

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 825 525**

51 Int. Cl.:

B01J 35/00	(2006.01)	C02F 1/72	(2006.01)
B01J 23/745	(2006.01)	C02F 101/30	(2006.01)
B01J 23/78	(2006.01)	C02F 101/34	(2006.01)
B01J 37/34	(2006.01)	C02F 101/36	(2006.01)
B01J 37/04	(2006.01)		
B01J 37/02	(2006.01)		
B01D 53/88	(2006.01)		
C02F 1/48	(2006.01)		
B01J 21/06	(2006.01)		
C02F 1/32	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2016 PCT/EP2016/073809**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2017 WO17060311**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2016 E 16777994 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020 EP 3359289**

54 Título: **Método para preparar partículas de material compuesto que comprenden un núcleo magnético y un recubrimiento fotocatalíticamente activo, y partículas de material compuesto que pueden obtenerse mediante dicho método**

30 Prioridad:

05.10.2015 EP 15188363

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2021

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO EUSKAL
HERRIKO UNIBERTSITATEA (100.0%)
Barrio Sarriena s/n
48940 Leioa (Vizcaya), ES**

72 Inventor/es:

**LEIZA, JOSÉ RAMÓN;
ASUA, JOSÉ MARÍA;
GONZÁLEZ, EDURNE y
BONNEFOND, AUDREY**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 825 525 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para preparar partículas de material compuesto que comprenden un núcleo magnético y un recubrimiento fotocatalíticamente activo, y partículas de material compuesto que pueden obtenerse mediante dicho método

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para preparar partículas de material compuesto que tienen un núcleo que comprende nanopartículas magnéticas y un recubrimiento que comprende nanopartículas fotocatalíticas alrededor del núcleo. La presente invención también se refiere a una dispersión que comprende las partículas de material compuesto que pueden obtenerse mediante dicho método. Estas partículas pueden aplicarse, entre otras cosas, para degradar contaminantes orgánicos en el campo del tratamiento de agua, la descontaminación de aire o como recubrimientos antibacterianos.

Antecedentes de la invención

Desde la revolución industrial, son crecientes los esfuerzos para una descontaminación eficaz de aguas residuales. Aunque los métodos tradicionales basados en la filtración y desinfección de agua eran eficaces en la retirada de muchos contaminantes, no podían librarse de algunos compuestos orgánicos perjudiciales presentes en muchos abastecimientos de agua, incluyendo fármacos y diversos microorganismos patógenos. Por tanto, existía y todavía existe la necesidad del desarrollo de procedimientos más eficientes y que puedan retirar estos contaminantes.

En los últimos años, se ha reconocido la separación magnética como propiedad importante para el despliegue sencillo de partículas micrométricas y submicrométricas en disolución en el campo del tratamiento de agua. En la revisión de patentes titulada "Magnetically separable water treatment technologies and their role in future advanced water treatment: a patente review", que apareció en *Clean - Soil, Air, Water*, 2013, 41, 12, 1152-1156, Stuart Lindley, Timothy Leshuk y Frank X. Gu presentan y comentan desarrollos recientes significativos que implican partículas separables magnéticamente para su uso en el tratamiento de agua. Las soluciones basadas en separación magnética más habituales proyectadas para la descontaminación de agua parecen ser la adsorción o degradación de contaminantes. Aunque se han hallado materiales magnéticos tanto adsorbentes como catalíticos que son sumamente prometedores en cuanto a su capacidad para retirar contaminantes de agua contaminada, las tecnologías de separación magnética por adsorción tienen el inconveniente de que las partículas han de procesarse después del tratamiento de agua para retirar los contaminantes adsorbidos. Las partículas fotocatalíticas no experimentan este problema puesto que adsorben y degradan los compuestos en cuestión, lo que permite que se reutilicen las partículas fotocatalíticas, separables magnéticamente sin ningún tratamiento entre ciclos. Por consiguiente, los autores concluyen que las partículas separables magnéticamente para desplegar material fotocatalítico tienen un enorme potencial para mejorar el tratamiento de aguas residuales. Tal como puede apreciarse a partir de esta revisión de patentes, la mayor parte de las estrategias propuestas para una descontaminación de aguas residuales más eficiente con materiales magnéticos catalíticos se basan en el uso de partículas de múltiples capas que se componen de un núcleo magnético y un recubrimiento de fotocatalizador, obteniéndose dichas partículas mediante técnicas de precipitación, sol-gel o recubrimiento en seco.

Sin embargo, uno de los principales problemas asociados con las partículas magnéticas es su aglomeración. Además, se ha notificado que el contacto directo de las partículas magnéticas con nanopartículas fotocatalíticas de TiO_2 reduce la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 ("Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution", Beydoun *et al.* *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 4387-4396) debido probablemente al proceso de fotodisolución y que puede obtenerse una actividad mejorada cuando se separan la magnetita y las nanopartículas fotoactivas por una capa de material no conductor como C o SiO_2 ("Deposition of anatase titania onto carbon encapsulated magnetite nanoparticles", Ao *et al.* *Nanotechnology* 2008, 19, 405604; "Magnetically recoverable hybrid TiO_2 nanocrystal clusters with enhanced photocatalytic activity", Joo *et al.* *Materials Letters* 2013, 93, 141-144). Por tanto, es de suma importancia proteger estas partículas magnéticas frente a la fotodisolución, lo que implica normalmente funcionalización y recubrimiento con determinadas capas protectoras alrededor del núcleo magnético.

El documento WO0061290A1 da a conocer la síntesis de un fotocatalizador que comprende: un núcleo que está formado al menos parcialmente por un material magnético, una capa aislante dispuestas alrededor del núcleo (que está formada por un material eléctricamente no conductor) y una capa exterior dispuesta alrededor de la capa aislante (que está formada por un semiconductor que tiene propiedades fotocatalíticas). Generalmente, la capa aislante está formada predominantemente por dióxido de silicio o sílice o un derivado de los mismos, y se entiende que impide el contacto del núcleo magnético con la capa exterior fotocatalítica, lo que da como resultado habitualmente la disolución fotoinducida del núcleo. Las partículas de material compuesto pueden prepararse mediante un método de precipitación, una técnica de deposición química en fase de vapor o una tecnología de aerosol de llama.

El documento WO02098562A1 se refiere a partículas de material compuesto fotocatalíticas magnéticas que se componen de un sustrato magnético y una capa de partículas de fotocatalizador. Preferiblemente, se coloca una capa de protección, tal como un polímero (por ejemplo, tetraetilfluoroetileno) entre las partículas de fotocatalizador y el sustrato magnético para proteger el material magnético frente a entornos agresivos, tales como líquidos ácidos o gases corrosivos. Las partículas de material compuesto se preparan preferiblemente usando una técnica de recubrimiento

de partículas mecánica en seco, tal como mecanofusión, y se emplean en un reactor de lecho fluidizado.

El documento CN102580783A también describe que el contacto directo entre un núcleo magnético y un recubrimiento fotocatalítico, tal como TiO_2 , produce la disolución inducida por luz de las partículas y, por tanto, se vuelve necesaria la presencia de una capa aislante alrededor del núcleo para mantener la estabilidad del sistema y el rendimiento fotocatalítico. Como alternativa a las capas aislantes basadas en SiO_2 habituales, los inventores proponen usar poliestireno (PS) como capa aislante entre el núcleo magnético y la capa fotocatalítica exterior y particularmente preparar un fotocatalizador de nanopartículas magnéticas de $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. El método usado para preparar estas partículas es complejo al implicar múltiples etapas: 1) preparar unas nanopartículas de Fe_3O_4 modificadas con ácido oleico; 2) preparar un fluido magnético acuoso; 3) preparar una miniemulsión de estireno; 4) preparar las partículas de poliestireno magnéticas; y 5) preparar los fotocatalizadores magnéticos $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Esta última etapa implica a su vez varias etapas de lavado con un alcohol orgánico, filtración y secado. Además de la complejidad del método de síntesis, las partículas obtenidas muestran una morfología muy irregular con TiO_2 en contacto con Fe_3O_4 , concretamente, el Fe_3O_4 no se incluye en el PS y así es propenso a experimentar estabilidad.

