

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
3 de Julio de 2008 (03.07.2008)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2008/077985 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

B01J 20/32 (2006.01) **B01D 24/04** (2006.01)
G01N 21/79 (2006.01) **C09B 26/02** (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2007/070206

(22) Fecha de presentación internacional:

5 de Diciembre de 2007 (05.12.2007)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P200603285
27 de Diciembre de 2006 (27.12.2006) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD DE MURCIA** [ES/ES]; Avda. Teniente Flomesta, E-30003 Murcia (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **DÍEZ GIL, César** [ES/ES]; Instituto De Ciencia De Materiales De Barcelona, Campus De La Universidad Autonoma De Barcelona, E-08193 Bellaterra (ES). **RATERA BASTARDAS, Imma** [ES/ES]; Instituto De Ciencia De Materiales De Barcelona, Campus De La Universidad Autonoma De Barcelona, E-08193 Bellaterra (ES). **VECIANA MIRÓ, Jaume** [ES/ES]; Instituto De Ciencia De Materiales De Barcelona, Campus De La Universidad Autonoma De Barcelona, E-08193 Bellaterra (ES). **MARTÍNEZ,**

Rosario [ES/ES]; Universidad De Murcia, Avda. Teniente Flomesta, nº 5, E-30003 Murcia (ES). **ZAPATA, Fabiola** [ES/ES]; Universidad De Murcia, Avda. Teniente Flomesta, nº 5, E-30003 Murcia (ES). **CABALLERO, Antonio** [ES/ES]; Universidad De Murcia, Avda. Teniente Flomesta, nº 5, E-30003 Murcia (ES). **TÁRRAGA, Alberto** [ES/ES]; Universidad De Murcia, Avda. Teniente Flomesta, nº 5, E-30003 Murcia (ES). **MOLINA, Pedro** [ES/ES]; Universidad De Murcia, Avda. Teniente Flomesta, nº 5, E-30003 Murcia (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

(54) Title: PROCEDURE FOR THE FUNCTIONALIZATION OF A SUBSTRATE, FUNCTIONALIZED SUBSTRATE AND DEVICE CONTAINING SAME

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE UN SUSTRATO, SUSTRATO FUNCIONALIZADO Y DISPOSITIVO QUE LO CONTIENE

(57) Abstract: The invention relates to a procedure for functionalization of a substrate starting from a molecular compound, wherein said substrate is a porous membrane, organic or inorganic and insoluble in aqueous medium, and said compound is a functional compound, insoluble in aqueous medium and soluble in an organic solvent miscible in water, and said procedure comprises preparing an aqueous suspension of nanoparticles of said functional molecular compound, where the size of the nanoparticles is equal or less than the pore size of said membrane, and filtering said suspension through said substrate, in such a way that said nanoparticles coalesce together and with the substrate so that both become closely joined. The invention also relates to the substrate thus obtained, use thereof and the device containing same.

(57) Resumen: La invención se refiere a un procedimiento para la funcionalización de un sustrato a partir de un compuesto molecular, donde dicho sustrato es una membrana porosa, orgánica o inorgánica, insoluble en medio acuoso, y dicho compuesto molecular es un compuesto funcional, insoluble en medio acuoso y soluble en un disolvente orgánico miscible en agua, comprendiendo dicho procedimiento preparar una suspensión acuosa de nanopartículas de dicho compuesto molecular funcional, donde el tamaño de las nanopartículas es igual o inferior al tamaño de poro de dicha membrana, y filtrar dicha suspensión a través de dicho sustrato, de manera que dichas nanopartículas coalescen entre sí y con el sustrato quedando ambos íntimamente unidos. La invención también se refiere al sustrato así obtenido, a su utilización y al dispositivo que lo comprende.



WO 2008/077985 A1

TITULO

PROCEDIMIENTO PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE UN SUSTRATO,
SUSTRATO FUNCIONALIZADO Y DISPOSITIVO QUE LO CONTIENE

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un sustrato sólido poroso o fibroso funcionalizado con las propiedades químicas y/o físicas de un compuesto químico molecular o polimérico nano-estructurado que las posee. Con el procedimiento de la presente invención se consigue modificar las propiedades del sustrato de partida y obtener un nuevo sustrato funcionalizado.

El nuevo sustrato así obtenido presenta aplicación como sensor químico de tipo óptico y/o fluorescente, como secuestrador químico o como modificador de las propiedades de una superficie haciéndola, por ejemplo, superhidrofóbica.

En una realización preferida de la invención se proporciona un sensor químico obtenido según el procedimiento de la invención, así como su utilización en dispositivos sensores y su capacidad para la detección selectiva de sustancias como, por ejemplo, iones metálicos u otras especies iónicas presentes en un medio acuoso.

25

Antecedentes de la invención

El recubrimiento de sustratos con el fin de modificar sus propiedades para una determinada aplicación es un fenómeno conocido desde hace mucho tiempo. Actualmente, existe una amplia variedad de procesos, relacionados con la mejora y modificación de propiedades de sustratos mediante la modificación de su superficie.

35

A continuación se incluyen algunas de las

técnicas que permiten depositar sustancias sobre la superficie de un sustrato:

La modificación de superficies mediante
5 deposición física de vapor (P.V.D.) consiste
fundamentalmente en un proceso de recubrimiento por
vaporización, en el que un material es transferido
átomo a átomo de la fase sólida a la gaseosa y de
regreso a la fase sólida, construyendo gradualmente,
10 de esa manera, una película sobre la sustancia que se
desea recubrir. Esta técnica presenta beneficios
evidentes como la producción de recubrimientos duros y
resistentes, siendo una técnica ideal para
recubrimientos inorgánicos. Este método, si aplicable,
15 se puede usar para recubrir zonas de sustratos de
difícil acceso que de otra manera sería bastante
difícil conseguirlo. Existen variantes de la técnica
P.V.D., algunos ejemplos son: "ion plating", "ion
beam", "arc discharge evaporation", entre las más
20 conocidas. Sin embargo, este método acaece de ciertas
deficiencias importantes como, por ejemplo, la
necesidad de utilizar temperaturas elevadas (hay que
volatilizar la sustancia con la que se quiere recubrir
el sustrato) y vacío (es necesario realizar todo el
25 proceso bajo vacío para evitar en la mayor cantidad
posible la contaminación del recubrimiento por
sustancias presentes en el aire). Debido a estas
condiciones de trabajo se hace muy difícil el
tratamiento de muestras orgánicas, bien se trate de
30 sustratos o recubrimientos, además de ser necesario
una gran instrumentación y personal cualificado para
su utilización, debido a su complejidad, lo cual
implica un elevado coste.

