(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 331 866**

(21) Número de solicitud: 200802114

(51) Int. Cl.:
B01J 13/00 (2006.01)
B22F 9/00 (2006.01)
B01F 3/00 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación: **16.07.2008**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **18.01.2010**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **18.01.2010**

(71) Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** **(Titular al 60 %)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Royal Institute Of Thecnology **(Titular al 40 %)**

(72) Inventor/es: **Solans Marsa, Concepción; Sánchez Domínguez, Margarita y Boutonnet, Magali**

(74) Agente: **Pons Ariño, Ángel**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de nanopartículas por reacción en microemulsiones de tipo aceite en agua.**

(57) Resumen:
Procedimiento para la obtención de nanopartículas por reacción en microemulsiones de tipo aceite en agua.
Procedimiento para la obtención de nanoparticulas de naturaleza total o parcialmente metálica, mediante reacción en microemulsiones de tipo aceite-en-agua (o/w), que comprende las siguientes etapas:
a. preparar la microemulsión mezclando en las proporciones adecuadas los diferentes componentes: el/los tensioactivo (s), la fase oleosa (conteniendo el/los precursor/es órgano-metálicos), y la fase acuosa, homogenizando la mezcla con una ligera acción mecánica, a una temperatura adecuada para la reacción.
b. añadir uno de los siguientes tipos de agente según se trate de preparar nanopartículas metálicas o parcialmente metálicas:
- reductor, como por ejemplo tetrahidroborato de sodio ($NaBH_4$), hidracina o hidrógeno (g); o
- un agente oxidante, como por ejemplo peróxido de hidrógeno; o
- un agente precipitante, como por ejemplo un hidróxido, un oxalato, un sal de sulfato o de sulfuro, etc.

ES 2 331 866 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de nanopartículas por reacción en microemulsiones de tipo aceite en agua.

La presente invención se refiere a un método de preparación de nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica obtenibles mediante reacción en microemulsiones de tipo aceite en agua (o/w, por sus siglas en inglés). La invención también se refiere al uso de estas nanopartículas como catalizadores, vectores biomédicos para diagnosis y terapias, sensores químicos y bioquímicos, celdas solares, aditivos para combustibles, etc., incluyendo, por tanto, la invención en el campo químico, biomédico o nanotecnológico.

Estado de la técnica anterior

Las nanopartículas son definidas como partículas con diámetros inferiores a 100 nm, y son muy relevantes tecnológicamente, ya que poseen características especiales inherentes a su tamaño extremadamente pequeño. Estas características pueden ser ópticas, magnéticas, catalíticas, mecánicas, etc., y gracias a ello encuentran aplicaciones en áreas tan variadas como recubrimientos funcionalizados, sensores químicos y biológicos, catalizadores, vectores, biodetección y diagnosis, celdas solares, aditivos para combustibles, cosméticos, novedosas terapias contra el cáncer, almacenamiento de datos avanzado, etc.

Uno de los métodos utilizados para la síntesis de nanopartículas de una gran variedad de compuestos inorgánicos es la llamada "técnica de reacción en microemulsión".

Las microemulsiones son dispersiones termodinámicamente estables de dos líquidos inmiscibles, estabilizados por una monocapa interfacial de moléculas tensioactivas con un adecuado balance hidrófilo-lipófilo (HLB, por sus siglas en inglés). Las microemulsiones son ópticamente isotrópicas y transparentes, que generalmente no exceden un tamaño de gota de 100 nm. A diferencia de las emulsiones, las cuales requieren un aporte de energía para su formación, las microemulsiones se forman espontáneamente al mezclar sus componentes, una vez que las condiciones de composición y temperatura son las adecuadas. Las microemulsiones son clasificadas como agua-en-aceite (w/o por sus siglas en inglés) o aceite-en-agua (o/w por sus siglas en inglés), dependiendo de cual sea la fase dispersa, aceite o agua respectivamente. De un modo más general, las microemulsiones pueden estar constituidas por dos líquidos no miscibles de distinta polaridad. Cuando los dos líquidos se encuentran en cantidades comparables, se pueden formar microemulsiones con estructura del tipo bicontinua. Cuando hay una fase dispersa presente, consistirá en gotas monodispersas, en un rango de tamaño de 5 a 100 nm.

La formación de microemulsiones depende del tipo y estructura del tensioactivo. Si éste es iónico y posee sólo una cadena hidrocarbonada (por ejemplo, el dodecil sulfato de sodio, SDS), las microemulsiones sólo son formadas si un cotensioactivo (por ejemplo, un alcohol alifático de cadena media como 1-butanol o 1-hexanol), y/o un electrolito (por ejemplo, 0,2 M NaCl) están presentes. Con los tensioactivos iónicos de doble cadena (como el Aerosol OT o el bromuro de didodecildimetil amonio) y con algunos tensioactivos no iónicos, no es necesaria la presencia de un cotensioactivo para la formación de microemulsiones. Una de la propiedades más importantes de las microemulsiones es la tensión interfacial extraordinariamente baja entre las fases de agua y aceite, $\gamma_{o/w}$; el principal rol del sistema tensioactivo es el de reducir $\gamma_{o/w}$ lo suficiente como para bajar la energía que se requiere para incrementar el área interfacial. Las microemulsiones son termodinámicamente estables debido a una combinación de tales tensiones extraordinariamente bajas, $\gamma_{o/w}$, (10^{-2} a 10^{-3} mN/m) y a la gran entropía de mezclado de las numerosas partículas (gotas) producidas. Generalmente son necesarias elevadas concentraciones de tensioactivo y cotensioactivo para la formación de estos sistemas, debido a la enorme área interfacial por unidad de volumen la cual es intrínsecamente alta en las microemulsiones.

Existen dos estrategias de preparación de nanopartículas por microemulsión: a) mezclando dos microemulsiones, una conteniendo el precursor metálico y otra el agente precipitante, y b) añadiendo el agente precipitante directamente a la microemulsión conteniendo el precursor metálico. En el primer método, al mezclar las dos microemulsiones, los dos reactantes se ponen en contacto debido a las colisiones y coalescencia de las gotas, y reaccionan para formar precipitados de escala nanométrica. Este precipitado estará confinado al interior de las gotas de microemulsión. En el segundo método el agente precipitante se difunde a través de la fase continua hacia la interfase aceite/agua.

Las microemulsiones de agua-en-aceite (w/o) se han utilizado para la preparación de nanopartículas metálicas desde principios de los años 1980's (cf. WO81/02688). Éste método ofrece ventajas sobre otras técnicas de preparación de nanopartículas, como por ejemplo la técnica de impregnación, ya que debido a su estructura específica, las microemulsiones representan un medio apropiado para la producción de nanopartículas metálicas con una distribución de tamaños de baja polidispersidad, así como una composición definida en el caso de partículas bimetálicas. De ésta manera, las microemulsiones w/o son concebidas como pequeños compartimentos o "nanoreactores". En el interior de las gotas de agua se disuelve una cierta cantidad de material, por ejemplo una sal inorgánica de un metal de transición que puede servir como precursor de las partículas metálicas u óxidos metálicos finales.

