



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 332 079**

② Número de solicitud: 200802177

⑤ Int. Cl.:

B01F 3/18 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

D01F 8/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **22.07.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2010**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
25.01.2010

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Fernández Lozano, José Francisco;**
Lorite Villalba, Israel;
Rubio Marcos, Fernando;
Romero Fanego, Juan José;
García García-Tuñón, Miguel Ángel;
Quesada Michelena, Adrián;
Martín González, María Soledad y
Costa Kramer, José Luis

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Procedimiento para la dispersión de nanopartículas en seco y la obtención de estructuras jerárquicas y recubrimientos.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para la dispersión de nanopartículas en seco y la obtención de estructuras jerárquicas y recubrimientos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la dispersión de nanopartículas sintéticas o naturales y de materiales nanocompuestos, y sus aplicaciones en diferentes sectores, entre los que destacan los sectores de cerámica, de recubrimientos, de polímeros, de la construcción, de pinturas, de catálisis, farmacéutico o de materiales pulverulentos en general.

ES 2 332 079 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la dispersión de nanopartículas en seco y la obtención de estructuras jerárquicas y recubrimientos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la dispersión de nanopartículas sintéticas o naturales y de materiales nanocompuestos, y sus aplicaciones en diferentes sectores, entre los que destacan los sectores de cerámica, de recubrimientos, de polímeros, de la construcción, de pinturas, de catálisis, farmacéutico o de materiales pulverulentos en general.

Estado de la técnica

El empleo de nanopartículas está creciendo de forma espectacular en los distintos ámbitos industriales. El imparable aumento de las aplicaciones de los últimos años está basado en una disponibilidad cada vez mayor de diferentes tipos de nanopartículas de naturaleza oxídicas, no oxídicas, con estructura orgánica o inorgánicas, y obtenidas de forma sintética o extractiva. Las nanopartículas habitualmente se emplean combinadas con otros compuestos, sean de tipo nanoparticulado o no, y sirven en gran medida como precursores de los denominados nanocomposites, que son materiales tipo composite en los que uno de los elementos que lo componen presentan un tamaño nanométrico, menor de 100 nm, en al menos una de sus dimensiones. Los materiales con una de sus dimensiones de rango nanométrico pueden presentar morfología esférica, laminar o fibrilar entre otras. La incorporación de nanopartículas dispersas en matrices materiales introduce en general mejoras notables en las propiedades del material nanocomposite y dependiendo de su naturaleza puede incorporar diversas funcionalidades eléctricas, magnéticas, ópticas, catalíticas, etc.

La alta superficie específica de las nanopartículas provoca que estas se encuentren aglomeradas reduciendo así de forma drástica su efectividad y modificando sus propiedades respecto al estado disperso. El grado de aglomeración es un factor, por tanto, a evitar con el objetivo de conseguir la mayor efectividad de las nanopartículas. La mayor parte de los diferentes tratamientos que se emplean para conseguir la dispersión de las nanopartículas están basados en procesos denominados de tipo húmedo con la presencia de un disolvente, el cual al ser eliminado provoca nuevamente la aparición del estado de aglomeración. En muchos casos los disolventes empleados no son amigables con el medioambiente. Un proceso estándar consiste en la dilución de las nanopartículas en un disolvente para desaglomerar mediante el empleo de medios mecánicos, magnéticos o ultrasónicos. Un ejemplo representativo de este tipo de procesos consiste en agitar en medio líquido nanopartículas conjuntamente con otras partículas de un tamaño comprendido entre 200 y 1000 superior al de las nanopartículas de forma que se impida la formación de aglomerados a la vez que se introduce una baja contaminación una vez eliminadas dichas partículas [JP2005087972].

Un proceso más usual consiste en la incorporación de tensioactivos como moléculas anfífilas, a suspensiones acuosas de nanopartículas de forma que se favorece la dispersión de las mismas en aplicaciones cosméticas, farmacéuticas, alimentarias, etc. [EP1293248, WO2006106521 o WO2008013785].

Otro tipo de procesos que se han comenzado a utilizar recientemente sin el empleo de disolventes y, por tanto, son denominados tratamientos en seco. Ejemplos de estos procesos son desaglomeraciones efectivas del tipo: a) De nanopartículas de sílice mediante el empleo de técnicas de fluido supercrítico con dióxido de carbono que permiten modificar la superficie de las nanopartículas con diferentes aditivos como pueden ser los tratamientos con silanos, para obtener nanopartículas no aglomeradas [Li L., Urushihara Y., Matsui J., *J. Chem. Eng. Jap.* (2007) 40, 11, 993-998]. b) De partículas submicrónicas, mayores a 100 nm, depositadas sobre partículas orgánicas de mayor tamaño se produce mediante el empleo de rotores con alta cizalla empleando velocidades superiores a 50 ms^{-1} [WO2007112805]. c) Recubrimientos de partículas inorgánicas las partículas orgánicas que sirven de matriz polimérica, se logran debido a los efectos de la fuerza de cizalla. d) Recubrimientos similares de dos o más componentes se producen empleando ciclos térmicos intensos y breves para provocar una fusión de las partículas poliméricas que sirven de matriz [US2004018109].

Uno de los aspectos comunes a los distintos procesos que se emplean para la dispersión en seco es el empleo de procesos de alta energía para lograr la desaglomeración de las partículas.

Uno de los campos de aplicación de las nanopartículas dispersas es la formación de recubrimientos en forma de películas delgadas o películas gruesas sobre sustratos específicos. En estos procesos la dispersión de las nanopartículas requiere el empleo de disolventes y agentes modificadores de la superficie. El empleo de dispersiones de nanopartículas inorgánicas con elementos orgánicos como polímeros o ceras permite mediante la aplicación de campos electrostáticos o magnéticos la formación de recubrimientos con estructura columnar en sustratos como madera, textil, plásticos, papel, cuero, vidrio, cerámica y metales [WO2006084413]. El empleo de nanopartículas basadas en talco, carbonato de calcio, arcilla sílice y plástico en una suspensión puede ser empleado para formar recubrimientos barrera sobre sustratos de material celulósico o inorgánico [WO2004074574]. Las nanopartículas con la superficie modificada mediante cargas eléctrica y tratamiento posterior de secado en vacío permite preparar suspensiones en medio líquido que se depositan sobre sustratos cargados eléctricamente con signo contrario y así se forman recubrimientos con la suspensión de nanopartículas [JP2007016317].

Desde el punto de vista general los procesos empleados hasta la fecha para dispersar nanopartículas se basan en cambiar las características de la superficie de las nanopartículas para impedir que estas se aglomeren. Las principales

fuerzas que se producen entre partículas son de tipo cohesivo (si se produce entre las partículas del mismo material) o de tipo adhesivo (si se dan entre materiales diferentes o con un sustrato). Las principales fuerzas que contribuyen a este tipo de interacciones entre partículas son las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de van der Waals [Feng, J. Q., and Hays, D. A. *Powder Technology* (2003) 135-136, 65-75]. Las fuerzas electrostáticas están relacionadas con la carga eléctrica neta existente en la superficie de una partícula, siendo mayores para partículas de materiales aislantes. Para partículas aglomeradas, o nanopartículas, la carga electrostática corresponde a la carga eléctrica acumulada en las partículas de la superficie del aglomerado. Por el contrario, las fuerzas que mantienen unidas las partículas en los aglomerados son de tipo van der Waals. El origen de las fuerzas de van der Waals radica en las interacciones moleculares debidas a procesos de polarización inherentes al material. Las fuerzas de van der Waals son así predominantes cuando la distancia entre dos partículas es inferiores a 10^{-9} m.

Los experimentos referentes a esta invención tienen su origen en la búsqueda de los fenómenos físicos y químicos que dan lugar a la aparición de una interfase de tipo ferromagnético a temperatura ambiente en materiales entre partículas submicrónicas de ZnO y Co_3O_4 que poseen respuesta diamagnética y paramagnética respectivamente a dicha temperatura [Martín-González, M. S., Fernández, J.F., Rubio-Marcos, F., Lorite, I., Costa-Krämer, J. L., Quesada, A., Bañares, M. A., Fierro, J. L. G. *Journal of Applied Physics* (2008), 103, 083905]. La dispersión entre las partículas se realizó mediante procesos de molienda de atrición en un medio acuoso y la interacción entre los dos tipos de partículas se determinó por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X y espectroscopia Raman. La interacción consistía en una reducción superficial de las partículas de cobalto que indica la presencia de una reacción electroquímica entre las partículas. Los aglomerados de dichas partículas presentan acumulación de carga electrostática de signo contrario y por tanto la atracción entre dichas partículas puede estar en el origen de dicho fenómeno.

Breve descripción de la invención

En esta invención se propone un método de baja cizalla para la dispersión en seco de nanopartículas sobre otras partículas, que permite la obtención de una nueva clase de materiales en los que las partículas están dispersas sobre partículas de mayor tamaño e incluso se logra la formación de recubrimientos sobre diferentes sustratos. Este proceso se caracteriza por la ausencia de disolventes durante el mismo, esto es se trata de un proceso en seco que no requiere elevadas velocidades de cizalla.

La dispersión de nanopartículas en medio seco objeto de la presente invención, se basa en la alteración de las fuerzas cohesivas que mantienen unidas las partículas del mismo tipo por fuerzas adhesivas que se dan entre partículas de diferente naturaleza o entre las partículas y un, sustrato. La realización de la presente invención requiere la homogeneización mediante métodos adecuados de una mezcla de dos materiales en la que uno de los materiales es de tamaño nanométrico o en al menos una de sus dimensiones, esto es, inferior a 100 nm. De esta forma se obtienen un producto consistente en una material con una distribución de partículas consistente en nanopartículas dispersas y ancladas mediante fuerzas de corto alcance sobre nanopartículas o partículas de diferente morfología o bien sobre sustratos. En función de las características de los materiales nanoparticulados a dispersar y de las partículas soporte o del sustrato, y debido a la naturaleza de las fuerzas empleadas la dispersión se produce de forma efectiva para un cierto número de nanopartículas. Por encima del porcentaje óptimo de nanopartículas dispersas y conjuntamente con estas se obtienen también aglomerados de nanopartículas mezclados con las partículas soporte. Los productos así obtenidos sirven como precursores para la obtención de materiales nanoestructurados o nanocomposites en los que para su procesado se parte de una dispersión de las nanopartículas sobre el material que va a servir de matriz. Un tratamiento térmico posterior permite, bien una reacción parcial de las nanopartículas con el soporte o el sustrato anclando las mismas de forma efectiva, o bien obtener un nuevo compuesto consistente en un recubrimiento integrado en la partícula soporte o en el sustrato.