Otra técnica similar es la deposición química de vapor (C.V.D.). En este proceso el sustrato se debe situar dentro de un reactor donde se introducen una serie de gases, los cuales reaccionarán químicamente entre si dando lugar a un nuevo compuesto sólido que se depositará sobre el sustrato. La homogeneidad de los recubrimientos obtenidos es muy alta pero al igual que en el caso anterior su aplicación está limitada por las altas temperaturas que se requieren (aunque en este caso son bastante inferiores que las utilizadas en la P.V.D.). Por lo tanto, este proceso no permite llevar a cabo recubrimientos orgánicos y/o tratamiento de sustratos de esa misma naturaleza. Además, al igual que en el caso anterior su utilización requiere de personal cualificado y una instrumentación cara, de manera que el proceso implica un coste relativamente alto.

20

La Electrodeposición es otra de las técnicas utilizadas para llevar a cabo recubrimientos sobre superficies. Ésta, como su nombre indica, se basa en el uso de la corriente eléctrica para la deposición de sustancias electro-activas sobre la superficie a tratar. Su utilidad queda restringida pues a materiales conductivos y es de aplicación para la obtención de electrodos. Entre sus desventajas se encuentran las limitaciones en el número de sustancias que pueden recubrirse (deben ser siempre sustancias conductoras) y que puedan utilizarse para recubrir (tienen que ser sustancias que se activen con la corriente eléctrica). Esta técnica puede llevarse a cabo para recubrimientos orgánicos con la condición de que dicho compuesto conduzca la corriente. Dos ejemplos prácticos son los descritos en las solicitudes de patentes *WO2006023933*, *WO2006028482* donde se describen dos procedimientos

35

diferentes para la generación de recubrimientos utilizando técnicas basadas en la electrodeposición.

Otro procedimiento utilizado para generar recubrimientos sobre sustratos sólidos es la Oxidación
5 Térmica. Este proceso está limitado a todos aquellos materiales que se puedan oxidar y cuyo óxido recoja las características deseadas (por ejemplo, pasivación, aislamiento eléctrico). Su fundamento se basa en la oxidación de la superficie del sustrato a tratar. Es pues
10 imprescindible que dicha modificación otorgue al material las propiedades superficiales deseadas. Las principales desventajas de esta técnica son su uso limitado, sólo sirve para compuestos inorgánicos, y la necesidad de utilizar altas temperaturas (elevado coste). Una de las técnicas
15 mas versátiles para el recubriendo de superficies es el Casting. Esta técnica consiste en depositar sobre el sustrato a recubrir una disolución de la sustancia con la que se desea recubrir, bien mediante un spray o rotando la muestra, de manera que se forma una capa muy homogénea. Una
20 vez evaporado el disolvente se obtiene el recubrimiento. Esto es especialmente útil para polímeros y tiene especial utilidad en la producción de materiales de nueva generación o relacionados con la industria de la tecnología, como derivados de silicio. La patente WO03078145 muestra un
25 ejemplo de la versatilidad de esta técnica de recubrimiento, ya que en este caso la superficie recubierta son unas lentes de contacto, que es un material muy sensible y no es posible recubrirlo por ninguna de las técnicas anteriores, aun así se requiere el uso de un
30 complicado sistema de dispositivos para llevar a cabo la deposición lo que implica la necesidad de tener personal altamente cualificado, además de conllevar el consiguiente gasto económico.

Existen otras formas para modificar las
35 propiedades de superficies como, por ejemplo, la incorporación de grupos funcionales en la superficie

mediante co-polymerización como se ha descrito en el artículo *Eur. Polym. J.*, 2006, 42, 1487 de los autores L. N. Pilon, S. P. Armes, P. Findlay i S. P. Rannard, por ejemplo, para la obtención de superficies super-
5 hidrofóbicas de celulosa.

El uso de técnicas convencionales para la creación de materiales con propiedades especiales es un proceso muy utilizado en la industria de hoy en
10 día, sin embargo sus capacidades son limitadas. Pese a que muchas industrias están intentando solventar dichas limitaciones, existen a su vez otras muchas como la de semiconductores, bio-materiales, nuevas tecnologías, etc, que apuestan por el desarrollo de un
15 nuevo concepto de creación de materiales basado en nuevas tecnologías, como la nanotecnología.

Un ejemplo del uso de nano-partículas para recubrir sustratos se encuentra en la patente WO
20 03/106573 A1 la cual describe un método para recubrir sustratos a partir de nano-polvo transparente conductor para la producción de nano-recubrimientos transparentes y conductores. Para este método, a parte de la nano-partículas es necesario el uso de aditivos,
25 polímeros o tenso activos lo cual hace el proceso de recubrimiento más largo y costoso.

Por lo tanto, no existe todavía una técnica que permita la funcionalización de sustratos de
30 determinadas características como, por ejemplo, porosos o fibrosos, de forma sencilla y eficaz a bajo coste.

Breve descripción de la invención

La invención proporciona, en un primer aspecto,
5 un procedimiento para la funcionalización de un
sustrato a partir de un compuesto molecular o
polimérico, donde dicho sustrato es una membrana
porosa, orgánica o inorgánica, insoluble en medio
acuoso, y donde dicho compuesto molecular es un
10 compuesto funcional, insoluble en medio acuoso y
soluble en un disolvente orgánico miscible en agua.

Ventajosamente, con el procedimiento de la
invención se evita la utilización de complejos
procedimientos de anclaje del compuesto molecular en
15 superficies sólidas como los descritos por Langmuir-
Blodgett o la utilización de matrices externas como
polímeros entrecruzados. Con el procedimiento según el
primer aspecto de la invención se asegura una conservación
de las propiedades que el compuesto molecular presentaba en
20 disolución, llevando a cabo la funcionalización del
sustrato directamente sobre éste y sin realizar
modificación química o física de ninguna de las sustancias
que intervienen.