A pesar de que el método de preparación de nanopartículas por reacción en microemulsión del tipo agua-en-aceite (w/o) presenta importantes ventajas sobre otros métodos (evaporación por láser, sputtering, deposición por haz ionizado, pirólisis por láser o por atomización en llama, condensación de vapores químicos, etc), gracias a la

utilización de equipo sencillo y económico, así como la posibilidad de preparación de muchos tipos de materiales con casi cualquier tipo de composición y alto grado de control del tamaño de partícula, en la actualidad éste método no ha tenido mucha aceptación para ser implantado a nivel industrial. Esto se debe principalmente a la utilización de grandes cantidades de aceite o solvente como fase externa lo cual afecta negativamente los aspectos de costo- beneficio y medio-ambientales.

En la solicitud internacional WO2005016824 se describe la síntesis de materiales semiconductores como ZnSe, ZnS, CdSe, CdS, etc. en microemulsiones de heptano en formamida estabilizadas por copolímeros de bloque amfifilos, utilizando precursores orgánicos de los metales de transición tales como dimetil-Zn, dimetil-Cd, dietil-Zn, dietil-Cd, etc. Tales precursores orgánicos se encuentran disueltos en la fase oleosa, y en los ejemplos citados se menciona el heptano como tal. El agente precipitante se introduce como vapor o gas el cual se burbujea en la microemulsion, y se difunde hacia dentro de las gotas de heptano reaccionando con el precursor metálico y precipitando el producto, el cual forma nanocristales de 1-100 nm. Como ejemplos de agentes precipitantes se mencionan el seleniuro de hidrógeno mezclado con hidrógeno en fase gas. En la patente se habla en ocasiones de emulsión y en otras de microemulsión. Se menciona que para formar la microemulsión utilizan ultrasonido por 1,5 hrs, lo cual podría indicar que se trata en efecto de una nano-emulsión en lugar de una microemulsión. Además, la fase oleosa se encuentra en una proporción inferior al 2% en peso (p/p), lo cual representaría un contenido en producto bajo por unidad de volumen de microemulsión/nano-emulsión. Asimismo el uso de formamida sigue implicando el uso de solventes/aceites mayoritariamente en lugar de agua, aunque en la patente se plantea la posibilidad de utilizar agua como fase continua en otros sistemas. Además, en dicho método se utilizan técnicas de atmósfera seca e inerte lo cual complica y encarece el método.

Por otro lado, en el artículo de Zhu *et al*. (cf. Zhu *et al., J. of Crystal Growth*, 246: 161 (2002)), se describe la síntesis de nanopartículas inorgánicas en un sistema que consiste en un 5% en volumen (v/v) de fase oleosa (tolueno), 0,4% v/v de tensioactivo (lauril sulfato de sodio), 5% v/v de etilendiamina y el resto de agua. Sin embargo en éste artículo se menciona el uso de ultrasonidos para la formación de la microemulsión, lo cual sugiere que no se trata de verdaderas microemulsiones. Además, de que la reacción ocurre en la interfase de las gotas de aceite con el agua, al ser el precursor metálico (acetato de plomo) soluble en agua, por lo cual el concepto de efecto plantilla de las nanogotas de aceite en la microemulsión queda fuera de contexto. El rol de las nanogotas de aceite es actuar como reservorio del agente precipitante. En éste caso se trata de una solución de azufre elemental en tolueno la cual al aplicar ultrasonido se transforma en ácido sulfhídrico y es liberado hacia la fase continua del sistema, donde se encuentra disuelta la sal de plomo, para formar nanopartículas de PbS con un diámetro de 8-13 nm, según observan por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Por último, en la preparación *in-situ* de nanopartículas de paladio durante la reacción de Sonogashira reportada por Cai *et al*. (cf. Cai *et al., J. Colloid and Interface Science*, 312: 439 (2007) y *J. Colloid and Interface Science*, 307: 300 (2007)), se describe el uso de microemulsiones aceite-en-agua (o/w) para llevar a cabo reacciones de Sonogashira libres de cobre y ligandos. Las nanopartículas de paladio se formaban *in situ* en la microemulsion sin la necesidad de otros agentes reductores, ya que el tensioactivo no iónico (un nonilfenol etoxilado), además de estabilizar la microemulsión, hacía la función de reducir la sal de paladio. Las nanopartículas de paladio obtenidas eran de unos 10 nm de diámetro (TEM). Se menciona la posibilidad de reutilizar las nanopartículas, recuperándolas por centrifugación y lavados después de llevar a cabo la primera reacción de Sonogashira, y aunque se obtuvieron buenos resultados en términos de ciclos de reacción catalítica, el tamaño de las nanopartículas se incrementó a 60-180 nm en el segundo ciclo. El sistema constaba de heptano (9,43% v/v), Triton X-100 (18,87% v/v), butanol (22,64% v/v), polietilenglicol (24,53% v/v), y agua (24,53%), y la reacción se llevaba a cabo a 80ºC. Sin embargo, aunque se dice que éste sistema es una microemulsión de aceite-en-agua (o/w) a 80ºC, la composición citada utiliza un contenido relativamente bajo de agua así como un alto contenido de polietilenglicol y cotensioactivo (butanol), por lo cual es posible que no se trate de gotas discretas de heptano en agua sino otro tipo de fase o dispersión. Además el hecho de que se requiere una temperatura de 80ºC encarece y dificulta el proceso, comparado con procesos llevados a cabo a temperatura cercana a la ambiente. Finalmente, no queda claro el mecanismo de formación de las partículas de Pd, ya que la sal precursora, $PdCl_2$ o acetato de paladio, se añade en forma sólida una vez que la microemulsión está formada, por lo cual el concepto de efecto plantilla de las nanogotas de aceite en la microemulsión queda fuera de contexto.

Explicación de la invención

En la presente invención se plantea la utilización de microemulsiones aceite-en-agua (o/w) para la síntesis de nanopartículas metálicas (monometálicas o en mezclas de metales), así como para la síntesis de nanopartículas de naturaleza parcialmente metálica (como óxidos, hidróxidos u otros compuestos metálicos tales como, por ejemplo, oxalatos, sulfatos, sulfuros, etc., de un metal o mezcla de metales).

Por tanto, mediante el procedimiento de la invención se obtienen nanopartículas mediante el método de reacción en microemulsiones del tipo aceite-en-agua (o/w). La ventaja de éste método sobre el de agua-en-aceite (w/o) consiste en la utilización de agua como fase externa o continua, por lo tanto, como componente mayoritario, en lugar de "aceites" o solventes. El uso de un medio predominantemente acuoso repercute de manera positiva en los aspectos medioambientales, económicos y de escalamiento en general.