Por todo ello, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la dispersión de nanopartículas, de uno o varios tipos, en que al menos un tipo de nanopartículas presenta un tamaño menor de 100 nm al menos en una de sus dimensiones, en otras partículas soporte o en un sustrato. El procedimiento comprende la agitación de dichas nanopartículas junto con el resto de partículas soporte o sustrato, en medio seco.

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.

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con una descripción detallada de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de figuras con carácter ilustrativo y no limitativo.

Descripción de las figuras

Fig. 1.- Representa micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo mostrando nanopartículas de Co_3O_4 dispersas sobre partículas soporte de Al_2O_3 .

Fig. 2.- Representa micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo mostrando nanopartículas de Co_3O_4 dispersas sobre partículas soporte de ZnO.

Fig. 3.- Representa micrograffías de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo mostrando a) nano partículas de NiO dispersas sobre partículas soporte de Al_2O_3 , b) nanopartículas de SiO_2 dispersas sobre una partícula soporte de poliamida, c) fibras de arcilla fibrilar tipo sepiolita con un diámetro inferior a 50 nm dispersas sobre partículas soporte de poliamida.

Fig. 4.- Muestra la curva de reflectancia UV en función del porcentaje en peso de nanopartículas Co_3O_4 dispersas sobre partículas soporte de Al_2O_3 de un tamaño promedio de 6 μm . Se observan una no linealidad en la mezcla caracterizada en un primer tramo para bajos contenidos en nanopartículas, por una disminución acusada de la reflectancia en UV relacionada con una dispersión efectiva de las nanopartículas y en segundo tramo para contenidos de nanopartículas mayores en los que junto a las nanopartículas dispersas coexisten aglomerados de nanopartículas.

Fig. 5.- Representa una comparación de espectros de nanopartículas aglomeradas de Co_3O_4 y una estructura jerárquica consistente en 1% en peso de nanopartículas de Co_3O dispersas sobre partículas soporte de alúmina de un tamaño promedio de 6 μm a) espectro de absorbancia, A. y b) Espectro de coeficiente de extinción. Ambos espectros muestran un nuevo nivel de energía en el rango de 2.5-3 eV para la estructura jerárquica.

Fig. 6.- a) Muestra la variación del desplazamiento Raman correspondiente al pico de mayor intensidad del espectros Raman para el Co_3O_4 en función del porcentaje en peso de nanopartículas de Co_3O_4 nanopartículas de Co_3O_4 dispersada sobre partículas soporte de alúmina de un tamaño promedio de 6 μm , b) espectros Raman correspondiente al pico de mayor intensidad del Co_3O_4 para nanopartículas aglomeradas de Co_3O_4 y una estructura jerárquica consistente en 1% en peso de nanopartículas de Co_3O dispersas sobre partículas soporte de alúmina de un tamaño promedio de 6 μm .

Fig. 7.- Representa micrograffías de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo mostrando nanopartículas de Co_3O_4 dispersas sobre un sustrato de Al_2O_3 sinterizada y pulida a espejo.

Fig. 8.- Representa micrograffías de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo mostrando a) nanopartículas de NiO dispersas sobre un sustrato de Si monocristalino, b) nanopartículas de Co_3O_4 dispersas sobre un sustrato vítreo de un esmalte cristalino conformado en un soporte de gres porcelánico, c) fibras de arcilla fibrilar tipo sepiolita con un diámetro inferior a 50 nm funcionalizada con una amina cuaternaria protonada tipo trimetil tallow hidrogenado, 3MTH, dispersas sobre un sustrato de Si monocristalino, d) fibras de arcilla fibrilar tipo sepiolita con un diámetro inferior a 50 nm dispersas sobre un sustrato de polipropileno, y e) nanopartículas de Co_3O_4 dispersas sobre un sustrato metálico de aleación Kovar.

Descripción detallada de la invención

Las fuerzas de interacción entre partículas son de tipo adhesivo y cohesivo tales como las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de van der Waals. Las fuerzas electrostáticas en partículas provienen de una carga neta o un exceso de carga sobre la partícula. Las partículas pueden adquirir carga de diferentes formas tales como contactando con otros materiales, por iones corona o por inducción en un campo eléctrico externo. Se trata de fuerzas que predominan en materiales dieléctricos o poco conductores. Las partículas o los aglomerados de partículas al presentar una carga electrostática de la misma naturaleza tienden a repelerse mientras que las partículas de distinta carga poseen una fuerza atractiva. Las partículas dieléctricas cargadas se adhieren sobre metales si la resistividad de las mismas es elevada [Bailey A. G., *Powder Technology* (1984), 37, 71-85] aspecto por el cual se modifica la superficie de las mismas generalmente con compuestos orgánicos, para aplicaciones de pintura en seco. La carga electrostática es muy dependiente de las condiciones externas y en particular la presencia de humedad reduce la presencia de dicha carga.

El origen de las fuerzas de van der Waals es una interacción molecular debida a diferentes mecanismos de polarización. La polarización de los átomos y moléculas es inherente a todos los materiales y es poco dependiente de las condiciones externas. Debido a que se trata de interacciones de corto alcance, la magnitud de las fuerzas de van der Waals es particularmente sensible a la estructura microscópica de la superficie. En las nanopartículas o en partículas con al menos una de sus dimensiones en el rango nanométrico, la superficie representa una parte importante del conjunto de los átomos involucrados, siendo por tanto predominantes los fenómenos de polarización en la superficie. Así las fuerzas de van der Waals que mantienen unidas dos nanopartículas son simétricas, mientras que las fuerzas de van der Waals entre dos nanopartículas diferentes, o entre una nanopartícula y una partícula submicrónica o micrométrica, o entre una nanopartícula y un sustrato, no los son. Esta invención emplea estos principios para obtener una dispersión efectiva de nanopartículas y de partículas en las que al menos una de sus dimensiones este en el orden nanométrico, es decir, menor a 100 nm.

Por todo ello, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la dispersión de nanopartículas, de igual o diferente morfología y/o naturaleza, en el que al menos uno de dichos tipos de nanopartículas se caracteriza por presentar un tamaño menor de 100 nm, al menos en una de sus dimensiones. Preferiblemente menor de 75 nm, y más preferiblemente de entre 1 y 50 nm. La dispersión se realiza en otras partículas soporte o en un sustrato y comprende su agitación en medio seco. Preferiblemente las nanopartículas se adicionan para su dispersión en una proporción menor de un 5% en peso en relación a las partículas soporte. Más preferiblemente en una proporción menor de un 3% en peso en relación a las partículas soporte y aún más preferiblemente de entre 0.03 y 2% en peso en relación a las partículas soporte. Cuando se emplea un sustrato la dispersión de las nanopartículas

ES 2 332 079 A1

descritas anteriormente se caracteriza por el espesor del recubrimiento de nanopartículas sobre el sustrato siendo este recubrimiento preferiblemente inferior a 100 nm y aún más preferiblemente inferior a 50 nm.

5 Las nanopartículas a dispersar, pueden presentar una morfología diferente a la esférica, como por ejemplo laminar o fibrilar, siendo su característica fundamental que al menos una de sus dimensiones sea nanométrica, y particularmente menor de 100 nm.

10 En una realización preferida las nanopartículas o partículas soporte se seleccionan independientemente de la lista que comprende materiales de naturaleza inorgánica como óxidos metálicos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, boratos, aluminatos, etc., materiales de naturaleza orgánica como los polímeros termoestables o termofundidos o resinas, etc; o materiales de naturaleza metálica. Más preferiblemente las nanopartículas son uno o varios silicatos, como la sepiolita, o uno o varios óxidos metálicos, preferiblemente seleccionados de la lista que comprende óxidos de aluminio, cobalto, cobre, estaño, níquel, silicio, titanio o zinc. Como por ejemplo, pero sin limitarse, el Al_2O_3 , Co_3O_4 , CuO , NiO , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , etc.

15 Como se ha descrito anteriormente, estas nanopartículas pueden dispersarse solas o en combinación con otras partículas de la misma naturaleza o diferente y del mismo tamaño o no. La característica fundamental de estas combinaciones es que al menos uno de dichos tipos de nanopartículas presente un tamaño menor de 100 nm, en al menos una de sus dimensiones.

20 En cuanto a las partículas soporte, se definen como las partículas que son de rango superior al nanométrico y sirven para dispersar las nanopartículas anteriormente descritas o sus combinaciones. Estas son preferiblemente óxidos metálicos como por ejemplo, pero sin limitarse, óxidos de aluminio, níquel o de zinc. Más preferiblemente Al_2O_3 , NiO ó ZnO . (Ver Figura 2)

25 El proceso de mezclado de nanopartículas y partículas soporte se realiza como por ejemplo, pero sin limitarse, en una mezcladora agitadora tipo turbula a bajas revoluciones. La mezcladora se carga parcialmente con las partículas y nanopartículas que se van a dispersar de forma que se favorezca durante la homogenización los choques entre los aglomerados de las diferentes materiales pulverulentos empleados. Las partículas y nanopartículas se secan previamente en una estufa a unos 60°C durante toda la noche, si bien el proceso es igualmente efectivo sin que se produzca un proceso de secado o tras un proceso térmico a temperaturas sin que se formen cuellos de sinterización entre las nanopartículas, como por ejemplo pero sin limitarse a 400°C 2 horas. Los choques entre los aglomerados de partículas y nanopartículas generados aún en regímenes de bajas revoluciones, producen la rotura de dichos aglomerados y como resultados las nanopartículas se dispersan sobre la superficie de las partículas soporte dando lugar a un nuevo tipo de material con una estructura jerárquica en la que las nanopartículas se encuentran soportadas en la superficie externa de las partículas soporte. (ver por ejemplo Figura 1).