25 También ventajosamente, según el primer aspecto de
la invención, se proporciona un procedimiento para la
funcionalización de un sustrato que sólo requiere pequeñas
cantidades del compuesto molecular lo que sin duda
constituye un procedimiento muy económico.

30 Además, según el primer aspecto de la invención, el
sustrato puede ser tan simple como una membrana de celulosa
que es económica, biodegradable y renovable. Las membranas
de celulosa poseen propiedades mecánicas muy buenas y son
35 absorbentes de agua.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención se proporciona un procedimiento que comprende:

5 i) preparar una suspensión acuosa de nanopartículas de un compuesto molecular funcional, donde el tamaño de las nanopartículas es igual o inferior al tamaño de poro del sustrato (membrana porosa), y a continuación

10 ii) filtrar dicha suspensión acuosa obtenida en la etapa i) a través del sustrato que se quiere funcionalizar, de manera que dichas nanopartículas de compuesto molecular coalescen en dicho sustrato quedando dicho compuesto y dicho sustrato íntimamente unidos.

15 Un segundo aspecto de la invención es proporcionar un sustrato funcionalizado donde dicho compuesto molecular y dicho sustrato se encuentran íntimamente unidos después de llevar a cabo el procedimiento según el primer aspecto de la invención para su utilización como sensor.

20 De acuerdo con el segundo aspecto de la invención, el sustrato funcionalizado, también denominado composite, tiene aplicación en la detección selectiva de diferentes sustancias como, por ejemplo, la detección de iones metálicos u otras especies iónicas como, por ejemplo,
25 fosfatos de interés biológico presentes en medio acuoso.

30 Un tercer aspecto de la invención es proporcionar un sustrato funcionalizado obtenido según el primer aspecto de la invención para su utilización como agente secuestrante.

35 Un cuarto aspecto de la invención es proporcionar un dispositivo que comprende un sustrato funcionalizado según el primer aspecto de la invención.

Figuras

La Figura 1 muestra una fotografía de una membrana de éster mixto de celulosa funcionalizada con un compuesto orgánico funcional según la invención.

5 Se observa que la intensidad de color a través de la membrana es constante lo cual indica el alto grado de uniformidad de dispersión del compuesto molecular funcional en la superficie de la membrana.

10 Las Figuras 2-a) y b) muestran dos imágenes de membranas funcionalizadas con cantidades diferentes de nano-partículas del compuesto molecular funcional. En particular, muestran dos recubrimientos obtenidos a partir de la filtración de nano-partículas de tamaño \leq de 0,1
15 micrómetros sobre una membrana de éster mixto de celulosa de tamaño de poro de 0,1 micrómetros y 47 milímetros de diámetro.

La Figura 2-a) muestra un recubrimiento de la membrana de éster mixto de celulosa a partir de la filtración de 5
20 ml de suspensión de nano-partículas de un compuesto de interés de 100nm de diámetro.

La Figura 2-b) muestra un recubrimiento de la membrana de éster mixto de celulosa a partir de la filtración de 20
25 ml de una suspensión de nano-partículas de un compuesto de interés de 100nm de diámetro.

Estas imágenes fueron obtenidas mediante microscopia de barrido de electrones (SEM) tras un proceso de metalización de la membrana con una fina capa de oro con el fin de obtener una muestra además conductora.

30 La Figura 3 muestra el cambio de luminiscencia de una membrana después de haber filtrado 10ml de una disolución a diferentes concentraciones de iones mercurio: a) ligando solo b) 10^{-6} M, c) 10^{-5} M, d) 10^{-4} M, e) 10^{-3} M f)
35 10^{-2} M-; (por orden de arriba a bajo y de izquierda a derecha).

La Figura 4 muestra el cambio de luminiscencia de una membrana recubierta de un compuesto molecular funcional (composite) después de filtrar una solución a diferentes
5 concentraciones de iones mercurio. El límite de detección calculado para este reactivo llegó hasta los ppb.

La Figura 5 muestra la curva de intensidad respecto el tamaño de una suspensión acuosa de
10 nanopartículas obtenida mediante la técnica de Dynamic Light Scattering (DLS).

La figura 6 muestra una imagen de SEM donde se muestra la morfología en forma de placa de las
15 nanopartículas.

Descripción detallada de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar
20 una técnica que permita llevar a cabo la funcionalización de sustratos de determinadas características con compuestos moleculares o poliméricos nanoparticulados que poseen propiedades funcionales, de manera que dichas propiedades funcionales queden incorporadas en el sustrato y, por lo
25 tanto, se obtiene un nuevo sustrato funcionalizado, también denominado composite.

Con la presente invención se consigue proporcionar una técnica rentable, de fácil aplicación, sin realizar
30 modificación química o física ni del sustrato ni del compuesto molecular y con sólo pequeñas cantidades del compuesto molecular funcional.

En la presente invención por "Compuesto molecular de
35 interés o funcional" se entiende cualquier compuesto molecular que debido a sus características físico-químicas

presenta propiedades funcionales, es insoluble en medio acuoso pero soluble en un disolvente orgánico miscible en agua.

Entre los disolventes orgánicos miscibles en agua más utilizados puede destacarse el tetrahidrofurano, acetone, etanol, o mezclas de los mismos, aunque otros disolventes orgánicos también quedan comprendidos en el alcance de la presente invención.

El compuesto molecular de interés o funcional presenta características físico-químicas particulares como, por ejemplo, hidrofobicidad, o propiedades optoelectrónicas o magnéticas o propiedades químicas que los hace útiles como sensores, en particular, como sensores químicos de tipo óptico y/o fluorescente o secuestradores de especies iónicos o moleculares.

En la presente invención por "Sustrato" se entiende cualquier membrana porosa orgánica o inorgánica e insoluble en medio acuoso. Opcionalmente, dicha membrana porosa orgánica o inorgánica es a base de fibras.

Entre los sustratos más utilizados pueden destacarse membranas basadas en polímeros orgánicos, naturales o artificiales, cuya estructura entre las más conocidas está formada por fibras entrelazadas como, por ejemplo, la celulosa, el nylon o el policarbonato.

De acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para la funcionalización de sustratos porosos o fibrosos a partir de un compuesto molecular funcional.