En comparación con el estado de la técnica, las ventajas del método de la presente invención radican principalmente en la utilización de agua como fase continua en lugar de aceites o solventes. Además, debido a la naturaleza preferencialmente hidrofílica de los típicos materiales de soporte para la preparación de catalizadores (SiO_2, TiO_2,

Al_2O_3, etc), la deposición de nanopartículas metálicas a partir de microemulsiones con fase externa acuosa (o/w) se facilita en comparación con la deposición de las mismas a partir de microemulsiones de fase externa oleosa (w/o), en la que a menudo resulta necesario hidrofobizar el soporte.

En la presente invención se utilizan microemulsiones que han sido identificadas adecuadamente mediante estudios de comportamiento fásico, contienen como fase dispersa oleosa hidrocarburos alifáticos o ésteres, los tensioactivos son preferentemente no iónicos de bajo peso molecular (evitando nonilfenoles etoxilados por su baja biodegradabilidad), y en ocasiones cotensioactivos del tipo alcoholes y dioles alifáticos o ésteres de sorbitan, y fases externas constituidas por agua sin necesidad de glicoles, formamida u otros solventes polares. También, las microemulsiones utilizadas en la presente invención se forman espontáneamente sin necesidad de utilizar ultrasonido u otros métodos mecánicos, sino simplemente por el mezclado adecuado de los componentes. Es decir, las microemulsiones utilizadas en la presente invención son sencillas en su composición y formación, y por su estructura consiste en gotas discretas y monodispersas de componente oleoso, en las cuales al producirse el efecto plantilla se obtendrán nanopartículas con tamaños pequeños, controlables y de baja polidispersidad.

La composición de las microemulsiones se define a partir de los correspondientes diagramas de fases ternarios o pseudoternarios componente(s) oleoso(s)/tensioactivo(s)/componente(s) acuoso(s), que se determinan a la(s) temperatura(s) más adecuada(s) para cada reacción.

Las microemulsiones se forman mezclando los componentes en las proporciones adecuadas, homogenizando la mezcla con una ligera acción mecánica como por ejemplo mediante un vórtex o agitación magnética. Se mezclan el tensioactivo, la fase oleosa (conteniendo el/los precursor/es órgano-metálicos), y la fase acuosa. La mezcla se realiza a una temperatura adecuada para la reacción.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica que comprende:

a. preparar una microemulsión de tipo aceite-en-agua (o/w) con al menos un tensioactivo, un componente acuoso y un componente oleoso, donde dicho componente oleoso contiene al menos un precursor organometálico; y

b. añadir a la microemulsión preparada en el paso (a) al menos:

- un agente reductor, como por ejemplo borohidruro de sodio ($NaBH_4$), hidracina o hidrógeno gas; o
- un agente oxidante, como por ejemplo peróxido de hidrógeno; o
- un agente precipitante, como por ejemplo un hidróxido, un oxalato, un sal de sulfato o de sulfuro, etc.

Una alternativa en el procedimiento de la invención puede comprender, además del tensioactivo, la adición de al menos un cotensioactivo.

Los cotensioactivos pueden ser:

- alcoholes, preferiblemente de entre 4 y 10 átomos de carbono y más preferiblemente son mono- o di-alcoholes, como por ejemplo, butanol o hexanodiol;

- ésteres de sorbitan, como por ejemplo Span® u otras moléculas anfifílicas con bajo HLB;

- o cualquiera de sus combinaciones.

La proporción de cotensioactivo puede ser de entre el 0% y el 25% (p/p) de la dispersión total, preferiblemente de entre el 0% y el 18% (p/p) de la dispersión total, más preferiblemente de entre el 0% y el 14% (p/p) de la dispersión total.

El tensioactivo puede ser aniónico, catiónico, zwiteriónico, anfotérico o no iónico, o cualquiera de sus combinaciones, con cadena(s) hidrofóbica(s) hidrocarbonada(s), o bien cadena(s) de fluorocarburo o derivados de silicona, o cualquiera de sus combinaciones, y preferiblemente es un tensiactivo no iónico, como por ejemplo:

- alcoholes grasos etoxilados C_nE_m; donde C_n indica una cadena alquilica y n indica el número de átomos de carbono de dicha cadena y toma un valor de entre 8 y 20; y E_m indica una cadena etoxilada y m indica el número de unidades de óxido de etileno y toma un valor de entre 2 y 30, como por ejemplo Synperonic® 10/5, Brij® 30, Brij@ 35, Brij@ 76, Brij@ 96V, etc. ; o

- ésteres de hidratos de carbono etoxilados, y más concretamente derivados etoxilados de ésteres de sorbitan, como por ejemplo Tween®, más concretamente Tween®20, Tween®40, Tween®60, Tween®80, etc. ; o

- ésteres de polioles, como por ejemplo ésteres de glicol, ésteres de glicerol, ésteres de poliglicerol; o

- alquil poliglucósidos, como por ejemplo Glucopon®, mas concretamente Glucopon® 600 UP, Glucopon® 600 CSUP, Glucopon® 650 EC, Glucopon® 425 N, Glucopon® 215 UP, Glucopon® 325 N, Glucopon® 225 DK, etc. ; o

- copolímeros de bloque tipo poloxamer, como por ejemplo Pluronic® F68, Pluronic® F127, Pluronic® F108, SynperonicTM PE/F68, SynperonicTM PE/F127;

- o cualquiera de sus combinaciones.

La proporción del tensioactivo puede ser de entre el 2% y el 50% (p/p) de la dispersión total, preferiblemente de entre el 7% y el 40% (p/p) de la dispersión total, más preferiblemente de entre el 9% y el 25% (p/p) de la dispersión total.

El componente oleoso puede ser un hidrocarburo, un éster o cualquiera de sus combinaciones.

Entendemos por "hidrocarburo" en esta descripción a un compuesto orgánico formado por carbono e hidrógeno, que puede ser lineal, ramificado o cíclico; alifático (saturado o insaturado) o aromático o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente hidrocarburos alifáticos que preferiblemente tienen de 5 a 30 átomos de carbono. Entendemos por "éster" en esta descripción a compuestos producto de la condensación de ácidos carboxílicos con alcoholes. Estos compuestos se encuentran en forma líquida en las condiciones de trabajo, es decir, a la temperatura y presión que se requiera en el procedimiento de la invención, estos parámetros serán variables dependiendo de los componentes utilizados para la obtención de las nanopartículas de la invención, y de la reacción a llevar a cabo.

La proporción de componente oleoso es de entre el 0,5% y el 45% (p/p) de la dispersión total, preferiblemente de entre el 2% y el 35% (p/p) de la dispersión total, más preferiblemente de entre el 5% y el 25% (p/p) de la dispersión total.