A pesar de estos antecedentes, las soluciones comerciales actuales para el tratamiento de agua y aire todavía implican el uso de sistemas de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ tradicionales. Por consiguiente, todavía existe la necesidad en la técnica de proporcionar materiales alternativos eficientes para la purificación de aguas residuales y la descontaminación de aire, y métodos para prepararlos de manera eficiente y sencilla.

Breve descripción de la invención

Los inventores de la presente invención han desarrollado un método para preparar una dispersión de partículas de material compuesto que comprenden un núcleo formado por nanopartículas magnéticas con modificación orgánica incluidas en una matriz de material polimérico y un recubrimiento formado por nanopartículas fotocatalíticas que supera los inconvenientes definidos anteriormente. El método de la invención es polimerización en miniemulsión de Pickering de base acuosa de una sola etapa que representa un método fácil y de consumo de energía relativamente bajo. Por tanto, el método de la invención es un procedimiento con menor consumo energético que los descritos en el estado de la técnica.

Las partículas de material compuesto resultantes pueden emplearse satisfactoriamente en la degradación de contaminantes orgánicos puesto que se ha hallado que proporcionan una alta actividad catalítica, son fácilmente reciclables mediante separación magnética y muestran una estabilidad adecuada.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método 1 según se define en la reivindicación 1.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una dispersión según la reivindicación 10.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un material compuesto según la reivindicación 11.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso según la reivindicación 12.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un método para degradar contaminantes orgánicos según la reivindicación 13.

Estas y otros aspectos de la invención resultarán evidentes a partir de y se dilucidarán con referencia a las realizaciones descritas a continuación en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

Para entender mejor la invención, sus objetos y ventajas, se adjuntan las siguientes figuras a la memoria descriptiva en las que se representa lo siguiente:

La figura 1 muestra micrografías de TEM de partículas de material compuesto de magnetita/PS/ TiO_2 obtenidas según el ejemplo 1.

La figura 2 muestra el análisis mediante EDX de un área presente en la micrografía de TEM de la figura 1.

La figura 3 muestra los resultados de la cinética de degradación de azul de metileno usando 0,1 g/l de las partículas de material compuesto del ejemplo 1 (véase también el ejemplo 2).

La figura 4 muestra la recuperación magnética de las partículas de material compuesto del ejemplo 1.

La figura 5 muestra la eficiencia de degradación (círculos) y el diámetro (cuadrados) de las partículas de material compuesto del ejemplo 1 obtenidas durante las pruebas de capacidad de reciclado.

Descripción detallada de la invenciónMétodo para preparar partículas de material compuesto

5 Es un objeto de la presente invención para proporcionar un método eficiente y sencillo para producir partículas de material compuesto que comprenden un núcleo que comprende un material polimérico y nanopartículas magnéticas con modificación orgánica incluidas en el mismo, y un recubrimiento que comprende nanopartículas fotocatalíticas alrededor del núcleo.

10 En particular, el método de la presente invención comprende una etapa (a) de proporcionar una fase orgánica que comprende un monómero etilénicamente insaturado, las nanopartículas magnéticas con modificación orgánica, un coestabilizador, un material hidrófobo o una combinación de coestabilizador/material hidrófobo, y una fase acuosa que comprende las nanopartículas fotocatalíticas.

La fase orgánica de la etapa (a) del método de la presente invención comprende un monómero etilénicamente insaturado.

15 En una realización preferida, el monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en estirenos, (met)acrilatos, (met)acrilonitrilos, (met)acrilamidas, heterociclos etilénicamente insaturados, ésteres vinílicos, haluros de vinilo, alcoholes alílicos, alil poliéteres y alquenos.

En el contexto de la presente invención, los términos “(met)acrilatos”, “(met)acrilonitrilos” y “(met)acrilamidas” pretenden cubrir tanto los compuestos de acrilato, acrilonitrilo, acrilamida como los compuestos de metacrilato, metacrilonitrilo, metacrilamida correspondientes.

En una realización más preferida, el monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en:

20 (i) (met)acrilatos de alquilo de alcoholes lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de *terc*-butilo;

25 (ii) (met)acrilatos de arilo, particularmente en los que los radicales arilo pueden estar, cada uno, no sustituidos o sustituidos con hasta cuatro sustituyentes, tales como (met)acrilato de bencilo o acrilato de fenilo;

(iii) ácidos (met)acrílicos, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido maleico y sales, anhídridos y ésteres de los mismos;

30 (iv) (met)acrilatos de hidroxialquilo de dioles lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 2 a 36 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de 3-hidroxiopropilo, mono(met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxiopropilo, mono(met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol;

35 (v) mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilenglicoles mixtos que comprenden, cada uno, de 5 a 80 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de metoxietoxietilo, (met)acrilato de 1-butoxiopropilo, (met)acrilato de ciclohexiloximetilo, (met)acrilato de metoximetoxietilo, (met)acrilato de benciloximetilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de aliloximetilo, (met)acrilato de 1-etoxibutilo, (met)acrilato de 1-etoxietilo, (met)acrilato de etoximetilo, (met)acrilato de metil éter de poli(etilenglicol), (met)acrilato de metil éter de poli(propilenglicol);

(vi) (met)acrilatos de hidroxialquilo modificados con caprolactona y/o valerolactona, particularmente derivados de dioles lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 2 a 8 átomos de carbono;

40 (vii) (met)acrilatos de aminoalquilo, tales como (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, cloruro de (met)acrilato de metilo de 2-trimetilamonio y (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo;

(viii) (met)acrilatos de alcoholes halogenados, tales como (met)acrilatos de perfluoroalquilo que comprenden de 6 a 20 átomos;

45 (ix) (met)acrilatos de oxiranilo, tales como (met)acrilato de 2,3-epoxibutilo, (met)acrilato de 3,4-epoxibutilo y (met)acrilato de glicidilo;

(x) estireno y estirenos sustituidos, tales como α -metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-vinilbenzoico y 4-vinilbencenosulfonato de sodio;

(xi) (met)acrilonitrilo;

50 (xii) heterociclos etilénicamente insaturados, tales como 4-vinilpiridina, vinilimidazol, 1-[2-((met)acrililoiloxi)-etil]-2-imidazolidinona, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama;