En particular, la invención consiste en la obtención de recubrimientos de membranas porosas a partir de suspensiones acuosas de nano-partículas de compuestos moleculares funcionales. Dichas suspensiones se filtran a través del sustrato poroso que se desea funcionalizar, presentado dicha membrana un tamaño de poro del mismo orden

o mayor que el tamaño de las nano-partículas del compuesto molecular en suspensión.

Sorprendentemente, durante la filtración tiene
5 lugar un proceso de coalescencia de las nano-partículas en suspensión a lo largo de los poros de la membrana o en su caso de las fibras de la membrana, obteniéndose un perfecto recubrimiento de las paredes de la membrana porosa, manteniéndose al mismo tiempo su capacidad porosa y, por lo
10 tanto, pudiéndose filtrar a posteriori soluciones acuosas sin dificultad con el objetivo de detectar o secuestrar de forma selectiva determinadas sustancias químicas.

De acuerdo con la técnica de funcionalización de
15 sustratos según la presente invención no es necesario vaporizar la muestra (casos de P.V.D. y C.V.D.) o aplicar corriente (electrodeposición). Además, se trata de una técnica muy respetuosa con el medio ambiente puesto que las suspensiones de nano-partículas son acuosas y, por lo
20 tanto, no hay residuos de disolventes orgánicos en el proceso, lo cual no era tan evidente en el caso del casting (donde siempre se trabaja en disolución y hay que evaporar el disolvente con el consiguiente problema medioambiental, además del coste económico que supone el gestionar dicho
25 residuo).

Otra ventaja de la presente técnica de funcionalización de sustratos que aquí se describe es la no necesidad de utilizar instrumentación especial, ya que con
30 sólo una bomba de vacío y un agitador, es posible llevar a cabo la invención. Además, tampoco es necesaria la utilización de un aditivo o polímero fijador.

El tipo de sustratos (membranas porosas) y
35 recubrimientos (compuestos moleculares o poliméricos) que se utilizan en la presente invención no son adecuados en

los procesos existentes, bien por su baja volatilidad o bien por su baja resistencia a la temperatura de los sustratos o por su naturaleza no conductora.

5 A su vez el recubrimiento obtenido presenta una muy buena homogeneidad y durabilidad, ya que, al filtrar la suspensión de nano-partículas se produce la fusión de éstas formando una nueva capa sobre la superficie. En una
10 realización preferida dicha capa se entrelaza con las fibras que forman la membrana dejando los poros de la membrana abiertos para posteriores filtraciones. Así pues, el área superficial del compuesto molecular de interés o funcional será muy alta aumentando así la sensibilidad de
15 un dispositivo que la contenga frente a otros estímulos para su aplicación (como, por ejemplo, iones metálicos u otras especies iónicas como por ejemplo fosfatos de interés biológico).

Después de este recubrimiento, el compuesto
20 orgánico funcional queda retenido dentro de los poros de la membrana de la forma anteriormente descrita y no puede eliminarse fácilmente. Debido a su sencillez, el coste económico de dicha técnica es muy reducido y, por lo tanto, de alto interés comercial.

25 En particular, la preparación de dicha suspensión acuosa de nanopartículas comprende:

i-a) disolver dicho compuesto molecular funcional en un disolvente orgánico miscible en agua hasta una
30 disolución de por lo menos 10^{-x} M, donde x está comprendida entre -1 y -5;

i-b) verter en forma de gotas de por lo menos $1\mu\text{l}$ de dicha disolución i-a) sobre agua termostaticada y en
35 agitación, de manera que tiene lugar la precipitación del compuesto molecular funcional y la subsiguiente formación de la suspensión de nanopartículas.

Ventajosamente, el tamaño de las nano-partículas puede ser controlado mediante la termostatación y control de la agitación del agua sobre el que se añaden las gotas de disolución orgánica de nuestro compuesto molecular funcional. El tamaño ideal de las nano-partículas debe ser del mismo orden o un poco más pequeño que el tamaño de los poros de la membrana que se debe recubrir y para ello podrá modificarse la temperatura de la disolución entre 0 y 100°C, y con una agitación superior a las 500 rpm, preferiblemente entre 2000 y 5000 rpm.

La suspensión de nano-partículas obtenida del compuesto molecular funcional, se filtra a través de la membrana porosa, orgánica o inorgánica que se quiere funcionalizar. Dicha filtración puede consistir en un filtrado por gravedad o por sobre presión o bien en un filtrado asistido por un medio generador de vacío, trompa de agua o bomba de vacío, etc., con un flujo de filtrado comprendido entre 5 y 100 mL/min.

Así pues, de acuerdo con el procedimiento según el primer aspecto de la invención, se formará un recubrimiento firme de un compuesto molecular funcional sobre una membrana porosa mediante un proceso de filtrado de una suspensión de nano-partículas, obteniéndose una capa delgada del compuesto molecular funcional no sólo en la superficie del sustrato sino también hasta una determinada profundidad del mismo.

Durante el proceso de filtración de la suspensión de nano-partículas se produce una pequeña penetración de estas hacia el interior de la membrana y seguidamente, se produce la fusión de éstas formando una nueva capa sobre la superficie que a su vez se entrelaza con las fibras que forman la membrana dejando los poros de la membrana

abiertos para posteriores filtraciones. Así pues, el área superficial del compuesto molecular funcional será máxima, aumentando así la sensibilidad de un dispositivo que lo contenga frente a otros estímulos para su aplicación
5 (respuesta frente iones metálicos u otras especies iónicas como por ejemplo fosfatos de interés biológico).

El recubrimiento de la membrana tiene lugar no sólo en la parte más superficial de la membrana sino que debido
10 al tamaño de las nano-partículas filtradas (\leq que el tamaño de los poros de la membrana), el material puede penetrar homogéneamente a través de los poros unos centenares de nanómetros (entre 100nm y 1000nm) confirmando al recubrimiento un elevado grado de firmeza y homogeneidad.

15

Es destacable mencionar que la membrana se prepara sin ningún tipo de aditivos como polímeros de recubrimiento o modificadores que ayudan a fijar compuestos en superficies.

20

Además, se ha comprobado que incluso rascando con el dedo o sumergiendo la membrana en agua, el recubrimiento no se puede eliminar fácilmente de la membrana, indicativo de la firmeza del recubrimiento.