40 El porcentaje de nanopartículas que se puede dispersar sobre una partícula soporte tiene un límite que dependerá de la naturaleza de ambos materiales, de las características superficiales, de su morfología y de sus tamaños. Las mezclas resultantes de los procesos descritos se caracterizan por producirse una dispersión efectiva para un rango o porcentaje de nanopartículas. Figura 4. Encontrándose que para un rango superior junto con las nanopartículas dispersas se obtiene una proporción de aglomerados de nanopartículas sin dispersar. El proceso se puede caracterizar dependiendo de la naturaleza de los materiales empleados así mismo por presentar interacciones en el rango UV características de los procesos de polarización que tienen lugar entre partículas y nanopartículas como pueden ser fuerzas de London por dipolos inducidos. Ver por ejemplo Figura 5. Así como por modificar las vibraciones de la red cristalina cuando las nanopartículas se encuentran dispersas. Figura 6.

45 El proceso de dispersión se puede extender a más de un tipo de nanopartículas pudiéndose combinar varios tipos de nanopartículas simultáneamente o bien por desarrollar una estructura jerárquica más compleja, como por ejemplo dispersar inicialmente nanopartículas de menor tamaño sobre otras de mayor tamaño y dispersar este conjunto a su vez en una partícula soporte. En cualquier caso, la dispersión de diferentes nanopartículas estará limitada por la naturaleza de los materiales empleados, sus características superficiales, sus morfologías y sus tamaños.

50 Un caso particular de dispersión es aquel en que las partículas soporte se sustituyen por un sustrato. Por ello, en otra realización preferida, las nanopartículas, o sus combinaciones, anteriormente descritas, se dispersan en un sustrato en vez de en partículas soporte. El sustrato utilizado en este procedimiento se selecciona de entre un material de tipo cerámico, vítreo, polimérico, metálico o materiales compuestos o materiales híbridos. Más preferiblemente se selecciona de la lista que comprende alúmina, silicio monocristalino, esmalte cerámico, poliamida, polipropileno, una aleación metálica como kovar o cualquier combinación de ellas.

60 La dispersión se produce en el interior de una mezcladora donde se ubica el sustrato. Tras el proceso de agitación característico de la agitadora mezcladora se observa una deposición de las nanopartículas en la superficie del sustrato. Las nanopartículas empleadas son de tipo similar a las referidas en la dispersión sobre partículas soporte. La eliminación mediante aire a presión del exceso de nanopartículas depositado da como resultado una o varias capas de nanopartículas dispersas sobre la superficie del sustrato con un espesor que suele ser inferior a 100 nm (ver Figura 7).

65 Por tanto, en una realización preferida, se elimina por aire a presión el exceso de las nanopartículas dispersas sobre el sustrato.

Como se ha descrito anteriormente, los tipos de materiales empleados como sustratos pueden ser de diferente naturaleza al igual que las partículas soporte, algunos ejemplos de muestran en la Figura 8. En el caso de sustratos metálicos se ha observado que las capas de nanopartículas dieléctricas depositadas son de un espesor mayor, pudiendo ser incluso de un espesor superior a 100 nm, debido a la fuerza atractiva que ejerce el sustrato sobre dichos materiales. Si se emplean sustratos en los que se tienen defectos o poros, los cuales pueden inducirse o producirse deliberadamente mediante diferentes tecnologías, una eliminación por pulido suave en seco produce la eliminación de las nanopartículas dispersas a la vez que se produce un relleno de dichos defectos con las nanopartículas.

La agitación en este proceso, tanto en el caso de partículas soporte como con sustratos, se lleva a cabo en una mezcladora agitadora. La mezcladora agitadora puede emplearse con carga de bolas de cerámica, como por ejemplo bolas de alúmina de 2 mm de diámetro, para así favorecer el proceso. La mezcladora agitadora tipo turbula puede substituirse por otro tipo de mezcladora como por ejemplo una mezcladora de polvo en V, de tambor, de caída libre, tipo hormigonera, intensiva tipo Eirich, o cualquier mezcladora de prestaciones similares a las referidas independientemente del nombre comercial.

En una realización preferida, la dispersión resultante del proceso descrito, se somete a un tratamiento térmico.

Por todo lo anterior, un aspecto de la presente invención se dirige a la dispersión de nanopartículas sobre partículas soporte o sustrato obtenible por el procedimiento descrito, así como, las nanoestructuras con estructura jerárquica obtenibles una vez sometidas las dispersiones a tratamiento térmico.

Los procesos anteriormente descritos dan lugar a una dispersión efectiva de nanopartículas sobre partículas soporte o sustratos. Estas estructuras caracterizadas por los procesos descritos previamente pueden emplearse en un gran número de aplicaciones en diferentes campos. Por ello, un último aspecto de la presente invención se refiere al uso de la dispersión de nanopartículas sobre partículas soporte o sustrato o de las nanoestructuras en diferentes aplicaciones. Una familia de aplicaciones consiste en aquellas en las que la partícula soporte constituya la matriz del compuesto final, o al menos un constituyente de dicha matriz. Las nanopartículas se incorporan a la matriz en el proceso de conformado del material y el elevado grado de dispersión conseguido favorece la dispersión de las nanopartículas en el nanocompuesto final. En aquellas mezclas en las que el porcentaje de nanopartículas exceda el límite efectivo de dispersión, las nanopartículas aglomeradas existentes se incorporan al nanocompuesto junto con las nanopartículas dispersas. En este último caso la fluidez de la mezcla favorece la manipulación, dosificación y procesado de las nanopartículas que de otra manera se ve dificultada. Otra tipología de aplicaciones consiste en la obtención de productos por medio de tratamientos térmicos posteriores que den lugar bien el anclaje de las nanopartículas por reacción parcial en la interfase o a la formación de un recubrimiento nanométrico sobre las partículas soporte o sobre el sustrato. El proceso térmico requerido estará determinado por los correspondientes diagramas de fases en equilibrio y activado cinéticamente por la alta reactividad superficial de las nanopartículas. Estos procesos sirven así para obtener materiales que no son posibles por otras técnicas o requieren de técnicas complejas para su obtención. Los productos obtenidos comprenden estructuras jerárquicas consistentes en nanopartículas dispersas sobre el exterior de partículas soporte o sobre sustratos, ancladas por una interfase de naturaleza química diferente o bien por la formación de un nuevo compuesto consistente en un recubrimiento integrado en la partícula soporte o en el sustrato, estando este recubrimiento caracterizado por ser de tipo nanométrico. Estos materiales así obtenidos pueden ser empleados en nuevos procesos de conformado de materiales compuestos y nanocompuestos.

Por ello, las dispersiones obtenidas pueden ser utilizadas en diversos sectores de la industria como por ejemplo el cerámico, de recubrimientos, de polímeros, de la construcción, de pinturas, de catálisis, farmacéutico o de materiales pulverulentos en general.

Ejemplos de realización de la invención

Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Ejemplo 1

Procedimiento de obtención de nanopartículas de Co_3O_4 dispersas sobre partículas soporte de Al_2O_3

Se emplearon 5 gramos de partículas de Al_2O_3 con un tamaño promedio de partícula de $\sim 6 \mu m$ y 0.05 gramos de nanopartículas de Co_3O_4 con un tamaño promedio inferior a 50 nm. Los dos polvos cerámicos se incorporaron a un recipiente cerrado de nylon con forma tubular y un volumen de $60 cm^3$ de una mezcladora agitadora tipo turbula, ocupando $\frac{1}{4}$ del volumen disponible. El recipiente se agitó a una velocidad de 30 rpm durante 5 minutos. El recipiente se vacía y la mezcla resultante presentó una dispersión efectiva de las nanopartículas de Co_3O_4 sobre las partículas soporte de Al_2O_3 tal y como muestra la Figura 1. Modificando el porcentaje de nanopartículas desde 0.03% en peso hasta un 5% en peso se obtuvo una dispersión efectiva de acuerdo con la curva de reflectancia de la Figura 4. Para porcentajes en peso superiores de nanopartículas en la mezcla, junto con las nanopartículas dispersas se obtienen aglomerados sin dispersar.

ES 2 332 079 A1

Ejemplo 2

Procedimiento de obtención de nanopartículas de NiO dispersas sobre un sustrato de Si monocristalino con capa de óxido nativo

5 Un sustrato de Si monocristalino plano de 2 cm² de superficie se fijó mediante una cinta adhesiva en la parte interior de la tapa del recipiente cerrado empleado en la mezcladora agitadora tipo turbula. En el interior del recipiente se incorpora 1 gramo de nanopartículas de NiO de un tamaño inferior a 20 nm. La mezcla se agitó a una velocidad de 42 rpm durante 3 minutos. Una vez despegado el sustrato el exceso de nanopartículas depositado en la superficie se eliminó empleando una pistola de aire comprimido a 4 bares de presión. El espesor de la capa de nanopartículas de NiO dispersa fue de 30 nm determinado por elipsometría.

Ejemplo 3

15 *Procedimiento de obtención de dispersión de arcilla fibrilar de tipo sepiolita con diámetro de fibra inferior a 50 nm sobre partículas de poliamida*

20 Se emplearon 1000 gramos de partículas de poliamida con un tamaño aproximado de ~200 μm y morfología irregular junto con 30 gramos de sepiolita de una longitud promedio de 1.5 μm y diámetro promedio de 40 nm. Ambos materiales se introdujeron en una cubeta de acero inoxidable de una mezcladora intensiva de laboratorio tipo Eirich ocupando aproximadamente 1/3 del volumen efectivo. La mezcladora giró a una velocidad de 30 rpm con unas aspas que giran en contrasentido a 40 rpm. El proceso de mezclado se realizó durante 10 minutos. El producto resultante consistió en fibras de sepiolita dispersas sobre la superficie de las partículas de poliamida.