El componente acuoso puede estar en una proporción de entre el 40% y el 95% (p/p) de la dispersión total, preferiblemente de entre el 50% y el 90% (p/p) de la dispersión total, más preferiblemente de entre el 60% y el 85% (p/p) de la dispersión total.

El precursor metálico deberá ser soluble en el componente oleoso y/o en el cotensioactivo. Los precursores metálicos pueden ser compuestos organometálicos solubles en el aceite utilizado como fase oleosa, por ejemplo, pero sin limitarse a, acetilacetonatos, 1,5-ciclooctadieno dimetilos, 2-etilhexanoatos, ciclopentadienilos alquilsubstituidos, más preferiblemente, pero sin limitarse a, 1,5-ciclooctadieno dimetil platino (II), acetilacetonato de paladio (II), 2-etilhexanoato de cerio (III)). Si se utilizan cotensioactivos líquidos, como por ejemplo y sin limitarse a alcoholes o dioles, los precursores organometálicos también se pueden disolver en éstos.

Para la obtención de las nanopartículas metálicas, los métales pueden ser cualquier metal como metales de transición o del grupo B, más preferiblemente se pueden seleccionar de la lista que comprende platino, paladio, rodio, hierro, aluminio. Para las nanopartículas parcialmente metálicas, los metales pueden ser cualquier metal, como por ejemplo pero sin limitarse a cadmio, bario, zinc, plomo, cerio, etc.

La concentración de el (los) precursor(es) organometálico(s) en el aceite depende de la solubilidad de el (los) mismo(s), y puede estar entre el 0,05% y el 10% (p/p) tomando como base el (los) metal(es), por ejemplo una solución de 1,5-ciclooctadieno dimetil platino (II) en isooctano con una concentración del 2% (p/p) en base al platino.

Para llevar a cabo la reacción de reducción, el agente reductor se puede añadir directamente a la microemulsión (por ejemplo, si se trata de hidracina, N_2H_4), o como solución acuosa (por ejemplo, para el caso de tetrahidroborato de sodio, $NaBH_4$) o como una segunda microemulsión de idéntica composición que la microemulsión que contiene el precursor organometálico, pero con el agente reductor disuelto ya sea en la fase acuosa o en la oleosa, y sin precursor organometálico. El agente reductor se puede añadir en una relación estequiométrica de al 1:1 o en exceso. Si lo que se requiere es realizar una reacción de precipitación de óxidos o precursores de óxidos u otros compuestos parcialmente metálicos, el agente precipitante o el agente oxidante se puede añadir directamente a la microemulsión o como solución acuosa, o como una segunda microemulsión de idéntica composición que la microemulsión que contiene el precursor organometálico, pero con el agente precipitante u oxidante disuelto ya sea en la fase acuosa o en la oleosa, y sin precursor organometálico. El agente precipitante u oxidante se puede añadir en una relación estequiométrica de al 1:1 o en exceso.

En el caso de preparación de nanopartículas metálicas (de un metal o una mezcla de metales), se utilizan agentes reductores tales como (y sin limitarse a) tetrahidroborato de sodio, hidracina o hidrógeno gas. En el caso de preparación de nanopartículas de óxidos metálicos (de un solo metal u óxidos mixtos de dos o más metales) u otros compuestos, se pueden utilizar agentes precipitantes como por ejemplo, y sin limitarse a, bases (como amoniaco, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de sodio, etc.) o sales (como oxalatos, sulfatos, sulfuros, etc.), o agentes oxidantes (como peróxido de hidrógeno, etc.). En el caso de los óxidos, se pueden obtener como tales dependiendo del sistema utilizado, ya sea directamente en la reacción en microemulsión, o mediante procesos de aislamiento del correspondiente hidróxido u otro complejo precursor, seguido de lavado, secado y calcinación.

Las nanopartículas que se obtienen pueden quedar estabilizadas en la microemulsión sin presentar sedimentación si son adecuadas las condiciones (composición de la microemulsión, temperatura, tamaño y densidad de las nanopartículas, etc.). El producto que se obtiene en tal caso sería la dispersión conteniendo las nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica estabilizadas por el tensioactivo. Se puede partir de ésta dispersión acuosa para depositar las nanopartículas sobre un material de soporte. Ésta deposición puede consistir en mezclar la dispersión conteniendo las nanopartículas con un soporte sólido (como por ejemplo óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de silicio, etc.) mediante agitación hasta conseguir un material tipo pasta homogéneo, seguido por lavados con algún solvente en el cual el tensioactivo, aceite y posibles impurezas o subproductos sean solubles (por ejemplo etanol, metanol, acetona, tetrahidrofurano, etc), seguido por un secado. Ésta deposición resulta ventajosa respecto a la deposición de nanopartículas estabilizadas en microemulsiones del tipo agua-en-aceite (w/o), por motivos de proceso debido al carácter hidrofílico de los materiales de soporte, además de por motivos económicos y medioambientales. Mediante esta deposición de la dispersión en el soporte sólido se obtiene un sistema que comprende las nanopartículas soportadas en el sólido. Estos sistemas se podrían utilizar, por ejemplo, como catalizadores, como componentes en adsorbentes, filtros, sensores (físicos, químicos o bioquímicos), componentes en las industrias gráficas, recubrimientos, superconductores o semiconductores.

Las nanopartículas de óxidos metálicos o precursoras de óxidos metálicos u otros compuestos parcialmente metálicos pueden ser más propensas a precipitar de la microemulsion, además de que normalmente no requieren de un soporte, por lo cual se pueden recuperar mediante ciclos de centrifugación y lavados, seguido por decantación y secado y si es necesario calcinación.

Por tanto, otro aspecto de la presente invención, se refiere a una dispersión de nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica o a nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica obtenibles por el procedimiento de la invención, según si se realiza la separación o no de las nanopartículas de la microemulsión.

Otro aspecto más de la invención se refiere al uso de la dispersión de nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica de la invención o de las nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica de la invención, como catalizadores, vectores biomédicos para diagnosis o terapias, agentes de contraste, ingredientes de formulaciones cosméticas o dermofarmacéuticas, sensores (físicos, químicos o bioquímicos), componentes de sistemas de análisis, celdas solares, aditivos para combustibles, componentes electrónicos, componentes de sistemas de almacenamiento o transmisión de datos, componentes ópticos, componentes magnéticos, filtros, tratamiento o componente de textiles (incluidos no tejidos), componentes en las industrias gráficas, componentes en las industrias de construcción o mecánica, componentes en productos de recubrimiento, componentes de materiales vítreos, cerámicos, plásticos, de origen natural o sintético, componentes en mecanismos piezoeléctricos (o de otro tipo) o componentes en superconductores o semiconductores.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

Fig. 1. Muestra (a) microscopia electrónica de transmisión (escala a 20 nm) y (b) distribución de tamaño de partícula; de nanopartículas de Pt según el ejemplo 1.