25

Por otro lado, la carga o concentración de las nano-partículas depende de la cantidad de mL de suspensión de nano-partículas filtrada a través de la membrana siendo la carga mínima 10mL de suspensión de nanopartículas. De
30 este modo, se consigue modificar la sensibilidad de la membrana frente a estímulos externos para su aplicación.

Por lo tanto, según el primer aspecto, las nano-partículas filtradas pueden pasar a través de los poros de
35 la membrana que son ligeramente más pequeños y luego

aglomerarse formando dicho recubrimiento de las fibras o poros. Así pues, una vez filtradas las nano-partículas el compuesto molecular y el sustrato elegido se encontrarán íntimamente unidos debido a la penetración y consiguiente
5 entrelazado de las nano-partículas con las fibras o poros que componen el sustrato y ellas mismas.

Debido a la relación de tamaño entre las nano-partículas y los poros de la membrana, las nano-partículas
10 son firmemente capturadas en la membrana. Sorprendentemente, se ha demostrado que más del 99% de las nano-partículas quedan retenidas en la membrana, con lo que es posible controlar de forma muy fiable la concentración de compuesto funcional retenido en la superficie de la
15 membrana.

Existe una carga máxima de compuesto molecular funcional a partir de la cual el recubrimiento de la membrana es excesivo lo que conllevaría el cierre total de
20 los poros y por lo tanto no permitiría su utilización como membrana. El recubrimiento máximo depende del tamaño de los poros y del de las nano-partículas que se utilizan.

La penetración del compuesto molecular funcional a
25 través la membrana es inferior a 1 μm .

Después de llevar a cabo la técnica según el primer aspecto de la invención se obtiene un material híbrido (composite) compuesto por una membrana porosa con las
30 paredes de los poros recubiertas en su parte más superficial con un compuesto funcional.

Forma parte igualmente objeto de la presente invención la utilización de dicho material híbrido o sustrato funcionalizado obtenido según la técnica
35 descrita aquí como sensor o agente secuestrante, así como

para la detección y señalización selectiva de una sustancia química.

5 Dependiendo de las propiedades físico-químicas del compuesto molecular funcional podrán prepararse membranas especializadas para usos concretos según las necesidades de la aplicación final como, por ejemplo, en el campo de los sensores de iones metálicos u otras especies iónicas como por ejemplo fosfatos de interés biológico.

10

Ejemplo de una realización de la invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para la obtención de un sensor específico,
15 el composite (material híbrido) generado que se explica a continuación, y que recoge las características de un sensor de mercurio en agua.

20 Se entiende por un sensor un dispositivo que tiene la capacidad de detectar manifestaciones de cualidades o fenómenos físicos y a su vez de señalar esta detección dando información física, química o biológica sobre nuestro ambiente.

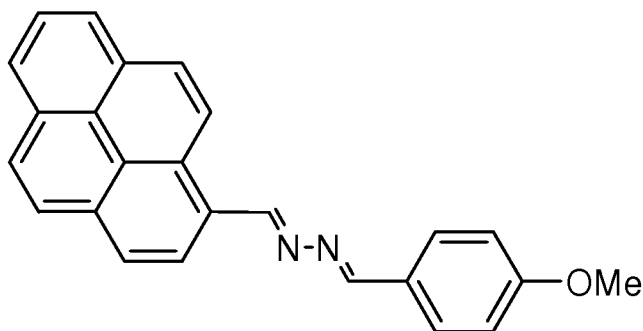
25 Ejemplo 1. Fabricación de tiras de papel analíticas a partir de compuestos orgánicos sensores para la detección de ppbs de mercurio en medios acuosos.

30 Se describe una aplicación real de la invención para la obtención de una membrana sensora selectiva de iones mercurio donde el compuesto molecular de interés, X, utilizado para el recubrimiento es el 1-piren 4-p-metoxifenil-2,3-diaza-1,3-butadieno y la
35 membranas porosas, Y, es un éster mixto de celulosa.

17

Compuesto de interés:

5



10

Para la detección selectiva de iones mercurio; dicho compuesto orgánico funcional, puede ser cualquier derivado con presencia de puentes aza o similar con propiedades sensoriales, colorimétricas o luminiscentes.

15

Se prepara una disolución 10^{-3} M (3,62 mg) de 1-piren 4-*p*-metoxifenil-2,3-diaza-1,3-butadieno (X) (El compuesto X reconoce selectivamente los iones mercurio formando un complejo de mercurio (II) muy estable el cual da el aumento de luminiscencia. Esta molécula ha sido sintetizada según *J. Am. Chem Soc.* 2005, 127, 15666) en tetrahidrofurano estabilizado (disolvente miscible en agua). Con una micro jeringa, se añaden 100 μ L de dicha disolución, gota a gota, a 10 ml de agua ultra-pura a temperatura ambiente fuertemente agitada (≥ 4000 rpm). Así se genera instantáneamente la susodicha suspensión de nano-partículas de la molécula sensora de iones mercurio.

20

Con este procedimiento se obtienen nano-partículas del compuesto orgánico descrito más arriba de 100nm de tamaño y muy monodispersas.

25

Seguidamente, la suspensión es filtrada a través de una membrana de éster mixto de celulosa

(Advantech 0,1 micrómetros de tamaño de poro y 47 milímetros de diámetro) mediante un montaje de filtración a vacío y con un flujo de 35mL/min. El procedimiento de preparación de los 10mL de suspensión así como de su filtrado se repite 3 veces para la obtención de un óptimo recubrimiento de la membrana así como de un óptimo funcionamiento de la membrana como sensor de iones mercurio en agua. Como resultado se obtiene un composite (material híbrido: membrana orgánica - compuesto orgánico funcional) altamente homogéneo como se observa en la Figura 1.

Una vez preparadas disoluciones acuosas con diferentes concentraciones de $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2]$ (desde 10^{-8}M hasta 10^{-3}M), estas son filtradas a través de las membranas sensoras anteriormente preparadas (utilizamos una membrana para cada disolución de mercurio) utilizando el mismo sistema de vacío y el mismo flujo empleado para la fabricación de las membranas sensoras.

Una vez filtradas las disoluciones acuosas con diferentes concentraciones de iones mercurio a través de las membranas sensoras, se mide su luminiscencia, lo cual es una indicación del reconocimiento de iones mercurio.