- (xiii) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo;
- (xiv) ésteres vinílicos de ácidos versáticos;
- (xv) (met)acrilamida;
- 5 (xvi) (met)acrilamidas N-alquil y N,N-dialquil-sustituidas que comprenden grupos alquilo lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, especialmente N-(*terc*-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida;
- (xvii) (met)acrilatos que contienen sililo, tales como (éster trimetilsilílico) del ácido (met)acrílico y [éster 3-trimetilsilil-propílico] del ácido (met)acrílico;
- 10 (xviii) alcohol alílico y poliéteres del mismo que comprenden de 5 a 80 átomos de carbono;
- (xix) alquenos, tales como 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno;
- (xx) haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo;
- y combinaciones de los mismos.
- 15 La fase orgánica de la etapa (a) del método de la presente invención comprende además nanopartículas magnéticas con modificación orgánica.
- Las nanopartículas magnéticas con modificación orgánica del método de la presente invención se preparan previamente mediante métodos que conoce bien el experto como métodos de precipitación, métodos de procesamiento mecanoquímicos, métodos de trituración, métodos sol-gel, métodos hidrotermales o solvotermales, métodos de deposición física en fase de vapor, métodos de deposición química en fase de vapor, métodos de pirólisis a la llama, métodos de descomposición o síntesis por combustión.
- 20 Las nanopartículas magnéticas útiles en el método de la presente invención incluyen, sin limitación, nanopartículas de óxidos de metales o metaloides, hidróxidos de metales o metaloides, oxihidróxidos de metales o metaloides, carburos de metales o metaloides, nitruros de metales o metaloides, sulfuros de metales o metaloides, telururos de metales o metaloides, seleniuros de metales o metaloides, haluros de metales o metaloides, carbonatos de metales o metaloides, fosfatos de metales o metaloides, sulfatos de metales o metaloides, silicatos de metales o metaloides, boratos de metales o metaloides, vanadatos de metales o metaloides, wolframatos de metales o metaloides, aluminatos de metales o metaloides o combinaciones de los mismos.
- 25 En una realización preferida, las nanopartículas magnéticas son nanopartículas de óxidos de metales o metaloides, hidróxidos de metales o metaloides, oxihidróxidos de metales o metaloides, o combinaciones de los mismos.
- 30 Los ejemplos de metales en los compuestos anteriores útiles en las nanopartículas magnéticas del método de la presente invención incluyen, sin limitación, hierro, cobalto, manganeso, zinc, gadolinio y combinaciones de los mismos.
- En una realización más preferida, las nanopartículas magnéticas son nanopartículas de Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$, $\text{SrO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$, AlNiCo , $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, o combinaciones de los mismos, incluso más preferiblemente, las nanopartículas magnéticas son nanopartículas de Fe_3O_4 (magnetita).
- 35 La superficie de las nanopartículas magnéticas se modifica con un compuesto orgánico (modificador orgánico).
- Sin querer restringirse a ninguna teoría, se cree que la modificación orgánica de la superficie de las nanopartículas magnéticas mejora la dispersión de dichas nanopartículas en la fase orgánica.
- 40 El modificador orgánico para las nanopartículas magnéticas se selecciona del grupo que consiste en ácidos grasos, silanos, ácido acético, polivinilaminas, derivados de ácido sulfónico, poli(alcoholes vinílicos), poliésteres, poliéteres, polifosfatos, poliuretanos, sales de alquilamonio, polímeros y copolímeros que tienen grupos ácidos, especialmente grupos carboxílicos, opcionalmente copolímeros de bloque de acrilato modificados, opcionalmente poliuretanos modificados, polímeros y copolímeros que tienen radicales de ácido graso, opcionalmente poliésteres modificados, tales como poliésteres funcionalizados con ácido, polifosfatos, opcionalmente poliéteres modificados y mezclas de los mismos.
- 45 La fase orgánica de la etapa (a) del método de la presente invención comprende además un coestabilizador, un material hidrófobo o una combinación de un coestabilizador y un material hidrófobo. Sin querer restringirse a ninguna teoría, se cree que el coestabilizador evita o minimiza la degradación de las gotas por difusión del monómero de gotas pequeñas a grandes (conocido como "maduración de Ostwald").
- 50 En el contexto de la presente invención el término "coestabilizador" se refiere a un compuesto con un peso molecular menor de 2.000 Da y una solubilidad en agua (medida a 25°C) menor del $1 \times 10^{-3}\%$ p/p.

- Estos coestabilizadores pueden ser “coestabilizadores no reactivos”, que no reaccionan ni se polimerizan, tales como hexadecano y alcohol cetílico, y “coestabilizadores reactivos” que se unen de manera covalente al polímero, tales como iniciadores solubles en aceite tales como peróxido de benzoilo o peróxido de laurilo, agentes de transferencia de cadena tales como alquilmecaptanos largos ($n > 10$) tales como n-dodecilmecaptano, y monómeros hidrófobos tales como (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de dodecilo.
- En una realización preferida, el coestabilizador es un coestabilizador reactivo, preferiblemente seleccionado de iniciadores solubles en aceite, agentes de transferencia de cadena y monómeros hidrófobos.
- Sin querer restringirse a ninguna teoría, se cree que el material hidrófobo también ayuda a reducir la maduración de Ostwald y mantener la estabilidad de las gotas.
- En el contexto de la presente invención el término “material hidrófobo” se refiere a un compuesto con un peso molecular mayor de 2.000 Da y una solubilidad en agua (medida a 25°C) menor del $1 \times 10^{-3}\%$ p/p.
- Son ejemplos de materiales hidrófobos útiles para el método de la invención, por ejemplo, polímeros incluyendo, sin limitación, poliésteres, poliestirenos, compuestos fenólicos, poli(met)acrilatos, poliaminas, poliimidias, poliepóxidos, poliuretanos y combinaciones y copolímeros de los mismos.
- La fase acuosa de la etapa a) del método comprende nanopartículas fotocatalíticas.
- Las nanopartículas fotocatalíticas del método de la presente invención se preparan previamente mediante métodos que conoce bien el experto como métodos de precipitación, métodos de procesamiento mecanoquímicos, métodos de trituración, métodos sol-gel, métodos hidrotermales o solvotermales, métodos de deposición física en fase de vapor, métodos de deposición química en fase de vapor, métodos de pirólisis a la llama, métodos de descomposición o síntesis por combustión.
- Las nanopartículas fotocatalíticas útiles en el método de la presente invención incluyen, sin limitación, nanopartículas de óxidos de metales o metaloides, oxihidróxidos de metales o metaloides, haluros de metales o metaloides, silicatos de metales o metaloides, boratos de metales o metaloides, vanadatos de metales o metaloides, wolframatos de metales o metaloides, aluminatos de metales o metaloides, sulfatos de metales alcalinotérreos, fosfatos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinotérreos, silicatos de metales alcalinotérreos, nitratos de metales alcalinotérreos, haluros de metales alcalinotérreos, arcillas, apatitas, zeolitas, grafenos, nanotubos de carbono, negros de carbono, metal de plata así como combinaciones, mezclas y aleaciones de los mismos.
- En una realización preferida, las nanopartículas fotocatalíticas son nanopartículas de óxidos de metales o metaloides, hidróxidos de metales o metaloides, oxihidróxidos de metales o metaloides, o combinaciones de los mismos.
- Los ejemplos de óxidos de metales, hidróxidos de metales y haluros de metales en los compuestos anteriores útiles en las nanopartículas fotocatalíticas del método de la presente invención incluyen, sin limitación, TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$, YVO_4 , $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_3\text{Er}$, YbF , CaF_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$, CePO_4 , LaPO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, Cu_2O , CuO , CaWO_4 , $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$, CdS , ZnS , AlN , Si_3N_4 , SiC , así como combinaciones, mezclas y aleaciones de los mismos.
- En una realización preferida, las nanopartículas fotocatalíticas son nanopartículas de óxidos de metales o metaloides, hidróxidos de metales o metaloides o combinaciones de los mismos, más preferiblemente TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ o combinaciones de los mismos.
- En una realización particular, las nanopartículas fotocatalíticas de la presente invención se dopan.
- Los ejemplos de dopantes útiles en el método de la invención incluyen, sin limitación, metales de tierras raras, especialmente lantanoides.
- En una realización particular, la cantidad de dopante en las nanopartículas fotocatalíticas es de desde el 0 hasta el 80% molar, más preferiblemente desde el 0 hasta el 60% molar, incluso más preferiblemente desde el 0 hasta el 40% molar, basando en la cantidad total de nanopartículas fotocatalíticas.
- La superficie de las nanopartículas fotocatalíticas puede modificarse con un compuesto orgánico (modificador orgánico).
- Sin querer restringirse a ninguna teoría, se cree que la modificación orgánica de la superficie de las nanopartículas fotocatalíticas mejora la adsorción de dichas nanopartículas en la interfase de fase orgánica/acuosa.
- En una realización preferida, el modificador orgánico para las nanopartículas fotocatalíticas se selecciona del grupo que consiste en ácidos grasos, silanos, derivados de ácido sulfónico, polímero y/o copolímeros que tienen grupos funcionales con afinidad por la partícula fotocatalítica, poliésteres y poliéteres.
- En una realización más preferida, el modificador orgánico para las nanopartículas fotocatalíticas se selecciona del grupo que consiste en ácidos grasos, silanos, ácido acético, polivinilaminas, derivados de ácido sulfónico,