Fig. 2. Muestra (a) microscopía electrónica de transmisión (escala a 20 nm) y (b) distribución de tamaño de partícula, de nanopartículas de Pt según el ejemplo 2.

Fig. 3. Muestra microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de Pt según el ejemplo 3 (escala a 20 nm).

Fig. 4. Muestra microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de Pd según el ejemplo 4 (escala a 20 nm).

Fig. 5. Muestra el espectro de Difracción de Rayos X (XRD) de las partículas del (a) ejemplo 6, (b) ejemplo 7 y (c) líneas de difracción de referencia CeO_2 con estructura cúbica tipo fluorita.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de la invención.

En los cinco primeros ejemplos se detalla la preparación de dispersiones de nanopartículas metálicas por reacción en microemulsion del tipo aceite-en-agua (o/w), y posteriormente dos ejemplos para la preparación y aislamiento de nanopartículas de óxidos metálicos por reacción en microemulsión del tipo aceite-en-agua (o/w). Para los cinco primeros ejemplos, se empleó el método que utiliza una sola microemulsión que contiene el precursor organometálico

en las gotas de aceite de la microemulsión, y el agente reductor se añadió como una solución acuosa, aunque también se puede añadir como una segunda microemulsión de idéntica composición que la microemulsión que contiene el precursor organometálico pero con el agente reductor disuelto ya sea en la fase acuosa o la oleosa de la microemulsión. En el ejemplo 6, el agente precipitante se añadió incorporado en la fase acuosa de una segunda microemulsión de idéntica composición que la microemulsión que contiene el precursor organometálico, mientras que en el ejemplo 7, el agente precipitante se añadió como solución acuosa.

Los productos, cantidades, temperaturas y tiempos de reacción deben ser tomados siempre con carácter amplio y no limitativo.

Ejemplo 1

Preparación de dispersión de nanopartículas de platino (Pt) de 6,3 nm ± 0,7 nm de diámetro según estudios de TEM (Fig. 1a y 1b)

La microemulsión conteniendo el precursor de Pt, 1,5-ciclooctadieno dimetil platino (II) se preparó de la siguiente manera: 2,8 g de una solución de 1,5-ciclooctadieno dimetil platino (II) en isooctano, con una concentración del 1% p/p (con respecto al Pt), se mezclaron con 4,3 g de Synperonic 10/5, utilizando un vórtex o agitación magnética. Se añadió 12,9 g de agua, y se homogenizó a 25ºC utilizando un vórtex o agitación magnética. Se adicionó una solución de $NaBH_4$ (0,01 g $NaBH_4$ en 1 g H_2O), a 25ºC con agitación vigorosa utilizando un vórtex o agitación magnética. Un color gris apareció en la microemulsión, indicando la formación de Pt elemental, y se produjo una evolución de H_2 gas. Con ésta composición se obtuvieron 1,4 g de Pt por kilogramo de microemulsión. Para caracterizar las nanopartículas mediante estudios de microscopia electrónica de transmisión, una gota de la microemulsión conteniendo las nanopartículas se diluyó en 1 ml de isopropanol, se dispersaron unos segundos mediante ultrasonidos y se aplicó una gota de ésta solución en una rejilla de cobre con recubrimiento de "formvar/carbón" y se dejó secar para su posterior observación.

Ejemplo 2

Preparación de dispersión de nanopartículas de platino (Pt) de 3,1 ± 0,6 nm de diámetro según TEM (Fig. 2a y 2b)

La microemulsión conteniendo el precursor de Pt, 1,5-ciclooctadieno dimetil platino (II) se preparó de la siguiente manera: 1 g de una solución de 1,5-ciclooctadieno dimetil platino (II) en oleato de etilo (2% p/p con base en el Pt), se mezclaron con 1,5 g de una solución de 1,5-ciclooctadieno dimetil platino (II) en 1,2-hexanodiol etilo (1% p/p con respecto al Pt), 1,4 g de Span® 20 y 2,1 g de Tween®80 utilizando un vortex o agitación magnética. Se añadió 14 g de agua, y se homogenizó a 25ºC utilizando un vórtex o agitación magnética. Se adicionó una solución de $NaBH_4$ (0,014 g $NaBH_4$ en 1 g H_2O), a 25ºC con agitación vigorosa utilizando un vórtex o agitación magnética. Un color gris apareció en la microemulsión, indicando la formación de Pt elemental, y se produjo una evolución de H_2 gas. Con ésta composición se obtuvieron 1,75 g de Pt por kilogramo de microemulsión. Para caracterizar las nanopartículas mediante estudios de microscopia electrónica de transmisión, una gota de la microemulsión conteniendo las nanopartículas se diluyó en 1 ml de isopropanol, se dispersó unos segundos mediante ultrasonidos y se aplicó una gota de ésta solución en una rejilla de cobre con recubrimiento de "formvar/carbón" y se dejó secar para su posterior observación.

Ejemplo 3

Preparación de dispersión de nanopartículas de platino (Pt) de 2 a 4 nm de diámetro según TEM (Fig. 3)

La microemulsión conteniendo el precursor de Pt, 1,5-ciclooctadieno dimetil platino (II), se preparó de la siguiente manera: 2 g de una solución de 1,5-ciclooctadieno dimetil platino (II) en oleato de etilo (2% p/p con base en el Pt), se mezclaron con 1,5 g de una solución de 1,5-ciclooctadieno dimetil platino (II) en 1,2-hexanodiol etilo (1% p/p con respecto al Pt), 1,4 g de Span® 20 y 2,1 g de Tween®80 utilizando un vortex o agitación magnética. Se añadieron 13 g de agua, y se homogenizó a 25ºC con agitación vigorosa utilizando un vórtex o agitación magnética. Se adicionó una solución de $NaBH_4$ (0.014 g $NaBH_4$ en 1 g H_2O), a 25ºC con agitación vigorosa utilizando un vórtex o agitación magnética. Un color gris aparece en la microemulsión, indicando la formación de Pt elemental, y se produjo una evolución de H_2 gas. Con ésta composición se obtuvieron 2,75 g de Pt por kilogramo de microemulsión. Para caracterizar las nanopartículas mediante estudios de microscopia electrónica de transmisión, una gota de la microemulsión conteniendo las nanopartículas se diluyó en 1 ml de isopropanol, se dispersó unos segundos mediante ultrasonidos y se aplicó una gota de ésta solución en una rejilla de cobre con recubrimiento de formvar/carbón y se dejó secar para su posterior observación.