Las medidas de luminiscencia se realizan con una lupa de luminiscencia LEICA asociada a una cámara digital. Así, se obtienen imágenes digitales de la luminiscencia para cada membrana (véase Figura 3) las cuales después de ser tratadas con un software nos permiten cuantificar la intensidad de la luminiscencia

en cada una de las membranas testadas y, por lo tanto, la relación entre la concentración de mercurio presente en la disolución acuosa para analizar y la luminiscencia de la membrana (véase Figura 4).

5

Con este ejemplo se ha podido comprobar el buen recubrimiento de la membrana con el compuesto orgánico funcional siguiendo la metodología reivindicada en esta invención, así como el buen comportamiento del sensor de mercurio obtenido con el cual puede llegarse a detectar concentraciones muy pequeñas de iones mercurio presentes en agua (hasta ppb).

10

Para concentraciones de mercurio más elevadas, estas membranas también se pueden utilizar como simple "dip test strips". En este caso, sumergiendo las tiras de papel, recubiertas con la molécula sensora según la invención, en soluciones acuosas de iones mercurio, se puede determinar la concentración de éste simplemente a partir de la medida de fluorescencia del papel. Además, estas tiras de papel son permeables al agua y por esto muestras de agua con solo trazas de metales se pueden enriquecer en la superficie de la membrana por simple filtración de forma que se pueden llegar a límites de detección de iones mercurio muy bajos.

20

25

La disolución del sensor molecular, es inapreciable tanto para el "dip test strip" como para el proceso de filtración, debido a la firme retención del sensor molecular en la red fibrosa de la membrana.

30

Tiras de papel ("Test strips") analíticas como las descritas en los ejemplos de esta invención nos

ofrecen un procedimiento simple y conveniente para el análisis "on site" y monitorización diaria de calidad de aguas sin la necesidad de utilizar equipos complicados y caros.

5

En resumen, se ha recubierto firmemente una membrana de éster mixto de celulosa con un compuesto orgánico funcional sin necesidad de ninguna matriz adicional y se ha comprobado su aplicabilidad en el campo de los sensores de mercurio.

10

El punto clave de este método son su simplicidad y aplicabilidad para una gran variedad de compuestos moleculares de interés así como para diferentes tipos de membranas.

15

El recubrimiento de membranas porosas a partir del proceso descrito en esta invención nos ha permitido obtener una superficie específica sensora mucho más elevada y por lo tanto aumentar mucho la sensibilidad de este sistema. Además, al ser estas membranas permeables al agua nos permiten detectar concentraciones de especies iónicas de hasta ppb.

20

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la funcionalización de un sustrato a partir de un compuesto molecular o
5 polimérico,

caracterizado por el hecho de que siendo dicho sustrato una membrana porosa, orgánica o inorgánica e insoluble en medio acuoso, y siendo dicho compuesto molecular un compuesto funcional, insoluble en medio
10 acuoso y soluble en un disolvente orgánico miscible en agua, comprende:

i) preparar una suspensión acuosa de nanopartículas de dicho compuesto molecular funcional, donde el tamaño de las nanopartículas es igual o inferior al tamaño de poro de
15 dicha membrana, seguido de

ii) filtrar dicha suspensión acuosa obtenida en la etapa i) a través de dicho sustrato que se quiere funcionalizar, de manera que dichas nanopartículas de compuesto molecular coalescen en el sustrato quedando dicho
20 compuesto y dicho sustrato íntimamente unidos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en dicha etapa ii) tiene lugar un recubrimiento completo o parcial de las fibras o paredes de los poros del sustrato hasta una profundidad de
25 sustrato de por lo menos 100 nm.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha etapa i) de preparación de dicha suspensión acuosa de nanopartículas comprende:

30 i-a) disolver dicho compuesto molecular funcional en un disolvente orgánico miscible en agua hasta una disolución de por lo menos 10^{-x} M, donde x está comprendida entre -1 y -5;

i-b) verter en forma de gotas de por lo menos 1 μ l de
35 dicha disolución i-a) sobre agua termostaticada y en

agitación, de manera que tiene lugar la precipitación del compuesto molecular funcional y la subsiguiente formación de la suspensión de nanopartículas.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente orgánico miscible en agua se selecciona entre tetrahidrofurano, acetónitrilo, etanol o mezclas de los mismos.

5
10 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que en la etapa i-b) se controla el tamaño de las nanopartículas.

6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la temperatura del agua está comprendida entre 0°C y 100°C y la agitación es de por lo menos 500 rpm.

15 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha etapa ii) de filtración se lleva a cabo por gravedad, por vacío o por sobre presión.

20 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha etapa ii) de filtración se lleva a cabo a un flujo de filtrado comprendido entre 5ml/min y 100ml/min.

25 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho sustrato se selecciona entre un material orgánico o inorgánico o bien un polímero natural o sintético.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho sustrato presenta una estructura de fibras entrelazadas.

30 11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde dicho sustrato se selecciona entre celulosa, nylon y policarbonato.

35 12. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que dicho sustrato presenta un tamaño de poro igual o inferior a 100 nm.

13. Sustrato funcionalizado obtenido según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores como sensor.

5 14. Sustrato funcionalizado obtenido según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores como agente secuestrante.

15. Utilización de un sustrato funcionalizado según la reivindicación 13 para la detección y señalización selectiva de una sustancia química.

10 16. Dispositivo que comprende un sustrato funcionalizado según la reivindicación 13 ó 14.