5 poli(alcoholes vinílicos), poliésteres, poliéteres, polifosfatos, poliuretanos, sales de alquilamonio, polímeros y copolímeros que tienen grupos ácidos, especialmente grupos carboxílicos, opcionalmente copolímeros de bloque de acrilato modificados, opcionalmente poliuretanos modificados, polímeros y copolímeros que tienen radicales de ácido graso, opcionalmente poliésteres modificados, tales como poliésteres funcionalizados con ácido, polifosfatos, opcionalmente poliéteres modificados y mezclas de los mismos.

Además, el método de la presente invención comprende además una etapa (b) de mezclar la fase orgánica con la fase acuosa de la etapa (a) tal como se definió anteriormente y proporcionar energía a la mezcla resultante para producir una miniemulsión.

10 El término “miniemulsión” se refiere a una dispersión de gotas, en este caso, del monómero y nanopartículas magnéticas.

En una realización preferida, la miniemulsión es una miniemulsión de Pickering. Por “de Pickering” se entiende que la miniemulsión se estabiliza mediante partículas sólidas que se adsorben sobre la interfase entre las fases continua y dispersa. En la presente invención, las nanopartículas fotocatalíticas sirven para estabilizar las gotas.

15 La energía se proporciona mediante dispositivos mecánicos, tales como mezcladoras estáticas, sistemas de rotor-estator, sonicadores y homogeneizadores de alta presión, o mediante métodos basados en el potencial químico de los componentes (métodos de emulsionamiento de baja energía) tal como el método de temperatura de inversión de fases.

20 Las mezcladoras estáticas se basan en el alargamiento de gota seguido por colisión con los bordes de ataque y puntos de cruce de las barras de la mezcladora estática (Liu *et al*, *Cand J. Chem. Eng.* 2008, 83, 793). Los sistemas de rotor-estator (por ejemplo, mezcladoras Ultra Turrax, Omni) se basan en turbulencia para producir el emulsionamiento. El tamaño mínimo de las gotas que puede lograrse con este tipo de equipos depende del tamaño de la menor corriente parásita formada, lo que depende a su vez de la geometría del sistema de rotor-estator y de la velocidad de rotación.

25 Los sonicadores producen ondas de ultrasonidos que hacen que oscilen las moléculas alrededor de su posición principal a medida que se propagan las ondas. Durante el ciclo de compresión, disminuye la distancia promedio entre las moléculas, mientras que durante la rarefacción aumenta la distancia. La rarefacción da como resultado una presión negativa que puede provocar la formación de huecos o cavidades que pueden crecer de tamaño. En el ciclo de compresión posterior de la onda, se fuerza a las burbujas a contraerse e incluso pueden desaparecer totalmente. Las ondas de choque producidas con el colapso total de las burbujas provoca la rotura de las gotas de monómero circundantes. Un problema asociado con el sonicador es que sólo una pequeña zona del fluido alrededor de la punta del sonicador se ve afectada directamente por las ondas de ultrasonidos. Para que se rompan, las gotas de monómero deben pasar por esta zona. Por tanto, cuando se usa sonicación para formar la miniemulsión, debe usarse agitación adicional para permitir que el fluido pase por la zona de sonicación.

30 En los homogeneizadores de alta presión, la emulsión gruesa se hace pasar por la estrecha separación de una válvula. En la entrada de la separación, las gotas experimentan flujo de alargamiento y las gotas alargadas se rompen por la turbulencia creada en la salida de la separación. El tamaño de gota promedio disminuye y la distribución de tamaño de gota (DSD, por sus siglas en inglés) se vuelve más estrecha a medida que aumenta el número de pasadas a través del homogeneizador de alta presión. El efecto es más pronunciado en las primeras pasadas y se ha hallado que el número de pasadas puede reducirse considerablemente si se sonica en primer lugar la emulsión gruesa.

40 En una realización preferida, la energía se proporciona mediante dispositivos mecánicos, más preferiblemente mediante homogeneizadores de alta presión (por ejemplo, se describen en la bibliografía el homogeneizador de Manto-Gaulin y el microfluidizador como las técnicas más eficientes en cuanto a la consecución de los tamaños de gota más pequeños (Lopez *et al*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008), 47, 6289-6297). Estos equipos tienen en común que se presurizan las dispersiones gruesas usando una bomba de desplazamiento positivo, y fluyen a través de una estrecha separación a alta velocidad. También se produce una fuerte disminución de presión.

45 En una realización preferida, la miniemulsión comprende gotas que tienen una distribución de tamaño de gota en el intervalo de 20-1500 nm, lo más preferiblemente en el intervalo de 50-800 nm, e incluso lo más preferiblemente en el intervalo de 80-700 nm.

50 Sin querer restringirse a ninguna teoría, se cree que las nanopartículas fotocatalíticas de la fase acuosa del método de la presente invención estabilizan las gotas de monómero formadas al ubicarse en la interfase monómero/agua con un ángulo de contacto trifásico específico. En una realización preferida, las nanopartículas fotocatalíticas están ubicadas con un ángulo de contacto trifásico en el intervalo de 30° a 120°; lo más preferiblemente en el intervalo de 50° a 100°; e incluso lo más preferiblemente en el intervalo de 50° a 90°.

55 El método de la invención comprende además una etapa (c) de añadir un iniciador de la polimerización, en el que el iniciador de la polimerización se añade o bien a la fase orgánica tal como se define en la etapa anterior (a), a la fase acuosa tal como se define en la etapa anterior (a) o bien a la miniemulsión resultante de la etapa (b) y calentar para polimerizar el monómero.

En el contexto de la presente invención, el término “iniciadores de la polimerización” comprende iniciadores térmicos, iniciadores redox, fotoiniciadores o combinaciones de los mismos. También comprende iniciadores solubles o bien en agua o bien en aceite.

5 Son ejemplos de iniciadores térmicos útiles para el método de la invención, sin limitación, peróxidos como persulfatos de potasio o amonio, hidroperóxido de *tert*-butilo, hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de *tert*-butilo, 2-etilperhexanoato de *tert*-butilo, peróxido de hidrógeno y peróxido de benzoilo, así como compuestos azoicos tales como diclorhidrato de azobis(2-metilpropionamida), azobisisobutironitrilo, 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 1-[(1-ciano-1-metiletil)azo]formamida.

10 En una realización preferida, el iniciador de la polimerización es un compuesto azoico, más preferiblemente es 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo).

15 Los ejemplos de iniciadores redox útiles para el método de la invención incluyen, pero no se limitan a, peróxidos inorgánicos emparejados con un agente reductor adecuado tal como sulfitos, metabisulfitos, ditionito de sodio, tiosulfato de sodio, formaldehídosulfoxilato de sodio, una mezcla de sal de disodio de 2-hidroxi-2-sulfoácido, sulfito de sodio y sal de disodio de 2-hidroxi-2-sulfoácido, o una mezcla de sal de disodio de ácido hidroxisulfoacético y de sal de disodio de ácido hidroxisulfoacético, vendidos respectivamente con los nombres de Bruggolite FF6 y Bruggolite FF7 por Bruggemann; e hidroperóxido de *tert*-butilo y peróxido de hidrógeno emparejados con ácido ascórbico, Bruggolite FF6 y Bruggolite FF7.