Ejemplo 4

Preparación de nanopartículas de Paladio (Fig. 4)

La microemulsión conteniendo el precursor de paladio (Pd), acetilacetonato de paladio (II), se preparó de la siguiente manera: 4 g de una solución de acetilacetonato de paladio (II) en S(-)-lactato de n-butilo (0,12% p/p con respecto al Pd), se mezclaron con 4 g de Brij® 96V utilizando un vórtex o agitación magnética. Se añadió 12 g de agua, y se homogenizó a 25ºC utilizando un vórtex o agitación magnética. Se adicionó una solución de $NaBH_4$ (0,004 g

$NaBH_4$ en 1 g H_2O), a 25ºC con agitación vigorosa utilizando un vórtex o agitación magnética. Un color gris aparece en la microemulsión, indicando la formación de Pd elemental, y se produjo una evolución de H_2 gas. Con ésta composición se obtuvieron 0,27 g de Pd por kilogramo de microemulsión. Para caracterizar las nanopartículas mediante estudios de microscopia electrónica de transmisión, una gota de la microemulsión conteniendo las nanopartículas se diluyó en 1 ml de isopropanol, se dispersó unos segundos mediante ultrasonidos y se aplicó una gota de ésta solución en una rejilla de cobre con recubrimiento de "formvar/carbón" y se dejó secar para su posterior observación.

Ejemplo 5

Preparación de nanopartículas de Rodio (Rh)

La microemulsión conteniendo el precursor de rodio, bis(1,5-ciclooctadieno) dicloruro de rodio (I), se preparó de la siguiente manera: 4 g de una solución de Bis(1,5-ciclooctadieno) dicloruro de rodio (I) en S(-)-lactato de n-butilo (0,3% p/p con respecto al Rh), se mezclaron con 4 g de Brij® utilizando un vórtex o agitación magnética. Se añadieron 12 g de agua, y se homogenizó a 25ºC utilizando un vórtex o agitación magnética. Se adicionó una solución de $NaBH_4$ (0,006 g $NaBH_4$ en 1 g H_2O), a 25ºC con agitación vigorosa utilizando un vórtex o agitación magnética. Un color gris-marrón apareció en la microemulsión, indicando la formación de Rh elemental, y se produjo una evolución de H_2 gas. Con ésta composición se obtuvieron 0,6 g de Rh por kilogramo de microemulsión. Para caracterizar las nanopartículas mediante estudios de microscopía electrónica de transmisión, una gota de la microemulsión conteniendo las nanopartículas se diluyó en 1 ml de isopropanol, se dispersó unos segundos mediante ultrasonidos y se aplicó una gota de ésta solución en una rejilla de cobre con recubrimiento de "formvar/carbón" y se dejó secar para su posterior observación.

Ejemplo 6

Preparación de nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2) de 4,1 nm de diámetro y estructura cristalina cúbica tipo fluorita, según Difracción de Rayos X (XRD, Fig. 5a)

La microemulsión conteniendo el precursor de CeO_2, 2-etilohexanoato de cerio (III), se preparó de la siguiente manera: 2,8 g de una solución de 2-etilohexanoato de cerio (III) en isooctano, con una concentración del 1,5% p/p (con respecto al Ce), se mezclaron con 4,3 g de Synperonic 10/5, utilizando un vórtex o agitación magnética. Se añadió 12,9 g de agua, y se homogenizó a 25ºC utilizando un vórtex o agitación magnética. Se preparó otra microemulsión, conteniendo el agente precipitante, de la siguiente manera: 2,8 g de isooctano se mezclaron con 4,3 g de Synperonic 10/5, utilizando un vórtex o agitación magnética. Se añadió 11,67 g de agua, y se homogenizó a 25ºC utilizando un vórtex o agitación magnética, y posteriormente se añadieron 1,23 g de amoníaco (NH_3) al 30% y se homogeniza a 25ºC utilizando un vórtex o agitación magnética. Se mezclaron las dos microemulsiones a 25ºC con agitación vigorosa utilizando un vórtex o agitación magnética, un color amarillo-naranja apareció en la microemulsión y las partículas sedimentaron. Con ésta composición se obtuvieron 2,5 g de CeO_2 por kilogramo de microemulsión.

Para caracterizar las nanopartículas mediante estudios de microscopía electrónica de transmisión, una gota de la microemulsión conteniendo las nanopartículas dispersadas se diluyó en 1 ml de isopropanol, se dispersó unos segundos mediante ultrasonidos y se aplicó una gota de ésta solución en una rejilla de cobre con recubrimiento de "formvar/carbon" y se dejó secar para su posterior observación. El producto sólido se recuperó de la mezcla de reacción por varios ciclos de centrifugación (3500 rpm durante 5 minutos) y lavados con etanol, decantación, y secado a 90ºC. El producto seco se caracterizó por XRD (para identificar la estructura cristalina y tamaño de monocristal).

Ejemplo 7

Preparación de nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2) de 2,2 nm de diámetro y estructura cristalina cúbica tipo fluorita, según Difracción de Rayos X (XRD, Figura 5b)

La microemulsión conteniendo el precursor de CeO_2, 2-etilohexanoato de cerio (III) se preparó de la siguiente manera: 2,51 g de una solución de 2-etilohexanoato de cerio (III) en S(-)-lactato de n-butilo (0,5% p/p con respecto al Ce), se mezclaron con 4,35 g de Brij® 96V utilizando un vórtex o agitación magnética. Se añadieron 13,04 g de agua, y se homogenizó a 25ºC utilizando un vórtex o agitación magnética. Se adicionó 0,1 gramo de H_2O_2 mientras se agitaba la mezcla vigorosamente a 25ºC utilizando un vórtex o agitación magnética, un color amarillo-naranja apareció en la microemulsión y las partículas sedimentaron. Con ésta composición se obtuvieron 0,77 g de CeO_2 por kilogramo de microemulsión. Para caracterizar las nanopartículas mediante estudios de microscopia electrónica de transmisión, una gota de la microemulsión conteniendo las nanopartículas dispersadas se diluyó en 1 ml de isopropanol, se dispersó unos segundos mediante ultrasonidos y se aplicó una gota de ésta solución en una rejilla de cobre con recubrimiento de "formvar/carbon" y se dejó secar para su posterior observación. El producto sólido se recuperó de la mezcla de reacción por varios ciclos de centrifugación (3500 rpm durante 5 minutos) y lavados con etanol, decantación, y secado a 90ºC. El producto seco se caracterizó por XRD (para identificar la estructura cristalina y tamaño de monocristal).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica que comprende:

a. preparar una microemulsión de tipo aceite-en-agua (o/w) que comprende un tensioactivo, un componente acuoso y un componente oleoso que contiene al menos un precursor organometálico; y

b. añadir a la microemulsión preparada en el paso (a) al menos un agente reductor, o un agente oxidante o un agente precipitante.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde además se incorpora a la microemulsión al menos un cotensioactivo.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde los tensioactivos son no iónicos.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la proporción de tensioactivo es entre el 2% y el 50% en peso (p/p) de la dispersión total.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde la proporción de tensioactivo es de entre el 9% y el 25% (p/p) de la dispersión total.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el componente oleoso es un hidrocarburo, un éster o cualquiera de sus combinaciones.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la proporción de componente oleoso es de entre el 0,5% y el 45% (p/p) de la dispersión total.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde la proporción de componente oleoso es de entre el 5% y el 25% (p/p) de la dispersión total.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el componente acuoso está en una proporción de entre el 40% y el 95% (p/p) de la dispersión total.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde la cantidad del componente acuoso es de entre el 60% y el 85% (p/p) de la dispersión total.