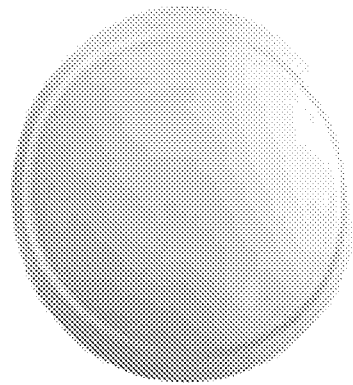


FIGURA 1

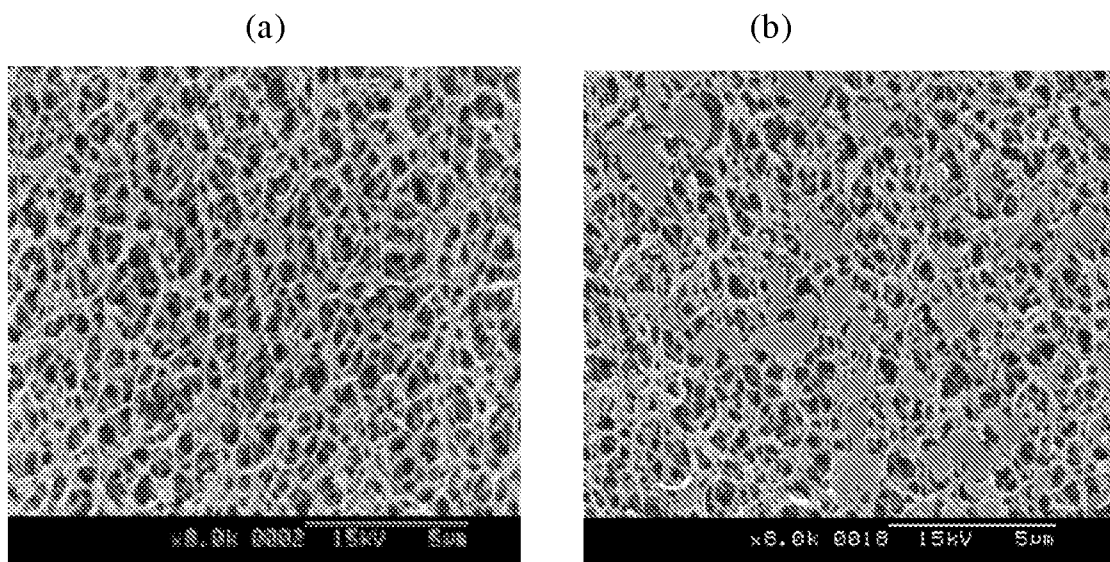


FIGURA 2

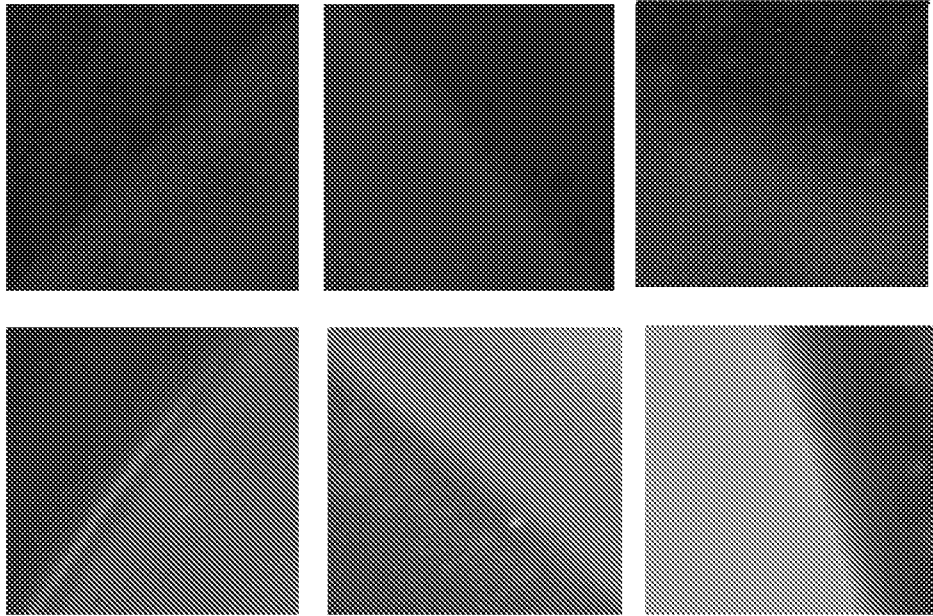


FIGURA 3

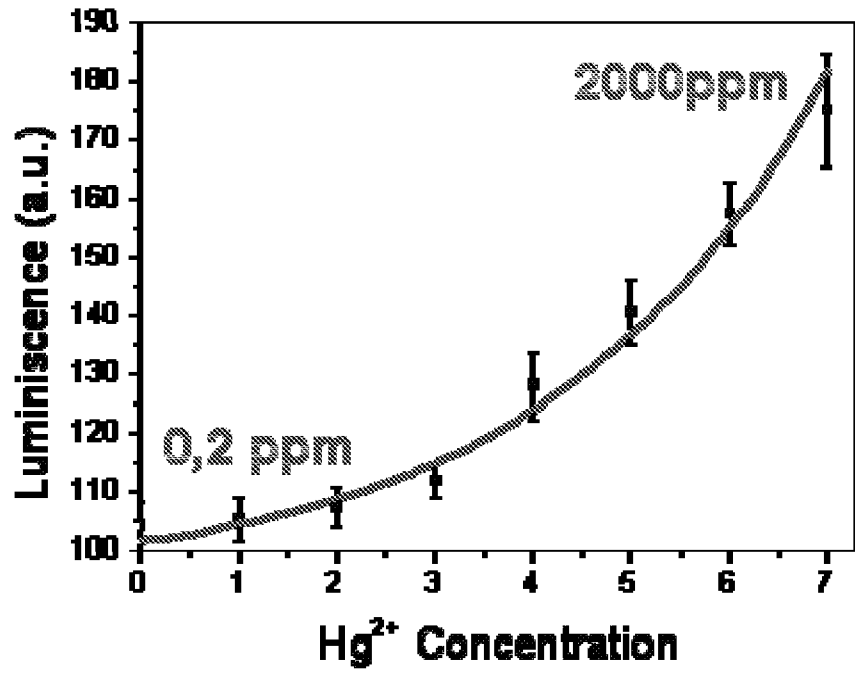


FIGURA 4

4/5

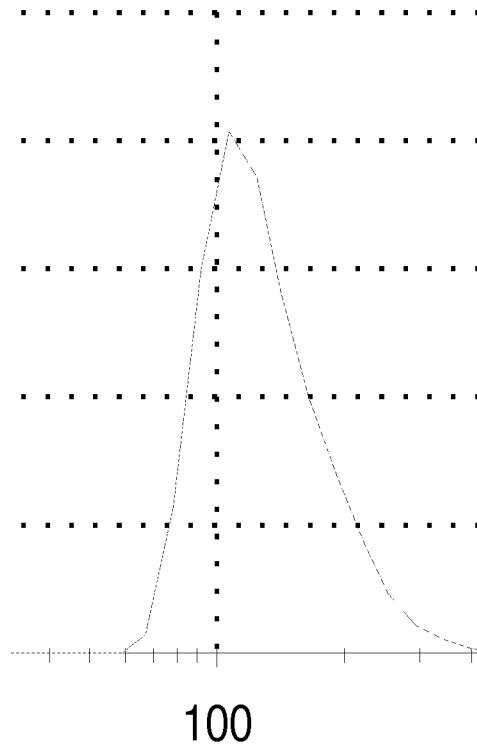


FIGURA 5

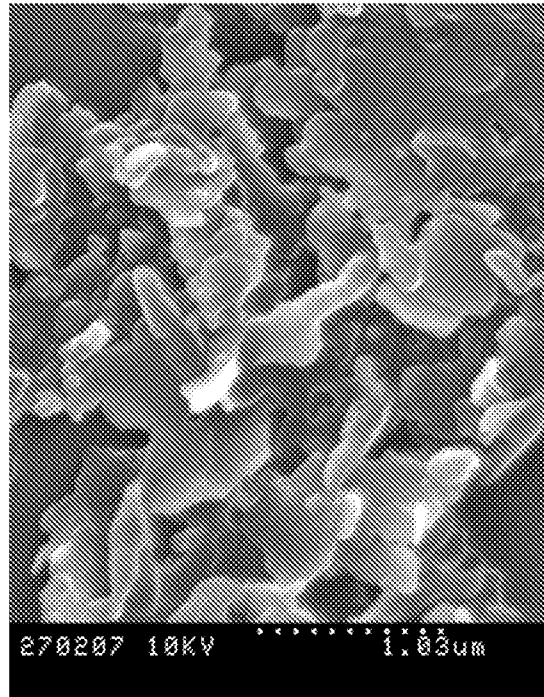


FIGURA 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2007/070206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J, G01N, B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, BIOSIS, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TAKAHASHI, Y. et al. "Test Strips for Heavy-Metal Ions Fabricated from Nanosized Dye Compounds". <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , January 2006, Volume 45, Issue 6, pages 913-916. See Experimental Section.	1-16
A	PÁEZ-HERNÁNDEZ, M.E. et al. "Mercury Ions Removal from Aqueous Solution Using an Activated Composite Membrane" <i>Environmental Science & Technology</i> , 2005, Volume 39, Issue 19, pages 7667-7670. See Introduction and Experimental Section.	1-16
A	FLAMINI, A. & PANUSA, A. "Development of optochemical sensors for Hg(II), based on immobilized 2-(5-amino-3,4-dicyano-2H-pyrrol-2-ylidene)-1,1,2-tricyanoethanide". <i>Sensors and Actuators B: Chemical</i> , Volume 42, pages 39-46. See Abstract.	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2008 (20.03.2008)

Date of mailing of the international search report

(08/04/2008)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

G. Esteban García

Telephone No. +34 91 349 54 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2007/070206

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ES 2128576 T3 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 16.05.1999, page 2, line 54-page 3, line 52; page 5, line 34-51.	1-12
A	WO 2004/064993 A2 (YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT COMPANY) 05.08.2004, pages 3 and 4.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2007/070206

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2128576 T3	16.05.1999	WO 9503878 A CA 2166799 A AU 7477894 A EP 0711199 A,B JP 9503155 T AU 679257 B DE 69417238 D,T DK 711199 T US 2002092809 A	09.02.1995 09.02.1995 28.02.1995 15.05.1996 31.03.1997 26.06.1997 22.04.1999 05.06.2000 18.07.2002
WO 2004/064993 A2	05.08.2004	EP 1594630 A US 2006032329 A	16.11.2005 16.02.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2007/070206

