopartículas obtenidas por dicho procedimiento; a copolímeros de pirrolidona de fórmula VII, IX, X y XII y a su uso en la síntesis de las nanopartículas.

El documento D01 divulga nanopartículas de platino que incorporan adsorbido un copolímero derivado de N-vinil-pirrolidona y acrilamida funcionalizado con grupos hidrazida. El copolímero se preparó mediante polimerización radicalaria de los monómeros N-vinil-pirrolidona y acrilamida en presencia de peróxido de benzoilo como iniciador y posterior reacción con monohidrato de hidrazina. El copolímero así obtenido se incorporó a una solución acuosa de la sal tetracloroplatinato de potasio y la mezcla se irradió con una lámpara de mercurio de 500W, seguido de centrifugación y precipitación para la obtención de las nanopartículas recubiertas con el polímero (página 2, línea 43 - página 3, línea 8; ejemplos 1 y 4).

El documento D02 divulga la preparación de nanopartículas coloidales de oro protegidas por copolímeros de vinilpirrolidona como pueden ser el copolímero poli(1-vinilpirrolidona-co-vinil acetato) o el copolímero poli(1-vinilpirrolidona-co-acrilic acid). Las nanopartículas se prepararon mediante fotoreducción in situ del ácido tetracloroaurico (HAuCl₄) disuelto en etanol en presencia del polímero previamente preparado (resumen; experimental; tablas 1 y 2).

El documento D03 divulga hidrogeles de nanopartículas de paladio y el copolímero poli(N-vinilpirrolidona-co-metilmetacrilato). Dichos hidrogeles se prepararon mediante copolimerización radicalaria con radiación ultravioleta de los monómeros N-vinilpirrolidona y metilmetacrilato, utilizando agua como medio de reacción, metilbisacrilamida como entrecruzante y cloruro de paladio como fuente de paladio (resumen).

La invención definida en las reivindicaciones 1, 3-5 y 18 de la solicitud se encuentra divulgada en cualquiera de los documentos D01-D03 considerados por separado, careciendo por tanto de novedad (Art 6.1 LP 11/1986).

El documento D04 divulga copolímeros de vinilpirrolidona y butilacrilato que incorporan etilenglicol-dimetacrilato como entrecruzante. Los monómeros vinilpirrolidona y butilacrilato se incorporan en la mezcla de reacción en una relación 60/40 para la formación del copolímero. La fórmula de los copolímeros obtenidos es concordante con la de los compuestos VII definidos en la reivindicación 14 de la solicitud. (página 7172, experimental).

En consecuencia, la invención definida en la reivindicación 14 carece de novedad a la vista de lo divulgado en el documento D04 (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D05 divulga copolímeros de N-vinil pirrolidona con butilacrilato, cuya fórmula es concordante con los polímeros de fórmula IX definidos en la reivindicación 15 de la solicitud. Dichos copolímeros se utilizan como recubrimiento de dispositivos con visibilidad mejorada con ultrasonidos (párrafo 3 y 94).

La invención definida en la reivindicación 15 se encuentra recogida en el documento D05, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

En relación a la reivindicación 2, referente al uso de 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona como iniciador en la reacción de preparación del polímero, aunque dicho iniciador no se encuentra explícitamente divulgado en ninguno de los documentos citados D01-D03, por lo que se reconoce novedad, no así actividad inventiva. El uso de dicho compuesto como iniciador de reacciones radicalarias de polimerización de acrilatos es ampliamente conocido en el estado de la técnica (ver por ejemplo documento D06, párrafo 42) y dada la ausencia de un efecto técnico sorprendente asociado al uso de dicho iniciador en concreto, se considera que la selección de dicho fotoiniciador para llevar a cabo procedimientos como el recogido en el documento D01 constituye una alternativa que el experto en la materia se plantearía en el ejercicio de su actividad rutinaria, careciendo por lo tanto la invención de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 24/2015).

Sin embargo, no se han encontrado en el estado de la técnica documentos que solos ni en combinación, divulguen o dirijan al experto en la materia hacia copolímeros derivados de los monómeros vinilpirrolidona, butilacrilato, etilenglicol-dimetacrilato y cloruro de metacrilato como son los copolímeros de fórmula X y XII definidos en las reivindicaciones 16 y 17 de la solicitud; ni del mismo modo hacia un método de preparación de nanopartículas metálicas mediante reducción radicalaria de la sal metálica correspondiente en presencia de los copolímeros vinilpirrolidona-co-butilacrilato de fórmula VII, vinilpirrolidona-co-butilacrilato-co-etilenglicoldimetacrilato de fórmula IX y copolímeros derivados de los monómeros vinilpirrolidona, butilacrilato, etilenglicol-dimetacrilato y cloruro de metacrilato de fórmula X y XII, donde el uso de cada uno de dichos copolímeros confiere unas características específicas de tamaño y forma a las nanopartículas obtenidas.

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 6-13, 16, 17 y 19 es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).