11. Procedimiento según cualquier de las reivindicaciones 1 a 10, donde el precursor organometálico contiene un componente orgánico que se selecciona de la lista que comprende acetilacetonato, 1,5-ciclooctadieno dimetilo, 2-etilhexanoato, ciclopentadienilo alquilsubstituido o cualquiera de sus combinaciones, y un componente metálico.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, donde el cotensioactivo se seleccionan de la lista que comprende un alcohol, éster de sorbitan o cualquiera de sus combinaciones.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la proporción de cotensioactivo es de entre el 0% y el 25% (p/p) de la dispersión total.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde la proporción de cotensioactivo es de entre el 0% y el 14% (p/p) de la dispersión total.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, donde el precursor organometálico está disuelto en el cotensiactivo.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el agente reductor se selecciona de la lista que comprende borohidruro de sodio ($NaBH_4$), hidracina o hidrógeno gas.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el agente precipitante es una base o una sal.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el agente reductor, agente precipitante o el agente oxidante es adicionado incorporado en una microemulsión con los mismos componentes oleoso, tensioactivo y acuoso, de la dispersión a la que se adiciona.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el agente reductor, agente precipitante o el agente oxidante es adicionado en su forma pura.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el agente reductor, agente precipitante o el agente oxidante es adicionado en solución acuosa.

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, que además comprende un paso de separación de las nanopartículas formadas en la microemulsión.

23. Dispersión de nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica obtenibles por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.

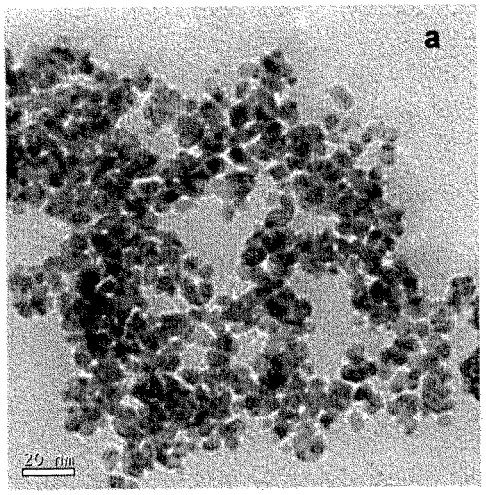
24. Procedimiento de obtención de un sistema que comprende depositar la dispersión según la reivindicación 23 en un soporte sólido.

25. Sistema que comprende nanopartículas soportadas en un sólido obtenible por el procedimiento según la reivindicación 24.

26. Nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica obtenibles por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

27. Uso de la dispersión de nanopartículas según la reivindicación 23, o de las nanopartículas según la reivindicación 26, como catalizadores, vectores biomédicos para diagnosis o terapias, agentes de contraste, ingredientes de formulaciones cosméticas o dermofarmacéuticas, sensores, componentes de sistemas de análisis, celdas solares, aditivos para combustibles, componentes electrónicos, componentes de sistemas de almacenamiento o transmisión de datos, componentes ópticos, componentes magnéticos, filtros, tratamiento o componente de textiles, componentes en las industrias gráficas, componentes en las industrias de construcción o mecánica, componentes en productos de recubrimiento, componentes de materiales vítreos, cerámicos, plásticos, de origen natural o sintético, componentes de mecanismos piezoeléctricos o componentes en superconductores o semiconductores.

28. Uso del sistema según la reivindicación 25 como catalizadores, como componentes en adsorbentes, filtros, sensores, recubrimientos, componentes de mecanismos piezoeléctricos, componentes en industrias gráficas, superconductores o semiconductores.


a
20 nm

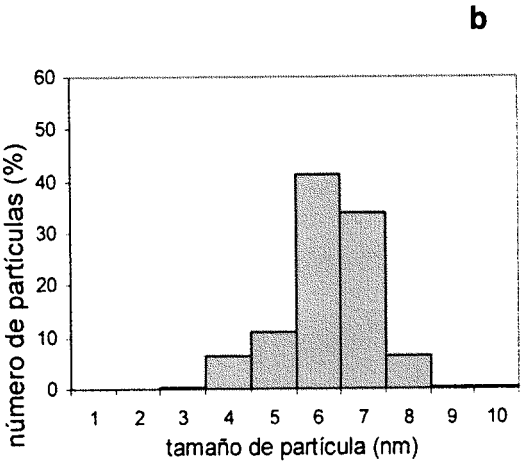
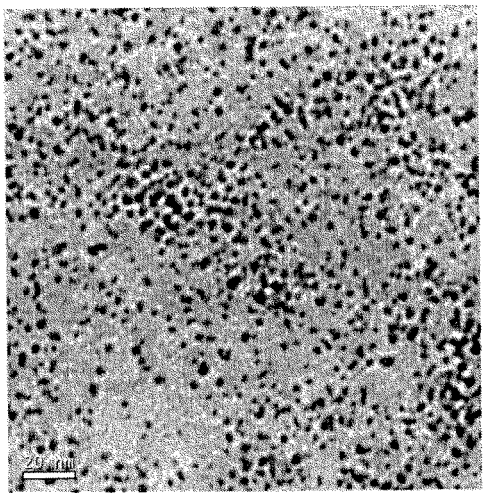

b
número de partículas (%)
0
10
20
30
40
50
60
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
tamaño de partícula (nm)

Fig. 1


a
20 nm

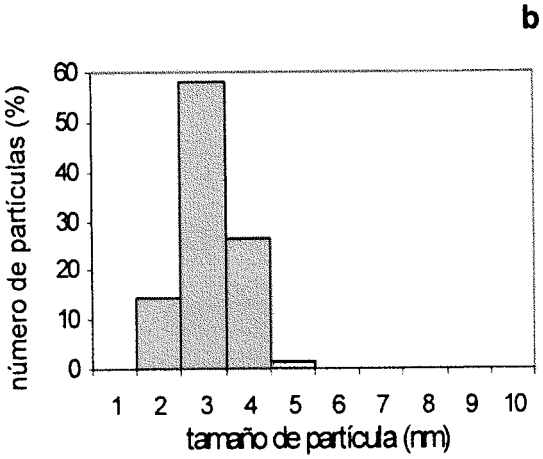

b
número de partículas (%)
0
10
20
30
40
50
60
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
tamaño de partícula (nm)