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/32 (2006.01)

G01N 21/79 (2006.01)

B01D 24/04 (2006.01)

C09B 26/02 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES 2007/070206

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
B01J, G01N, B01D, C09B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

CIBEPAT, EPODOC, WPI, BIOSIS, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	TAKAHASHI, Y. et al. "Test Strips for Heavy-Metal Ions Fabricated from Nanosized Dye Compounds". <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , Enero 2006, Volumen 45, Número 6, páginas 913-916. Ver Sección Experimental.	1-16
A	PÁEZ-HERNÁNDEZ, M.E. et al. "Mercury Ions Removal from Aqueous Solution Using an Activated Composite Membrane" <i>Environmental Science & Technology</i> , 2005, Volumen 39, Número 19, páginas 7667-7670. Ver Introducción y Sección Experimental.	1-16
A	FLAMINI, A. & PANUSA, A. "Development of optochemical sensors for Hg(II), based on immobilized 2-(5-amino-3,4-dicyano-2H-pyrrol-2-ylidene)-1,1,2-tricyanoethanide". <i>Sensors and Actuators B: Chemical</i> , Volumen 42, páginas 39-46. Ver resumen.	1-16

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

20 Marzo 2008 (20.03.2008)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

08 de Abril de 2008 (08/04/2008)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

Funcionario autorizado

G. Esteban García

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Nº de teléfono +34 91 349 54 25

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES 2007/070206

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	ES 2128576 T3 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 16.05.1999, página 2, línea 54-página 3, línea 52; página 5, líneas 34-51.	1-12
A	WO 2004/064993 A2 (YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT COMPANY) 05.08.2004, páginas 3 y 4.	1-12

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES 2007/070206

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES 2128576 T3	16.05.1999	WO 9503878 A	09.02.1995
		CA 2166799 A	09.02.1995
		AU 7477894 A	28.02.1995
		EP 0711199 A,B	15.05.1996
		JP 9503155 T	31.03.1997
		AU 679257 B	26.06.1997
		DE 69417238 D,T	22.04.1999
		DK 711199 T	05.06.2000
		US 2002092809 A	18.07.2002
		WO 2004/064993 A2	05.08.2004
		US 2006032329 A	16.02.2006

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 20/32 (2006.01)

G01N 21/79 (2006.01)

B01D 24/04 (2006.01)

C09B 26/02 (2006.01)