Tras producir la miniemulsión que contiene el iniciador de la polimerización, se calienta la miniemulsión para generar radicales que inician la polimerización.

20 Como consecuencia, tiene lugar una polimerización en miniemulsión de Pickering, es decir el monómero contenido en el interior de las gotas se polimeriza para formar un polímero con las nanopartículas magnéticas incluidas en el mismo, y dicho núcleo permanece estabilizado por la capa/recubrimiento de nanopartículas fotocatalíticas, formándose por tanto las partículas de material compuesto de la invención.

25 En una realización preferida, la razón en peso entre el monómero contenido en el interior de las gotas y las nanopartículas magnéticas incluidas en el mismo es de desde 99,9-0,1 hasta 20-80, preferiblemente desde 99,5-0,5 hasta 50-50, más preferiblemente desde 99-1 hasta 60-40, incluso más preferiblemente desde 98,5-1,5 hasta 80-20 e incluso más preferiblemente desde 98-2 hasta 85-15.

30 En una realización preferida, se realiza la polimerización en un intervalo de temperatura de desde 5 hasta 200°C, más preferiblemente desde 10 hasta 180°C, más preferiblemente desde 15 hasta 100°C, incluso más preferiblemente desde 20 hasta 90°C.

En otra realización preferida, se realiza la polimerización con una duración en el intervalo de desde 0,01 hasta 48 horas, preferiblemente desde 0,1 hasta 24 horas, más preferiblemente de 0,2 a 12 horas, incluso más preferiblemente de 0,5 a 10 horas.

Partículas de material compuesto

35 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una dispersión según se define en las reivindicaciones adjuntas.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un material eficiente y estable para la degradación de contaminantes orgánicos que pueden separarse magnéticamente.

40 En particular, la presente invención proporciona partículas de material compuesto según se define en las reivindicaciones adjuntas.

Tal como puede apreciarse, la presencia de una capa protectora o aislante entre el núcleo magnético y la capa fotocatalíticamente activa no es esencial para evitar la fotodisolución de las partículas magnéticas.

En una realización preferida, las partículas de material compuesto de la invención no comprenden un recubrimiento protector o aislante alrededor del núcleo magnético.

45 Las nanopartículas fotocatalíticas permiten la degradación de contaminantes orgánicos con exposición a radiación luminosa y las nanopartículas magnéticas permiten una fácil recuperación mediante separación magnética.

50 El término “material compuesto” se refiere a un material que se compone de dos o más materiales constituyentes con propiedades físicas o químicas significativamente diferentes que, cuando se combinan, producen un material con características diferentes de las de los componentes individuales. Los componentes individuales permanecen independientes y distintos dentro de la estructura terminada. En el contexto de la presente invención, los diferentes materiales constituyentes son nanopartículas inorgánicas (de dos tipos: magnéticas y fotocatalíticas) y una matriz de material polimérico.

Las partículas de material compuesto de la presente invención comprenden un núcleo que comprende una matriz de material polimérico que se forma mediante la polimerización del monómero etilénicamente insaturado incluido en la fase orgánica del método de la presente invención según se describió anteriormente.

5 Además, las partículas de material compuesto de la presente invención comprenden nanopartículas magnéticas incluidas en la matriz de material polimérico tal como se definió anteriormente.

En el contexto de la presente invención, el término “nano” se refiere a partículas con al menos una dimensión con un tamaño inferior a 1000 nm.

10 Las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño de partícula promedio de desde 0,1 hasta 1000 nm, preferiblemente desde 0,5 hasta 850 nm, más preferiblemente en el intervalo de desde 1 hasta 600 nm, incluso más preferiblemente desde 2 hasta 500 nm, incluso más preferiblemente desde 5 hasta 300 nm.

En otra realización preferida, las nanopartículas magnéticas tienen una forma granular, esférica, alargada o similar a una placa, preferiblemente forma esférica.

15 La superficie de las nanopartículas de material magnético se somete a modificación orgánica. El experto conoce procedimientos para modificar materiales magnéticos (documento BR102012025890A2; “Surface-initiated atom transfer radical polymerization of magnetite nanoparticles with statistical poly(tert-butyl acrylate)-poly(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) copolymers”, Kanhakeaw, P. *et al.* J. Nanomat. 2015, 121369/1-121369/11; “Preparation and characterization of magnetic polymeric composite particles by miniemulsion polymerization” de Lu S. *et al.* J. Polym. Sci., Parte A: Polym. Chem. 2006, 44, 4187-4203; “Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake”, Yong Z. *et al.* Biomater. 2002, 23(7), 1553-61).

20 En el contexto de la presente invención, el término “incluidas” se refiere a partículas incorporadas en una masa circundante, por ejemplo nanopartículas magnéticas incorporadas en la matriz de material polimérico.

Además, las partículas de material compuesto de la presente invención comprenden un recubrimiento de nanopartículas fotocatalíticas alrededor del núcleo.

25 En el contexto de la presente invención el término “recubrimiento” se refiere a una capa que se aplica a superficie del núcleo. El propio recubrimiento puede ser un recubrimiento completo, que cubre enteramente el núcleo, o puede cubrir sólo partes del núcleo.

30 El propósito de aplicar el recubrimiento de la presente invención es funcional. En particular, el recubrimiento de la presente invención comprende nanopartículas fotocatalíticas tal como se definieron anteriormente. Las nanopartículas fotocatalíticas tienen un tamaño de partícula promedio de desde 0,1 hasta 1000 nm, preferiblemente desde 0,5 hasta 800 nm, más preferiblemente desde 1 hasta 600 nm, incluso más preferiblemente desde 2 hasta 400 nm, incluso más preferiblemente desde 5 hasta 200 nm.

En otra realización preferida, las nanopartículas fotocatalíticas tienen una forma granular, esférica, alargada o similar a una placa.

35 Según una realización particular, las partículas de material compuesto en la dispersión tienen tamaños de partícula promedio en el intervalo de desde 50 hasta 1500 nm, preferiblemente en el intervalo de desde 100 hasta 1000 nm, más preferiblemente en el intervalo de desde 200 hasta 800 nm, más preferiblemente en el intervalo de desde 300 hasta 750 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de desde 300 hasta 600 nm. El término “tamaño de partícula promedio” se refiere un valor de D50 que es el diámetro en el que la mitad de la población se encuentra por debajo de este valor. La determinación de los tamaños de partícula puede realizarse según cualquier manera convencional que conocen los expertos en la técnica anterior, tales como mediante dispersión de luz, microscopía electrónica de transmisión, cromatografía de fraccionamiento hidrodinámico capilar y ultracentrifugación analítica. Según otra realización particular, las partículas de material compuesto son esféricas. Debido a su tamaño y morfología, las partículas de material compuesto de la presente invención presentan un área superficial total óptima en contacto con el reactante que va a degradarse y, por tanto, son altamente eficaces como fotocatalizador.

45 Usos de las partículas de material compuesto

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de las partículas de material compuesto tal como se define en el presente documento para degradar contaminantes orgánicos en el tratamiento de agua, la descontaminación de aire o como recubrimiento antibacteriano.

50 Las partículas de material compuesto sintetizadas pueden aplicarse dispersas en el medio de dispersión usado en el método de la invención o una vez separadas del medio de dispersión como polvos.

El término “contaminantes orgánicos” se refiere principalmente a sustancias orgánicas tóxicas y/o no biodegradables, incluyendo pesticidas, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal. Los ejemplos no limitativos de contaminantes orgánicos que pueden degradarse mediante las partículas de material compuesto de la presente invención son alcanos, ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, compuestos halogenados alifáticos y aromáticos,

alquenos, fenoles, aminas, tensioactivos, compuestos heterocíclicos.