Ejemplo 4

Procedimiento de obtención de un recubrimiento de espinela de cobalto sobre partículas soporte de Al₂O₃

30 Se empleó 1 gramo de partículas de ZnO con un tamaño promedio de partícula de ~ 400 nm y 3 gramos de nanopartículas de Co₃O₄ con un tamaño promedio inferior a 50 nm. Los dos polvos cerámicos se incorporaron a un recipiente cerrado de nylon con forma tubular y un volumen de 60 cm³ de una mezcladora agitadora tipo turbula, ocupando 1/3 del volumen disponible. El recipiente se agitó a una velocidad de 30 rpm durante 5 minutos. El recipiente se vació y de la mezcla resultante se emplearon 0.25 gramos junto con 5 gramos de partículas de Al₂O₃ con un tamaño promedio de partícula de ~6 μm. La nueva mezcla se incorporó al recipiente anteriormente descrito ocupando 1/4 del volumen disponible. El recipiente se agitó a una velocidad de 60 rpm durante 5 minutos. El recipiente se vació y la mezcla resultante depositada en un crisol de alúmina del 99% se sometió a un tratamiento térmico a 1000°C durante 2 horas empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min y enfriamiento según horno. El producto final fue caracterizado por presentar un recubrimiento de las partículas de alúmina consistente en una estructura cristalina de tipo espinela correspondiente a un aluminato de cinc y cobalto. La intensidad de color determinada por coordenadas CieLab presentó una diferencia de tono inferior a un ΔE de 4 respecto a un pigmento comercial. El pigmento descrito en este ejemplo emplea solo un 20% en peso del cobalto necesario para obtener el pigmento comercial.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la dispersión de nanopartículas, con un tamaño menor de 100 nm al menos en una de sus dimensiones, en otras partículas soporte o en un sustrato que comprende su agitación en medio seco.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde las nanopartículas se adicionan para su dispersión en una proporción menor de un 5% en peso en relación a las partículas soporte.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde además se elimina por aire a presión el exceso de las nanopartículas dispersas sobre el sustrato dando lugar a un recubrimiento de nanopartículas con un espesor inferior a 100 nm.
- 15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde las nanopartículas o partículas soporte se seleccionan independientemente de la lista que comprende materiales de naturaleza inorgánica, orgánica o materiales de naturaleza metálica.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde las nanopartículas son de igual o diferente naturaleza y se seleccionan de la lista que comprende óxidos metálicos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, boratos, aluminatos, polímeros termoestables, polímeros termofundidos, resinas poliméricas o cualquiera de sus combinaciones.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5 donde las nanopartículas son de igual o diferente naturaleza y se seleccionan de la lista que comprende sepiolita, óxidos de alúmina, cobalto, cobre, estaño, níquel, silicio, titanio, zinc o cualquiera de sus combinaciones.
7. Procedimiento según la reivindicación 4, donde las partículas soporte son óxidos de aluminio o zinc.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el sustrato se selecciona de la lista que comprende material cerámico, vítreo, polímero o metálico.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde el sustrato se selecciona de la lista que comprende alúmina, silicio monocristalino, poliamida, polipropileno o aleación kovar.
- 35 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la agitación se lleva a cabo en una mezcladora agitadora.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde la mezcladora agitadora se selecciona de entre una agitadora con carga de bolas, turbula, polvo en V, de tambor, de caída libre, tipo hormigonera, o intensiva tipo Eirich.
- 45 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la dispersión resultante se somete a un tratamiento térmico.
13. Dispersión de nanopartículas sobre partículas soporte o sustrato obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 50 14. Nanoestructuras con estructura jerárquica obtenibles por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 55 15. Uso de las dispersiones según la reivindicación 13, o de las nanoestructuras según la reivindicación 14, para la elaboración de materiales seleccionados de la lista que comprende materiales compuestos, cerámicas, polímeros, pinturas, cementos, catalizadores o medicamentos.
- 60
- 65