Fig. 2

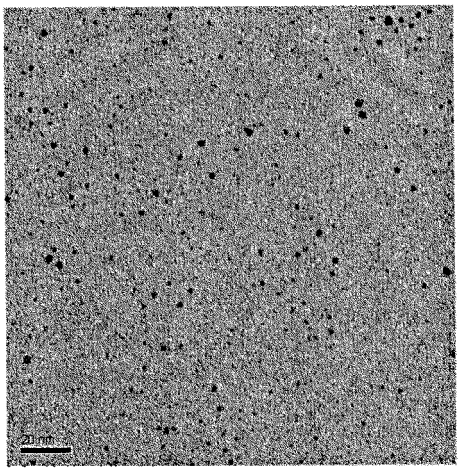


Fig. 3

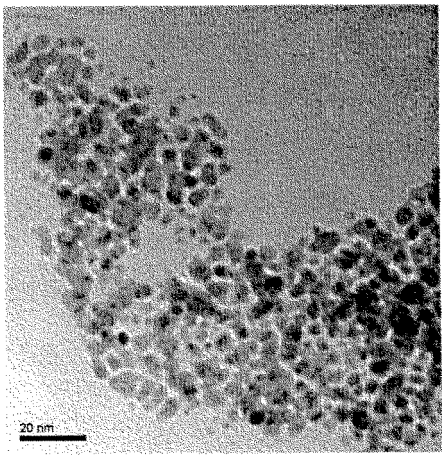


Fig. 4

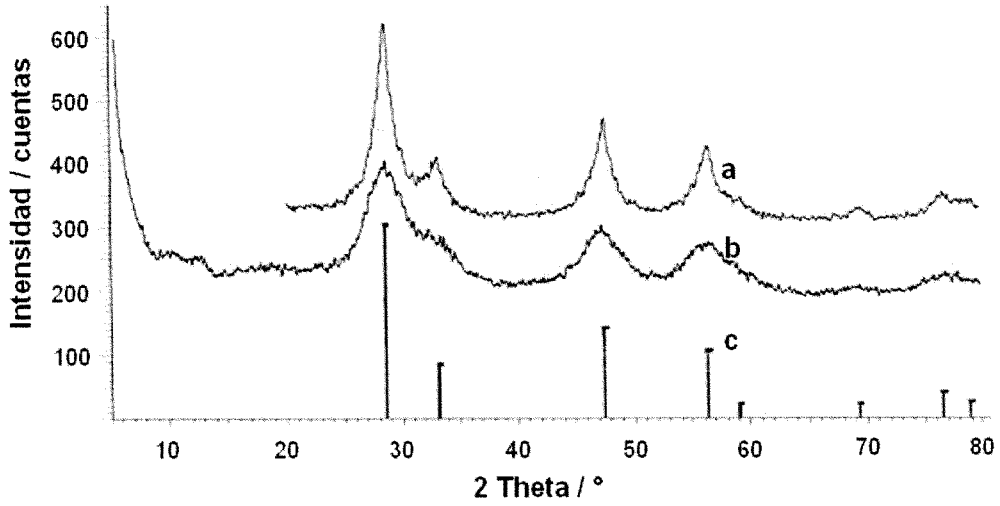

Intensidad / cuentas
600
500
400
300
200
100
a
b
c
10
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta / °

Fig. 5

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 331 866

(21) Nº de solicitud: 200802114

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **16.07.2008**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JIAN-ZHONG JIANG, CHUN CAI. "Copper- and ligand-free Sonogashira reatinon catalyzed by palladium in microemulsion" Journal of Colloid Interface Science 15.03.2007 Vol. 207 páginas 300-303; apartados 1-3.	1-3,6,12, 15-17, 19-22,25, 28-30
X	JIAN-ZHONG JIANG, CHUN CAI. "In situ formation of dispersed palladium nanoparticles in microemulsion: Efficient reaction system for ligand-free Heck reation." Journal of Colloid and Interface Science 15.07.2006 Vol. 299 páginas 938-943; apartados 1,2.1-2.3,3.	1-3,6,12, 15-17, 19-22,25, 28-30
A	CHRISTY R. VESTAL, JOHN ZANG "Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions" Int. J. of Nanotechnology. 2004. Vol. 1, Nº 1-2, páginas 240-263; apartado 2.	
A	MAEN M. HUSEIN, NASHAAT N. NASSAR "Nanoparticle Preparation Using the Single Microemulsions Scheme" CURRENT NANOSCIENCE 01.02.2008 Vol. 4, páginas 370-380; todo el documento.	
A	K. OSSEO-ASARE "Preparation of Nanoparticles: The Micreoemulsion Nanoreator Approach" FUNCTIONAL FILLERS AND NANOSCALE MINERALS: NEW MARKETS/METALLURGY 2006 Vol. 2006 páginas 163-171; todo el documento.	

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	Examinador	Página
24.11.2009	V. Balmaseda Valencia	1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 13/00 (2006.01)
B22F 9/00 (2006.01)
B01F 3/00 (2006.01)

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

B01J, B22F, B01F

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.11.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	4,5,7-11,13,14,17,18,23,24	**SÍ**
	Reivindicaciones	1,2,3,6,12,15,16,19,20,21,22,25,29,30	**NO**
Actividad inventiva	Reivindicaciones	4,5,7-11,13,14,17,18,23,24	**SÍ**
(Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1,2,3,6,12,15,16,19,20,21,22,25,29,30	**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 ha sido publicada.

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	Journal of Colloid Interface Science Vol.207 páginas 300-303	15-03-2007
D02	Journal of Colloid and Interface Science Vol.299 páginas 938-943	15-07-2006

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

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de nanopartículas de naturaleza total o parcialmente metálica a partir de una microemulsión de tipo aceite-en agua (o/w), las nanopartículas resultantes y el uso de las mismas en distintas aplicaciones.

En el documento D01 se describe un procedimiento de obtención in situ de nanopartículas de paladio que comprende preparar una microemulsión de tipo aceite-en agua (o/w) a partir del sistema heptano,Triton X-100, butanol, polietilenglicol, agua y acetato de paladio sin necesidad de otros agentes reductores. La finalidad de este procedimiento es el uso de dichas nanopartículas como catalizadores en reacciones de Sonogashira (apartados 1-3).

En el documento D02 se divulga la obtención in situ de nanopartículas de paladio para su uso como catalizador en reacciones de Heck. Dicha obtención comprende la preparación de una microemulsión de tipo aceite-en-agua (o/w) a partir del sistema heptano, TX10, n-butanol, propilenglicol, agua destilada y acetato de paladio (apartados 1, 2.1-2.3).

Así por tanto las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1,2,3,6,12,15,16,19,20,21,22,25,29 y 30 son conocidas de los documentos D01 y D02. En consecuencia, se considera que dichas reivindicaciones carecen de novedad a la vista del estado de la técnica (Artículo 6(1) de la L.P.).