Por tanto, otro objeto de la presente invención se refiere a un método para degradar contaminantes orgánicos que están presentes en un medio acuoso, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

5 Para degradar los contaminantes orgánicos, el medio acuoso que contiene las partículas de material compuesto de la presente invención debe exponerse a radiación luminosa, que puede ser luz solar o luz artificial. En una realización preferida, la radiación luminosa es radiación UV.

Después de eso, las partículas de material compuesto se separan magnéticamente del medio acuoso expuesto. Por tanto, las partículas de material compuesto de la presente invención pueden reutilizarse sin ningún tratamiento entre ciclos.

10 Aparte de ser útiles para el tratamiento de agua y la descontaminación de aire, las partículas de la invención también pueden encontrar aplicación en otros campos, por ejemplo, como recubrimiento antibacteriano.

Todas las características descritas en esta memoria descriptiva (incluyendo las reivindicaciones, la descripción y los dibujos) y/o todas las etapas del método descrito pueden combinarse en cualquier combinación, con la excepción de combinaciones de tales características y/o etapas mutuamente excluyentes.

15 La invención se ilustrará adicionalmente por medio de ejemplos, que no deben interpretarse como limitativos del alcance de las reivindicaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación de partículas de material compuesto de magnetita/PS/TiO₂

20 Se mezcló una fase orgánica que contenía 6 g de estireno, 0,6 g de hexadecano y 0,6 g de magnetita con modificación orgánica con ácido oleico, por separado de una fase acuosa que contenía 45 g de agua y 10 g de un TiO₂ disperso en el agua. Entonces se sonicó la fase acuosa usando un sonicador Branson 450w (que funciona al 100% de amplitud y el 80% del ciclo de trabajo) para mejorar la dispersión de TiO₂ en agua y el tamaño final de las nanopartículas de TiO₂ era de aproximadamente 24 nm. Entonces se mezclaron conjuntamente la fase orgánica y la fase acuosa durante 5 minutos y luego se sonicaron durante 10 minutos. Durante la sonicación, se sumergió el matraz en un baño helado para evitar el sobrecalentamiento.

Se añadieron 0,24 g de iniciador azoisobutironitrilo (AIBN) a la miniemulsión que se transfirió a un frasco de vidrio de 0,1 l, y se purgó con nitrógeno durante 10 minutos. Finalmente, se selló el frasco y se introdujo en el baño termostático a 70°C en el que se volteó de extremo a extremo a 49 rpm durante 15 horas.

30 El tamaño de gota promedio basado en intensidad medido mediante dispersión dinámica de luz para la miniemulsión era de 584 nm y el tamaño de partícula promedio basado en intensidad de la dispersión de las partículas de material compuesto era de 516 nm.

35 La figura 1 muestra micrografías de TEM de las partículas de material compuesto de magnetita/PS/TiO₂, incluidas en una resina epoxídica. La micrografía de TEM muestra que se incluyeron agregados de magnetita en la matriz de material de polímero y que todas las partículas de polímero se cubrieron mediante una capa de nanopartículas de TiO₂. Esto se confirmó mediante análisis por EDX, en la figura 2, lo que demostró que las nanopartículas más oscuras observadas dentro del recubrimiento polimérico en la micrografía de TEM contenían hierro.

Ejemplo 2 – Aplicación de tratamiento de agua

40 Para evaluar la actividad fotocatalítica de las partículas de material compuesto de magnetita/PS/TiO₂, se mezclaron 0,1 g/l de partículas de material compuesto con una disolución acuosa de azul de metileno (MB) para tener una concentración inicial de MB de 10⁻⁵ M. Entonces, se puso la dispersión bajo lámparas UV de mercurio con una potencia total de 0,68 mW/cm². Luego, se separaron magnéticamente las partículas poliméricas de material compuesto de la dispersión y se determinó la concentración de MB en el sobrenadante mediante mediciones de absorbancia de UV.

45 La figura 3 presenta los resultados de la cinética de la actividad fotocatalítica de las partículas poliméricas de material compuesto durante el primer ciclo. Se observó que disminuía la concentración de MB con el tiempo de irradiación, lo que significa que las nanopartículas de TiO₂ presentes en la superficie de las partículas poliméricas híbridas degradaban eficazmente el MB a través de un proceso fotocatalítico. Después de sólo 5 horas de irradiación, la degradación de MB fue total. Esto muestra que las partículas poliméricas híbridas sintetizadas muestran una buena actividad fotocatalítica.

Ejemplo 3 - Recuperación magnética

50 Para determinar la recuperación de estas partículas de material compuesto, se pusieron cerca de un imán las dispersiones que contenían azul de metileno (MB) obtenidas en el ejemplo anterior. Después de 6 horas, se observó que las partículas poliméricas híbridas se recuperaron por completo (véase la figura 4). También se confirmó esto

mediante mediciones de absorbancia en las que no se observó ningún pico correspondiente a las partículas híbridas en el sobrenadante.

Ejemplo 4 – Capacidad de reciclado de las partículas de material compuesto

- 5 Se sometieron las partículas de material compuesto a tres ciclos de mezclado con una fase acuosa que contenía MB, exponiendo el medio resultante a lámparas de mercurio (potencia total de $0,68 \text{ mW/cm}^2$) durante 6 horas, recuperación magnética y redispersión mediante sonicación (durante 5 minutos usando un sonicador Branson 450w que funciona al 100% de amplitud y el 80% del ciclo de trabajo). La figura 5 muestra que se logró la degradación completa de MB en los tres ciclos. La figura 5 también muestra que se mantuvo el tamaño de partícula durante los ciclos.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir una dispersión que comprende partículas de material compuesto, en el que las partículas de material compuesto comprenden
 - un núcleo que comprende una matriz de material polimérico y nanopartículas magnéticas con modificación orgánica incluidas dentro de dicha matriz, en el que las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño de partícula promedio de desde 0,1 hasta 1000 nm y se someten a modificación orgánica con un modificador orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos, silanos, ácido acético, polivinilaminas, derivados de ácido sulfónico, poli(alcoholes vinílicos), poliésteres, poliéteres, polifosfatos, poliuretanos, sales de alquilamonio, polímeros y copolímeros que tienen grupos ácidos, especialmente grupos carboxílicos, opcionalmente copolímeros de bloque de acrilato modificados, opcionalmente poliuretanos modificados, polímeros y copolímeros que tienen radicales de ácido graso, opcionalmente poliésteres modificados, tales como poliésteres funcionalizados con ácido, polifosfatos, opcionalmente poliéteres modificados y mezclas de los mismos, y
 - un recubrimiento que comprende nanopartículas fotocatalíticas alrededor del núcleo que tienen un tamaño de partícula promedio de desde 0,1 hasta 1000 nm, y en el que el método comprende las siguientes etapas:
 - a) proporcionar una fase orgánica que comprende un monómero etilénicamente insaturado, las nanopartículas magnéticas con modificación orgánica, un coestabilizador, en el que el coestabilizador es un compuesto con un peso molecular menor de 2.000 Da y una solubilidad en agua medida a 25°C menor del $1 \times 10^{-3}\%$ p/p, un material hidrófobo, en el que el material hidrófobo es un compuesto con un peso molecular mayor de 2.000 Da y una solubilidad en agua medida a 25°C menor del $1 \times 10^{-3}\%$ p/p, o una combinación de coestabilizador/material hidrófobo, y una fase acuosa que comprende las nanopartículas fotocatalíticas,
 - b) mezclar la fase orgánica con la fase acuosa de la etapa (a) y proporcionar energía mediante dispositivos mecánicos o mediante métodos basados en el potencial químico de los componentes a la mezcla resultante para producir una dispersión de gotas del monómero y nanopartículas magnéticas, y
 - c) añadir un iniciador de la polimerización seleccionado de iniciadores térmicos, iniciadores redox, fotoiniciadores y combinaciones de los mismos y seleccionado de iniciadores solubles en aceite y en agua, en el que el iniciador de la polimerización se añade a o bien la fase orgánica tal como se define en la etapa anterior (a), a la fase acuosa tal como se define en la etapa anterior (a) o bien a la dispersión de gotas del monómero y nanopartículas magnéticas resultante de la etapa (b) y calentar para polimerizar el monómero.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en estirenos, (met)acrilatos, (met)acrilonitrilos, (met)acrilamidas, heterociclos etilénicamente insaturados, ésteres vinílicos, haluros de vinilo, alcoholes alílicos, alil poliéteres y alquenos.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que las nanopartículas magnéticas son nanopartículas formadas por óxidos de metales o metaloides, hidróxidos de metales o metaloides, oxihidróxidos de metales o metaloides, o combinaciones de los mismos.
4. Método según la reivindicación 3, en el que las nanopartículas magnéticas son nanopartículas de Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$, $\text{SrO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$, AlNiCo , $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, o combinaciones de los mismos.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las nanopartículas fotocatalíticas son nanopartículas formadas por óxidos de metales o metaloides, hidróxidos de metales o metaloides, oxihidróxidos de metales o metaloides, o combinaciones de los mismos.
6. Método según la reivindicación 5 en el que las nanopartículas fotocatalíticas son nanopartículas formadas por TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ o combinaciones de los mismos.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las nanopartículas fotocatalíticas se someten a modificación orgánica con un modificador seleccionado de ácidos grasos, silanos, ácido acético, polivinilaminas, derivados de ácido sulfónico, poli(alcoholes vinílicos), poliésteres, poliéteres, polifosfatos, poliuretanos, sales de alquilamonio, polímeros y copolímeros que tienen grupos ácidos, especialmente grupos carboxílicos, opcionalmente copolímeros de bloque de acrilato modificados, opcionalmente poliuretanos modificados, polímeros y copolímeros que tienen radicales de ácido graso, opcionalmente poliésteres modificados, tales como poliésteres funcionalizados con ácido, polifosfatos, opcionalmente poliéteres modificados y mezclas de los mismos.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se dopan las nanopartículas fotocatalíticas.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el coestabilizador de la fase orgánica de la etapa (a) es un coestabilizador que se une de manera covalente al polímero y se selecciona de peróxido de benzoílo, peróxido de laurilo, alquilmercaptanos que tienen $n > 10$, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de