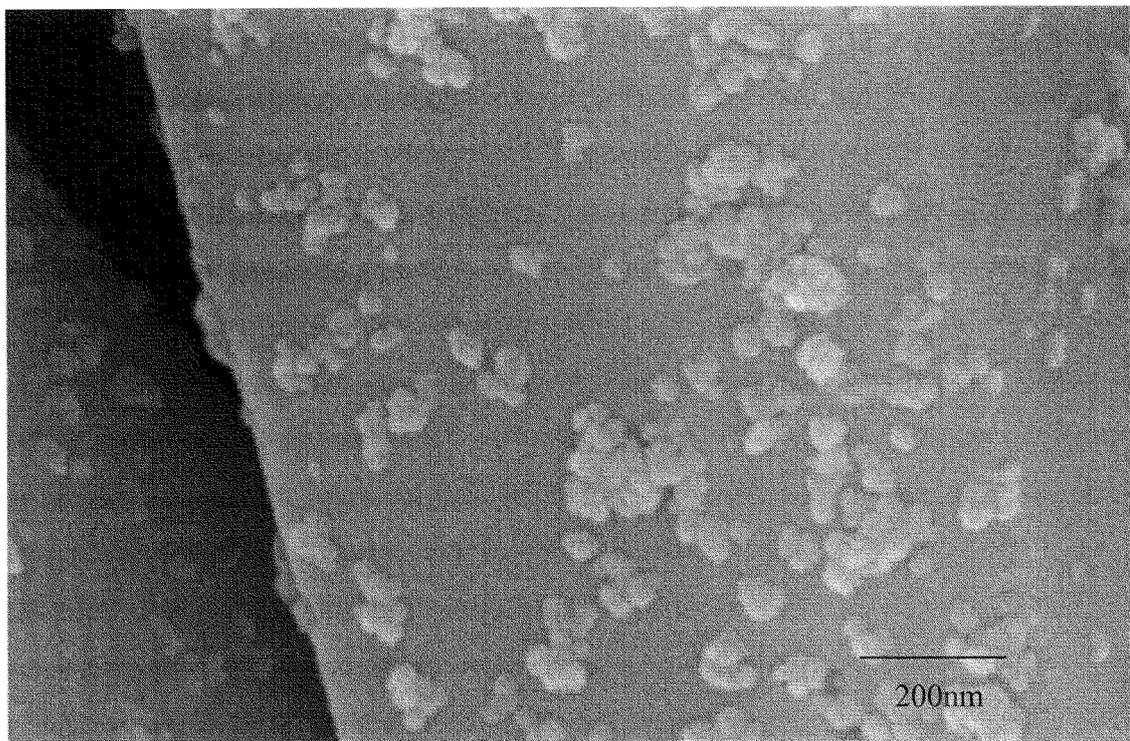


Fig. 1

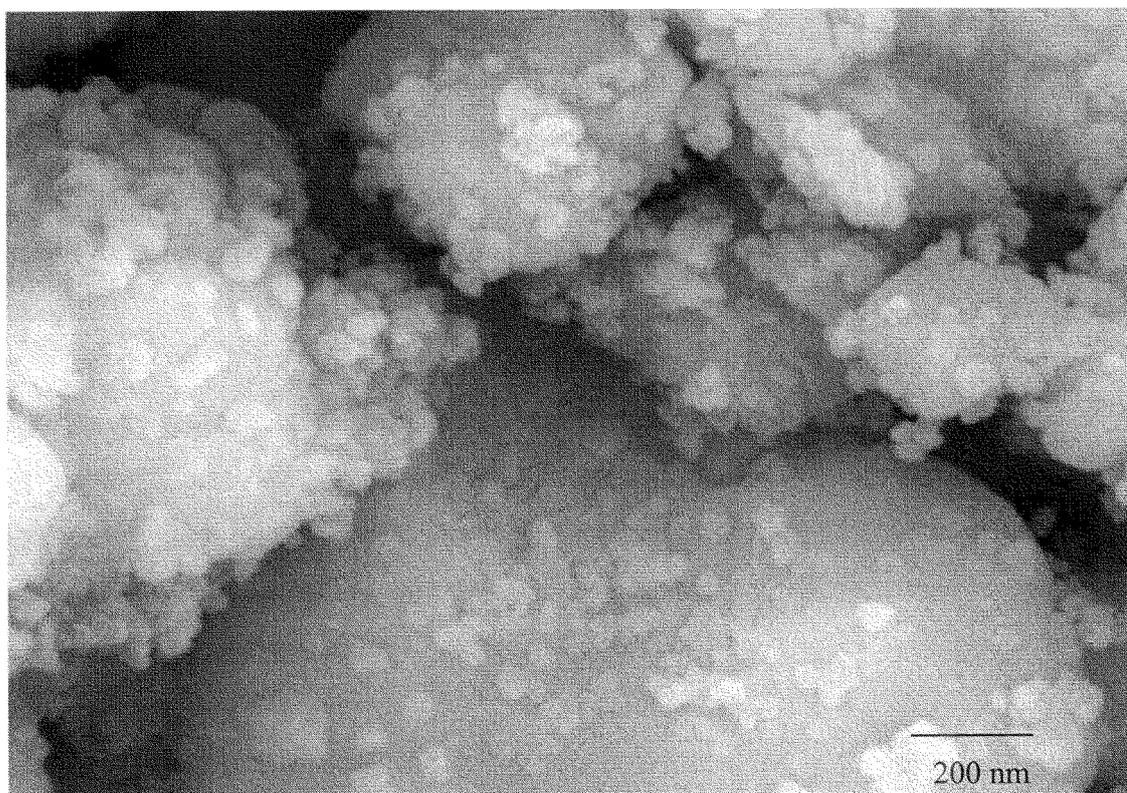


Fig. 2

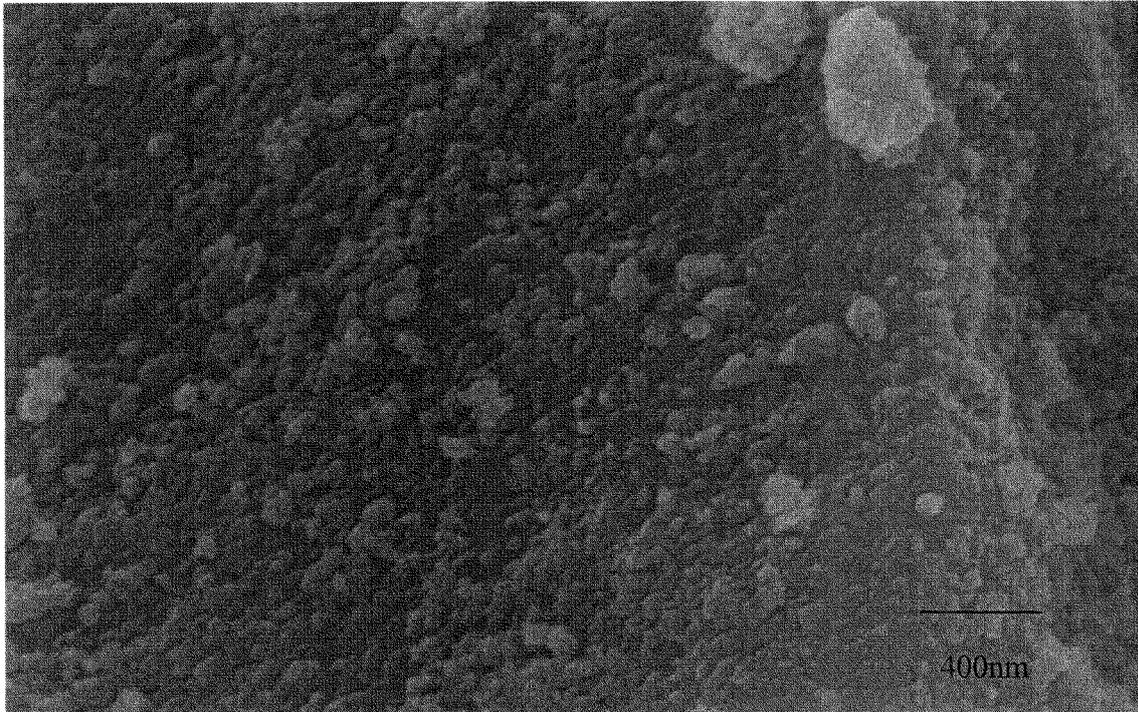


Fig. 3A

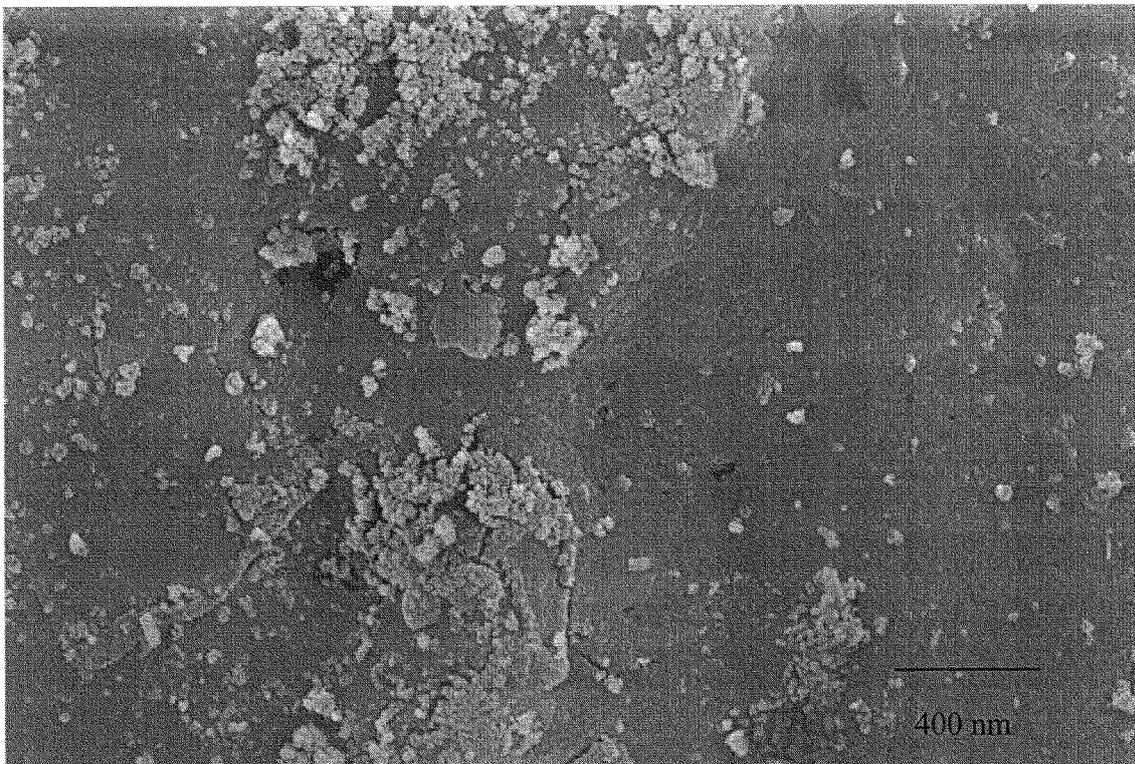


Fig. 3B

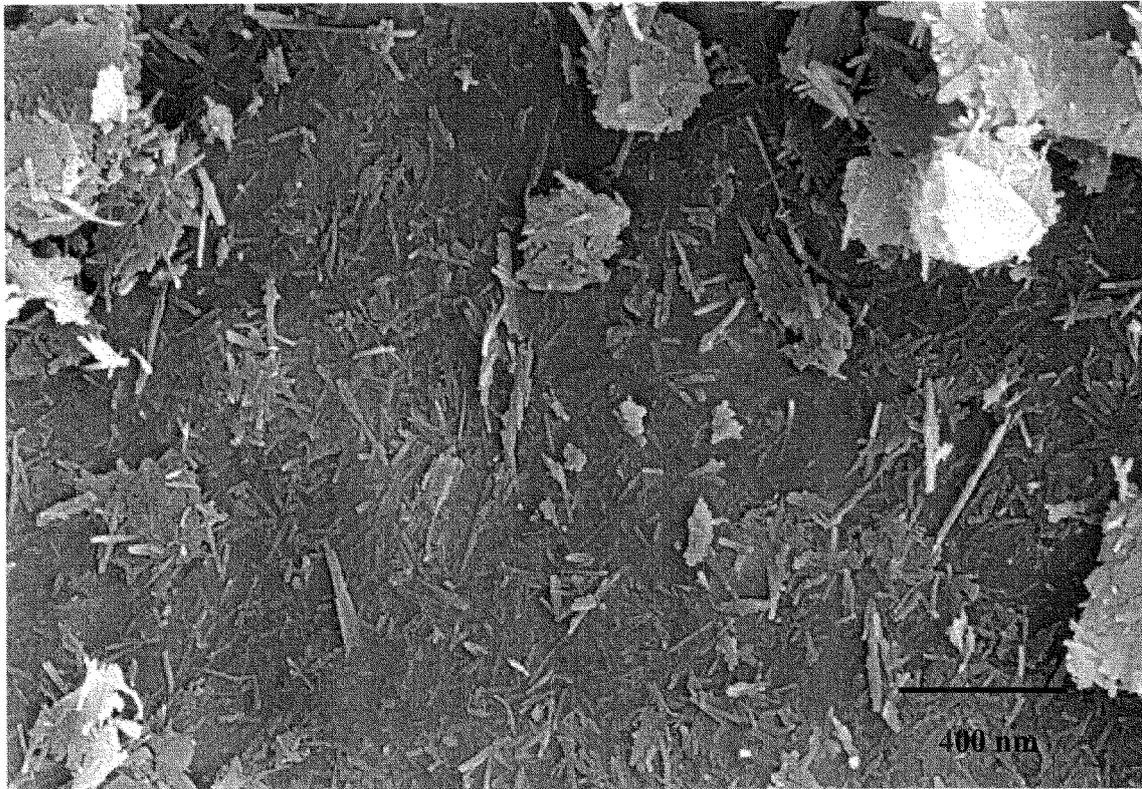


Fig. 3C

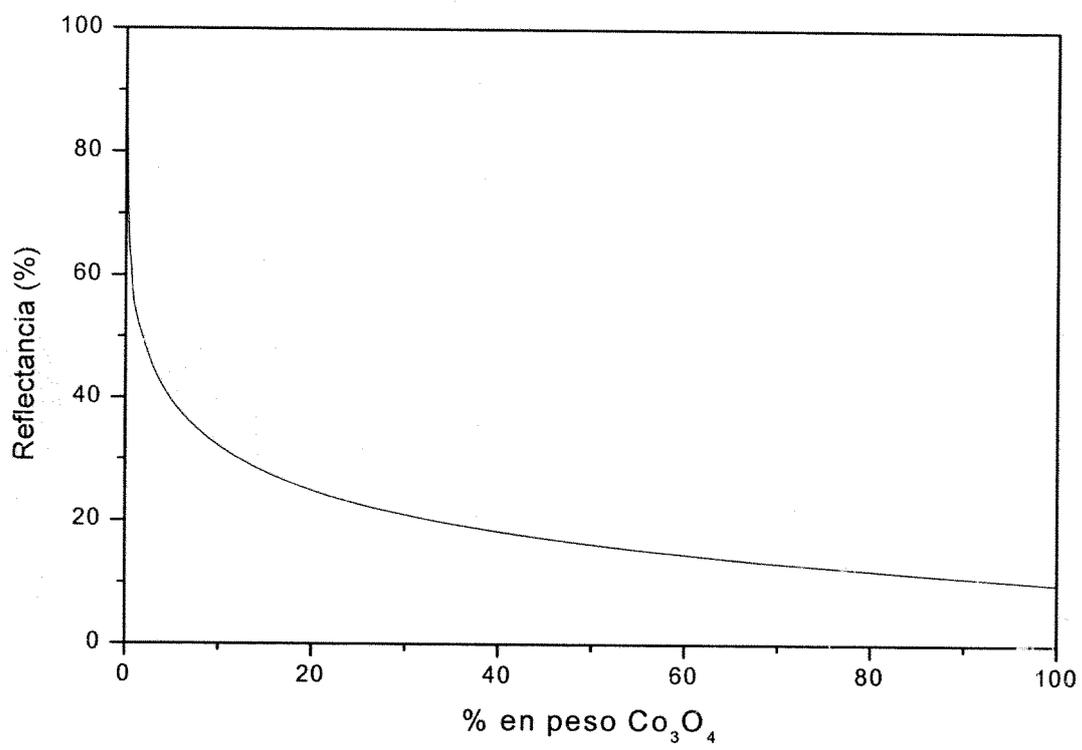


Fig. 4

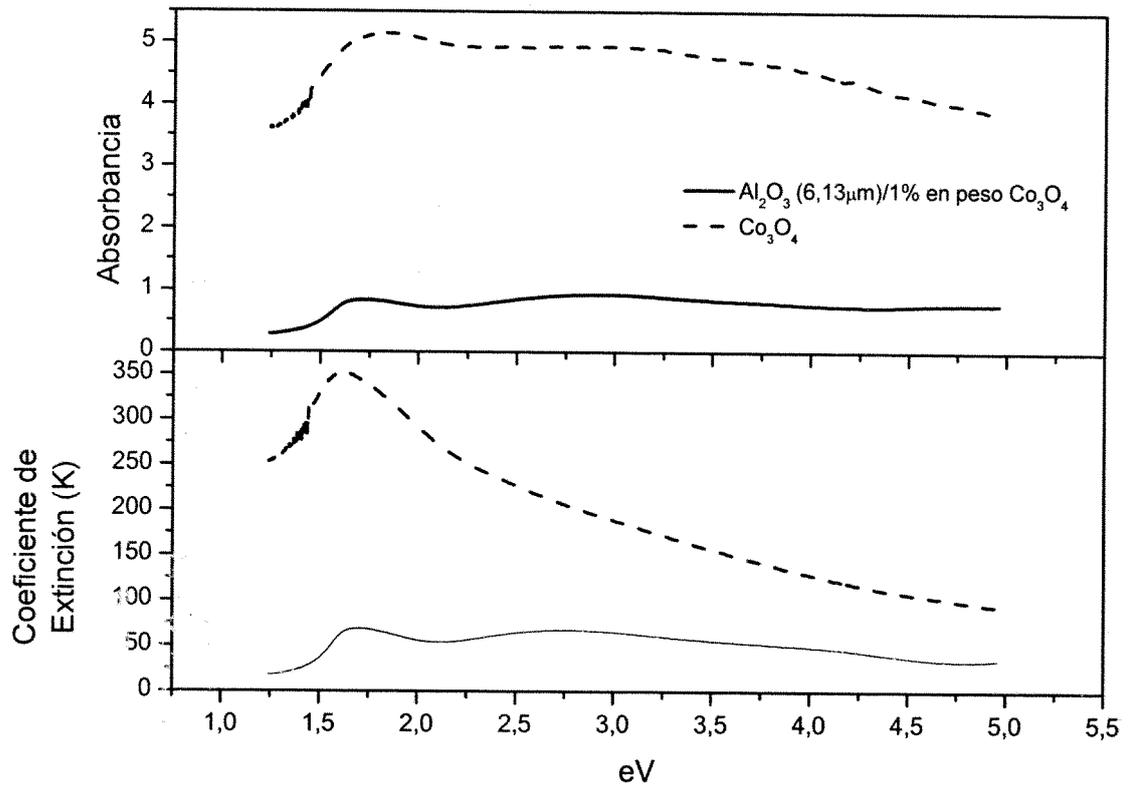


Fig. 5

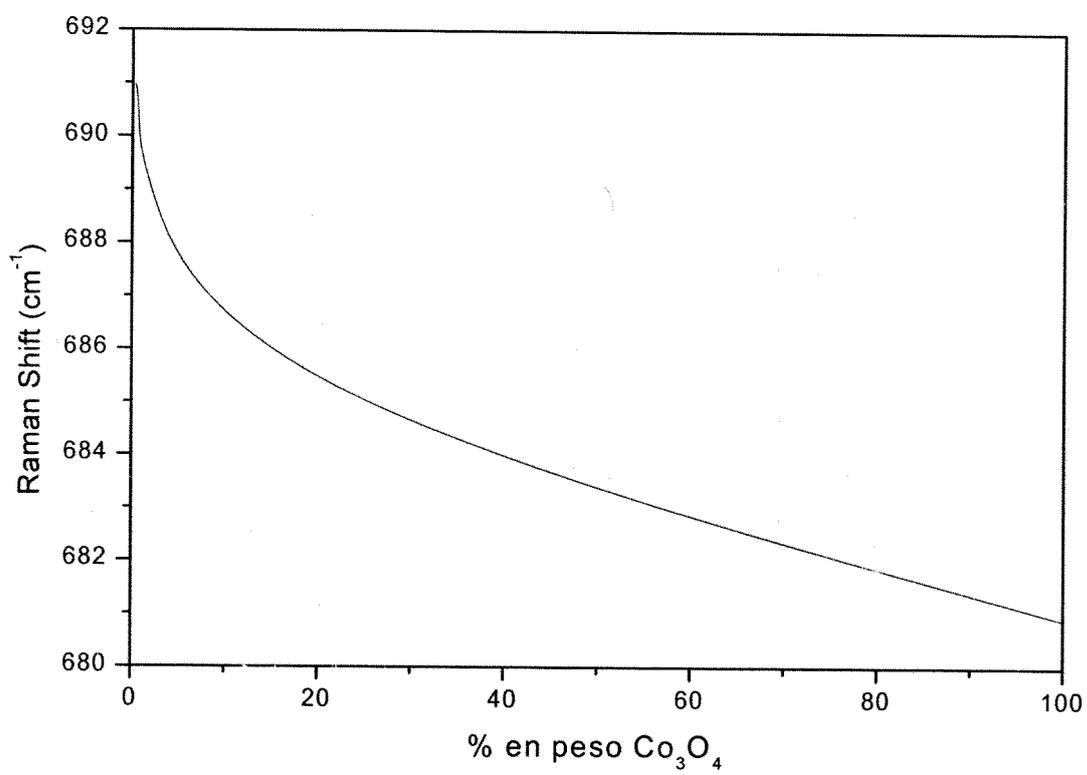


Fig. 6A

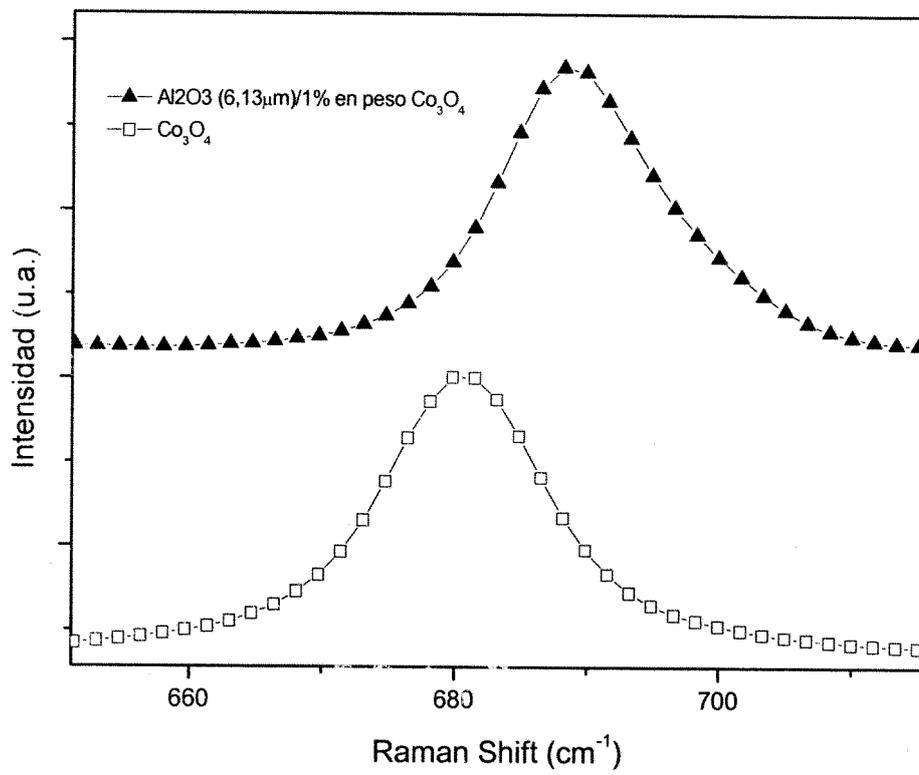


Fig. 6B

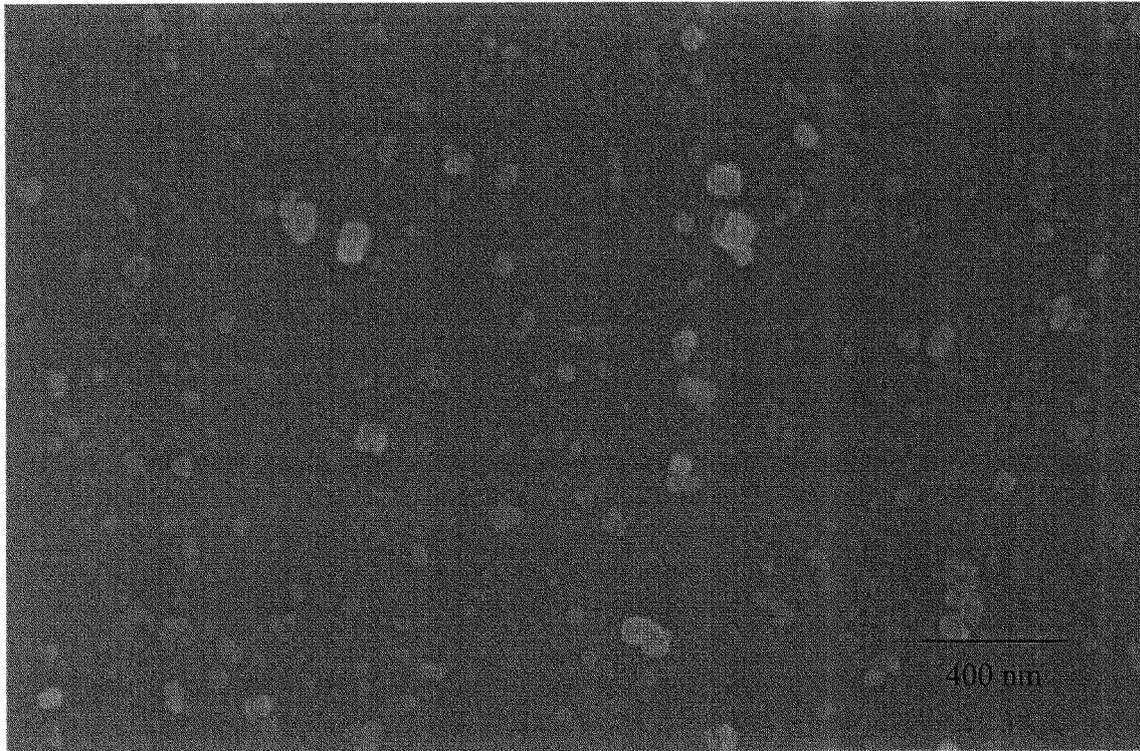


Fig. 7

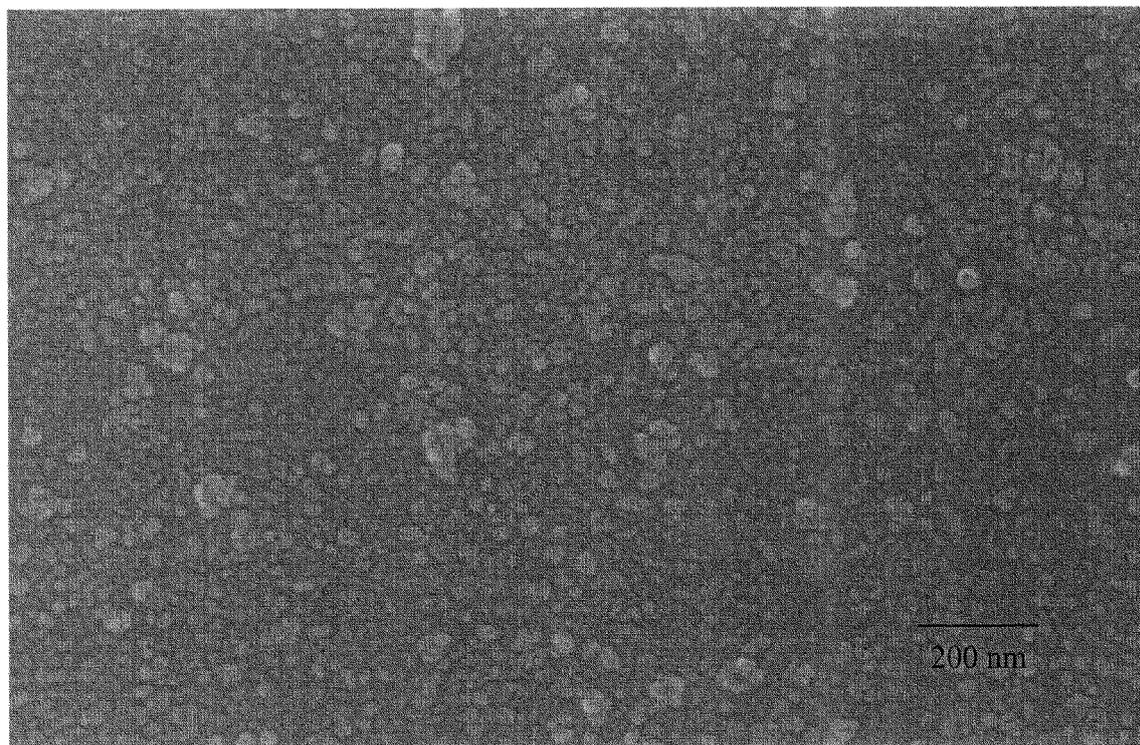


Fig. 8A

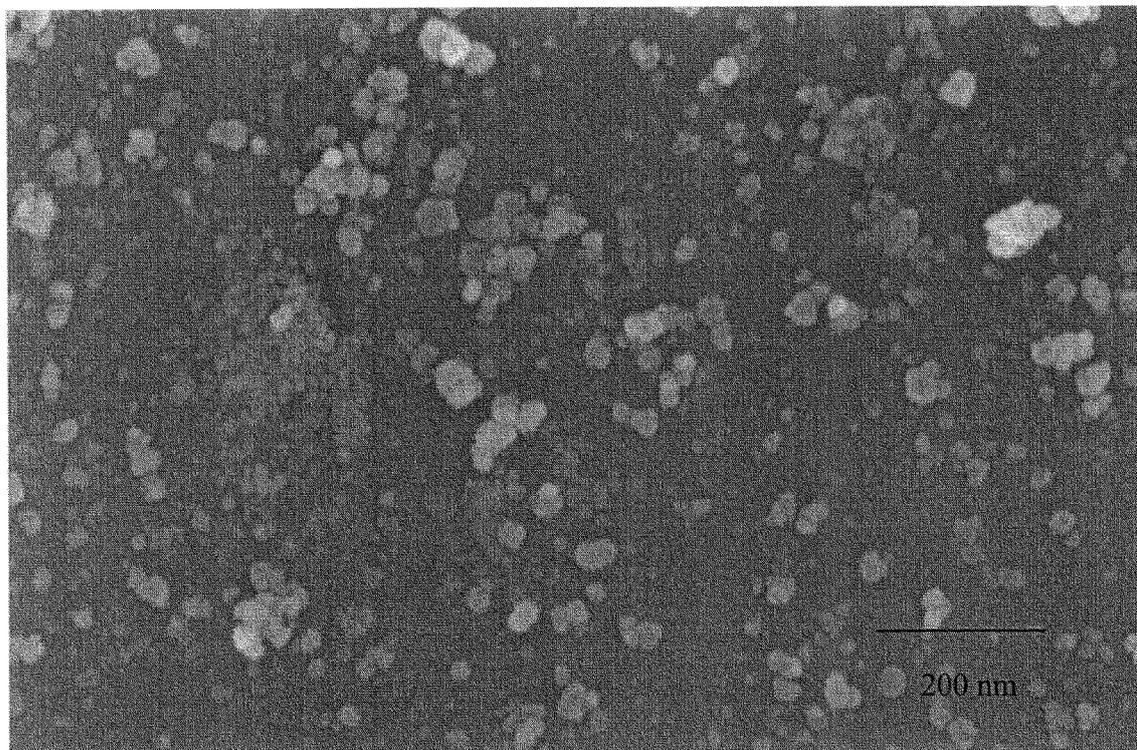


Fig. 8B

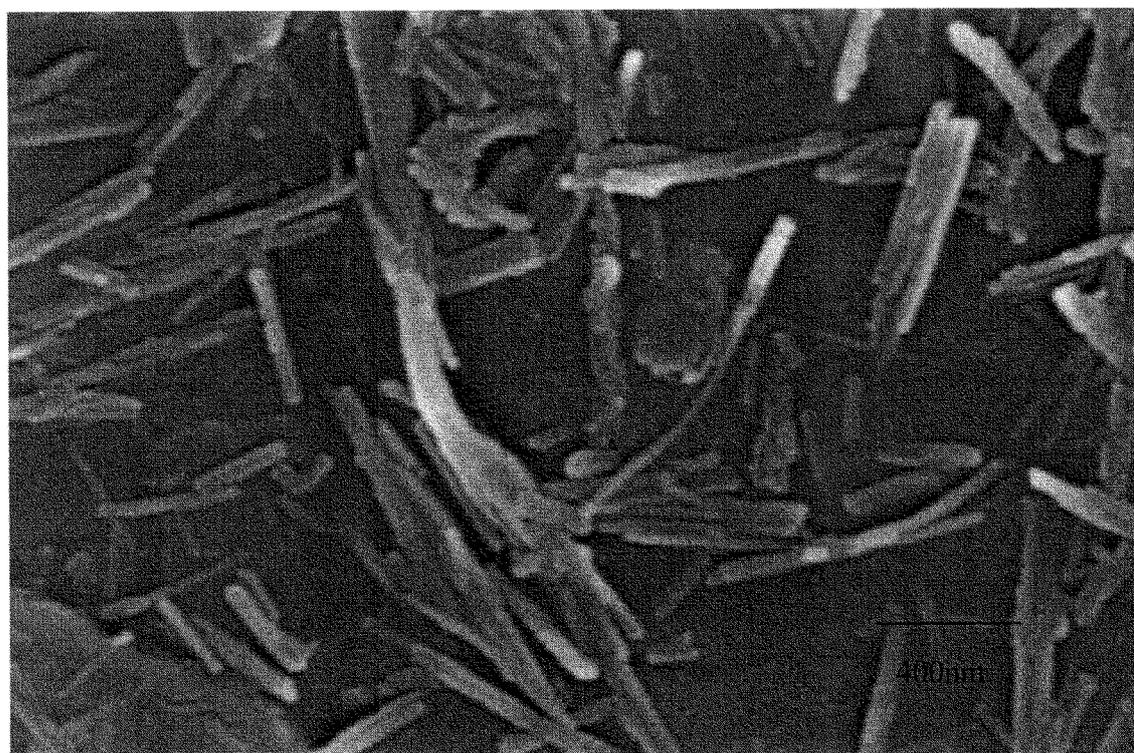


Fig. 8C

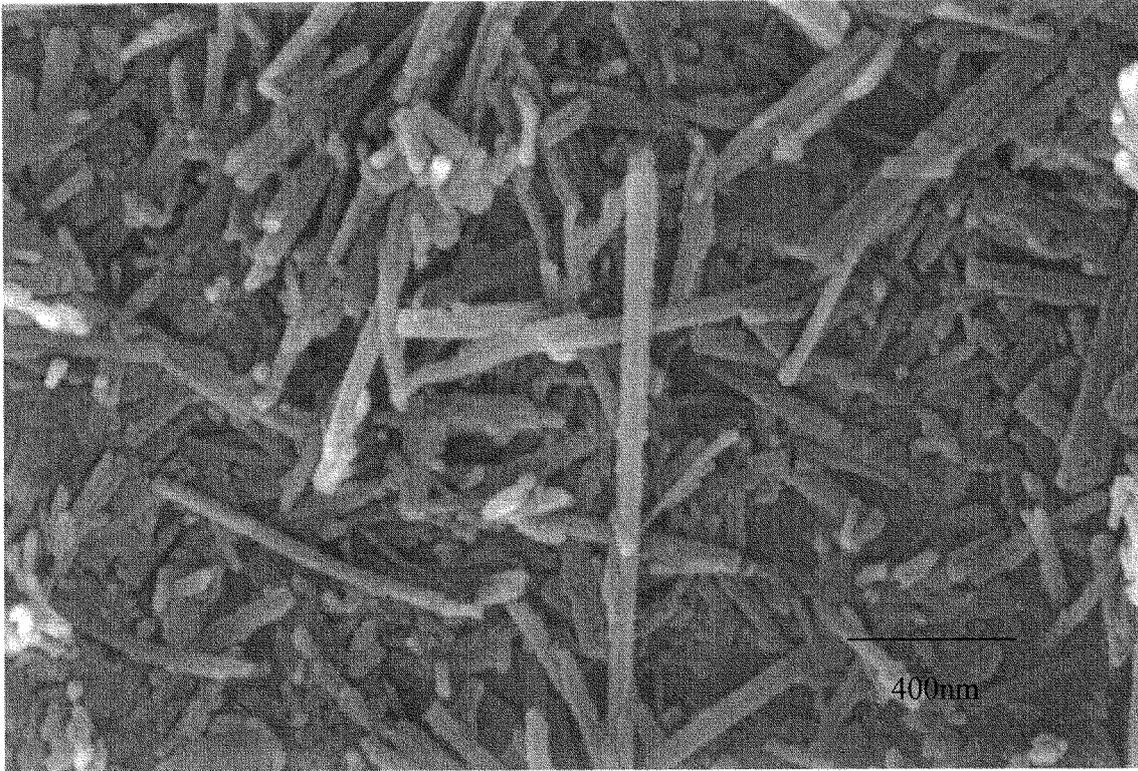


Fig. 8D

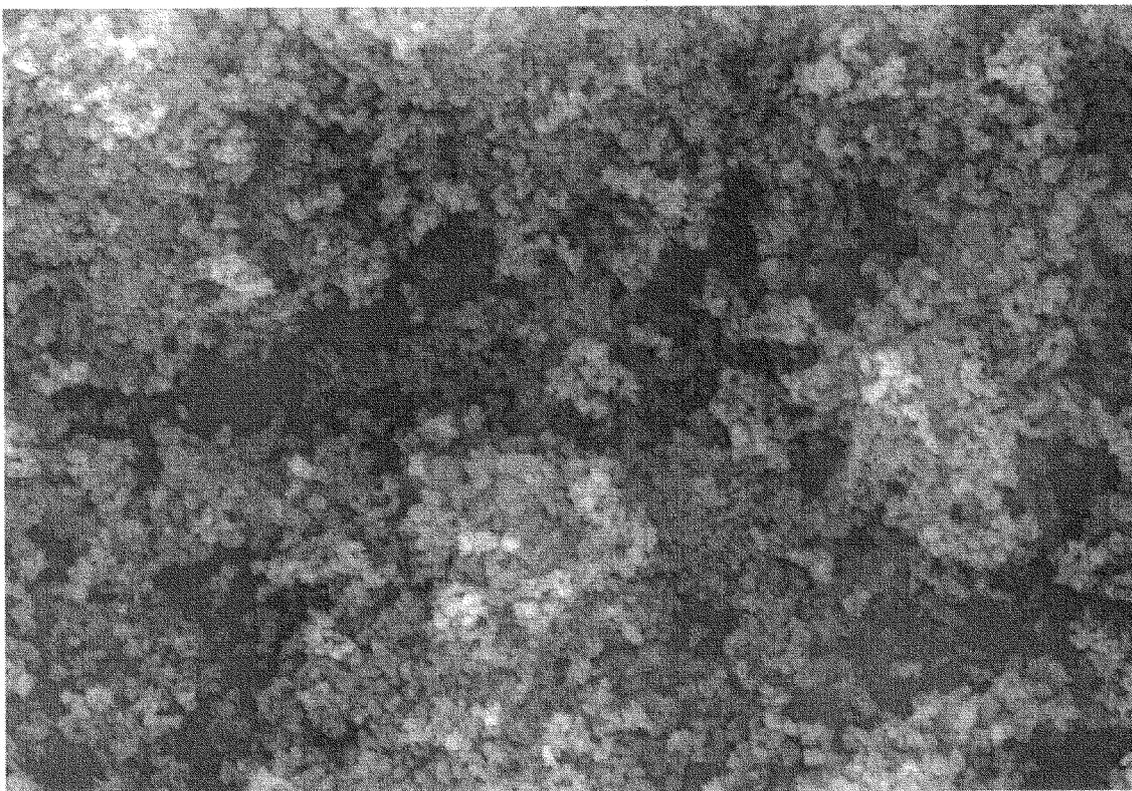


Fig. 8E



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 332 079

② Nº de solicitud: 200802177

③ Fecha de presentación de la solicitud: **22.07.2008**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2003211416 A1 (PROPER et al.) 13.11.2003, resumen; párrafos [0003-0004],[0016-0018],[0021-0023]; reivindicaciones 1-2,5-6.	1,2,4,5,6,10 13-15
A	EP 1637216 A2 (ROHM & HAAS) 22.03.2006, resumen.	1-15
A	EP 0123041 A2 (MATHIS SYSTEMTECHNIK GMBH) 31.10.1984, resumen.	1-15