estearilo, (met)acrilato de octadecilo y (met)acrilato de dodecilo.

10. Dispersión que comprende partículas de material compuesto que pueden obtenerse mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las partículas de material compuesto comprenden
- 5 - un núcleo que comprende un material polimérico y nanopartículas magnéticas con modificación orgánica incluidas en el mismo, en el que las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño de partícula promedio de desde 0,1 hasta 1000 nm y se someten a modificación orgánica con un modificador orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos, silanos, ácido acético, polivinilaminas, derivados de ácido sulfónico, poli(alcoholes vinílicos), poliésteres, poliéteres, polifosfatos, poliuretanos, sales de alquilamonio, polímeros y copolímeros que tienen grupos ácidos, especialmente grupos carboxílicos, opcionalmente copolímeros de bloque de acrilato modificados, opcionalmente poliuretanos modificados, polímeros y copolímeros que tienen radicales de ácido graso, opcionalmente poliésteres modificados, tales como poliésteres funcionalizados con ácido, polifosfatos, opcionalmente poliéteres modificados y mezclas de los mismos, y
- 10 - un recubrimiento que comprende nanopartículas fotocatalíticas alrededor del núcleo que tienen un tamaño de partícula promedio de desde 0,1 hasta 1000 nm.
- 15 11. Partículas de material compuesto, que comprenden:
- un núcleo que comprende una matriz de material polimérico y nanopartículas magnéticas con modificación orgánica incluidas dentro de dicha matriz, en el que las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño de partícula promedio de desde 0,1 hasta 1000 nm y se someten a modificación orgánica con un modificador orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos, silanos, ácido acético, polivinilaminas, derivados de ácido sulfónico, poli(alcoholes vinílicos), poliésteres, poliéteres, polifosfatos, poliuretanos, sales de alquilamonio, polímeros y copolímeros que tienen grupos ácidos, especialmente grupos carboxílicos, opcionalmente copolímeros de bloque de acrilato modificados, opcionalmente poliuretanos modificados, polímeros y copolímeros que tienen radicales de ácido graso, opcionalmente poliésteres modificados, tales como poliésteres funcionalizados con ácido, polifosfatos, opcionalmente poliéteres modificados y mezclas de los mismos, y
- 20 - un recubrimiento que comprende nanopartículas fotocatalíticas alrededor del núcleo que tienen un tamaño de partícula promedio de desde 0,1 hasta 1000 nm.
- 30 12. Uso de las partículas de material compuesto según la reivindicación 11, para degradar contaminantes orgánicos en el tratamiento de agua, la descontaminación de aire o como recubrimiento antibacteriano.
13. Método para degradar contaminantes orgánicos que están presentes en un medio acuoso, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:
- 35 - añadir las partículas de material compuesto según la reivindicación 11 al medio acuoso;
- exponer el medio resultante de la etapa anterior a radiación luminosa de modo que se degraden los contaminantes orgánicos; y
- separar magnéticamente las partículas de material compuesto del medio acuoso.