A	Mezcladora intensiva Eirich, mundialmente acreditada en la industria refractaria. EDICERAM. Portal del sector cerámico. [en línea]. 08.11.2004. [recuperado el 20.10.2009]. Recuperado de Internet: URL: http://www.ediceram.com/asp/portal/Portal.asp?VIEW=VERNOTICIA&Cod=118&IDIOMA=Espa%F1ol >	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 20.11.2009	Examinador M. García Poza	Página 1/4
---	-------------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01F 3/18 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

D01F 8/00 (2006.01)

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

B01F, C04B, B01J, D01F

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

INVENES, EPODOC, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.11.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	3,7-9,11,12	SÍ
	Reivindicaciones	1,2,4-6,10,13-15	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	3,7-9,11,12	SÍ
	Reivindicaciones	1,2,4-6,10,13-15	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	US2003211416	13-11-2003
D02	EP1637216	22-03-2006
D03	EP0123041	31-10-1984
D04	Mezcladora intensiva Eirich. EDICERAM.	08-11-2004

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 de dispersión de nanopartículas en unas partículas soporte o un sustrato. También es objeto de la invención la dispersión obtenida y su uso.

El documento D01 divulga un procedimiento de dispersión de nanopartículas, de tamaño menor que 40 nanómetros, sobre la superficie de otras partículas mediante agitación en medio seco. En este procedimiento las nanopartículas se adicionan en una proporción menor de un 5% en peso, en relación a las partículas soporte. Las nanopartículas pueden ser sílice, óxido de hierro, de cromo, de aluminio, de titanio, polímeros, resinas o cualquiera de sus combinaciones. Las partículas soporte pueden ser de diferentes tamaños. Utilizando este procedimiento se obtienen dispersiones de partículas soporte con aditivos superficiales que se utilizan como tóner.

Por tanto, a la vista de la información divulgada en D01 el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1,2,4-6,10,13-15 carece de novedad.

Por otro lado, en el documento citado no se divulgan otras etapas del procedimiento de la invención como son: la eliminación por aire a presión o el tratamiento térmico posterior (reivindicaciones 3 y 12, respectivamente).

En el estado de la técnica no se ha encontrado un procedimiento de dispersión de nanopartículas sobre unas partículas soporte de óxido de aluminio o de cinc o sobre sustratos (reivindicaciones 7 a 9).

Tampoco se ha encontrado que la mezcladora utilizada en el procedimiento de dispersión fuera una agitadora con carga de bolas, turbula, de polvo en V, de tambor, de caída libre, tipo hormigonera o intensiva tipo Eirich (reivindicación 11).

Es conocido en la técnica (ver documentos D01 a D04) que existen numerosos procedimientos para mezclar en seco materiales sólidos, siendo estos materiales de muy diversa naturaleza (polímeros, cerámicas, metales) y cuyo uso es también variado (pinturas, pigmentos, materiales de construcción, recubrimientos, productos cosméticos, farmacéuticos, etc.). Sin embargo, no sería obvio para el experto en la materia, utilizar las partículas cerámicas y/o los sustratos divulgados en el procedimiento divulgado en D01 como partículas soporte.

También es conocido en la técnica que las mezcladoras antes mencionadas se utilizan para mezclar sólidos (ver, por ejemplo, el documento D04), pero no sería obvio para el experto en la materia utilizar una de estas mezcladoras en el procedimiento divulgado en D01, para llegar al procedimiento de la invención.

Por lo tanto, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 3, 7 a 9, 11 y 12 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).