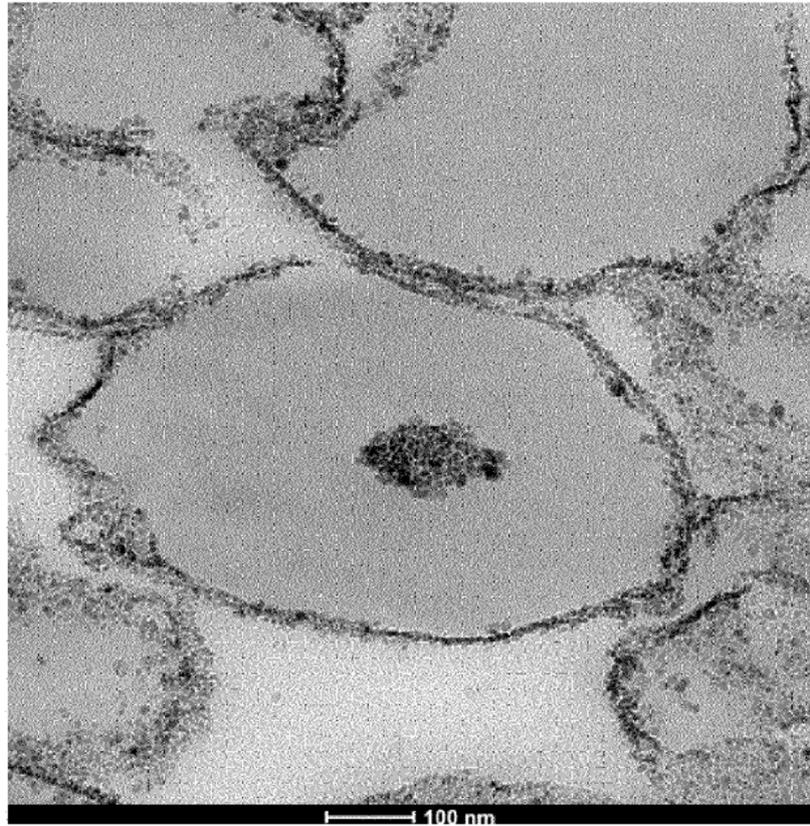


FIG. 1

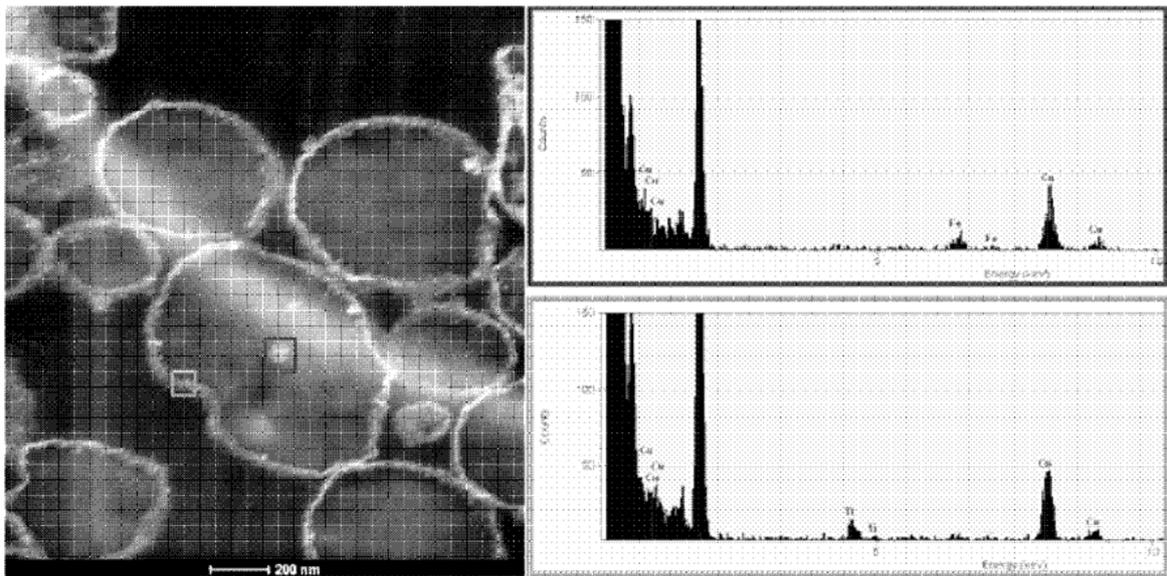


FIG. 2

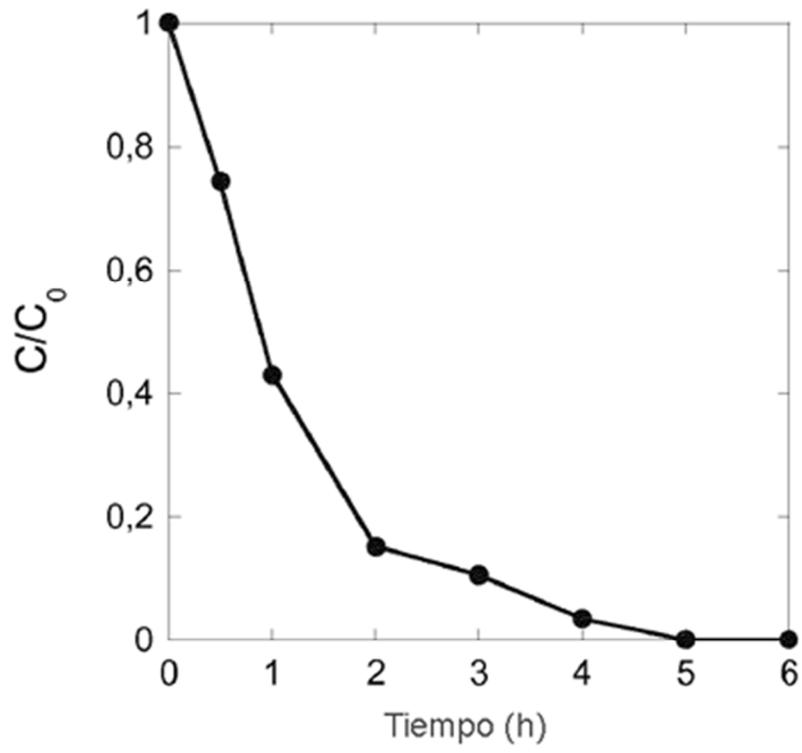


FIG. 3

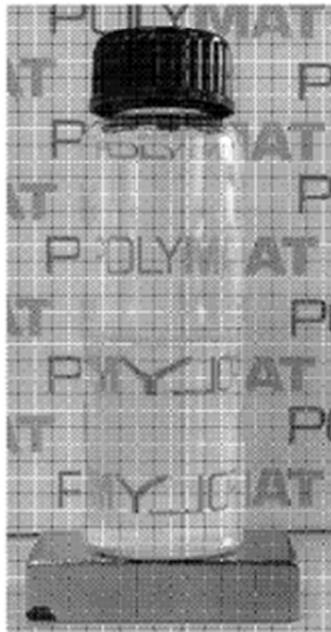


FIG. 4

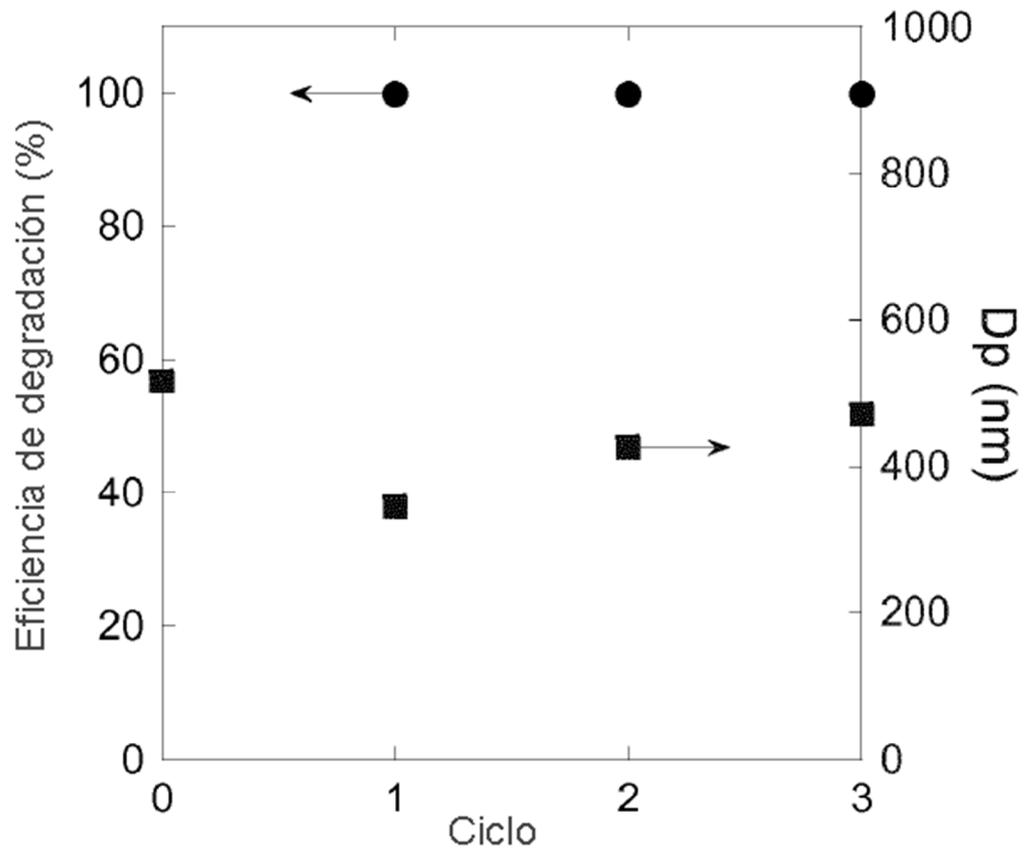


FIG. 5