

(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
04 de julio de 2019 (04.07.2019)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2019/126884 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

B22F 9/20 (2006.01) C09D 11/52 (2014.01)
C09D 11/00 (2014.01) B82Y 30/00 (2011.01)
C09D 11/02 (2014.01) B82Y 40/00 (2011.01)

NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/CL2018/000042

(22) Fecha de presentación internacional:
20 de diciembre de 2018 (20.12.2018)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
3489-2017 29 de diciembre de 2017 (29.12.2017) CL

(71) Solicitante: UNIVERSIDAD DE CHILE [CL/CL]; Dia-
gonal Paraguay 265, Piso 14, Santiago 8330015 (CL).

(72) Inventores: LOZANO ZARTO, Harold Iván; Diagonal
Paraguay 265, Piso 14, Santiago 8330015 (CL). GONZA-
LEZ MORAGA, Guillermo Antonio; Diagonal Paraguay
265, Piso 14, Santiago 8330015 (CL). BENAVENTE ES-
PINOSA, Eglantina Javiera; Diagonal Paraguay 265, Piso
14, Santiago 8330015 (CL). MENDIZABAL, Fernando;
Diagonal Paraguay 265, Piso 14, Santiago 8330015 (CL).

(74) Mandatario: COOPER SPA.; Alcántara 200, oficina 402,
Las Condes 7550150, Santiago (CL).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG,
AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible): ARIPO
(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL,
ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: SEQUENTIAL METHOD FOR CONSTRUCTING NANOPARTICLES OF METALLIC COPPER AND THE SUBSEQUENT DECORATION OR COATING THEREOF WITH SMALLER NANOPARTICLES OF SECONDARY METAL

(54) Título: MÉTODO SECUENCIAL PARA LA CONSTRUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE METÁLICO Y SU POSTERIOR DECORACIÓN O REVESTIMIENTO CON NANOPARTÍCULAS MAS PEQUEÑAS DEL METAL SECUNDARIO

(57) Abstract: The invention relates to a process for obtaining nanoparticles (NPs) of copper, specifically with a size between 10 nm and 50 nm. Specifically, a method is described for constructing NPs of metallic copper and subsequently decorating or coating with smaller NPs of secondary metal. Existing technologies for silicon-based solar cells use silver but never copper because the penetration of same into the substrate severely reduces the efficiency of the device. For electrical interconnections in microprocessors, other metals, mainly aluminium, are used, despite being less electrically conductive. Given the relatively high cost of silver, replacing silver with copper is economically interesting, especially if this also allows inkjet print technologies to be used.

(57) Resumen: El invento se refiere a un proceso de obtención de nanopartículas (NPs) de cobre, específicamente con un tamaño entre los 10nm a los 50nm. Específicamente, se describe un método para la construcción de NPs de cobre metálico y su posterior decoración o revestimiento con nanopartículas más pequeñas del metal secundario. Las tecnologías existentes para celdas solares base silicio utilizan plata, pero nunca cobre debido a que su penetración en sustrato reduce severamente la eficiencia del dispositivo. Para las interconexiones eléctricas en micriprocesadores se usan otros metales, principalmente aluminio, a pesar de su menor conductividad eléctrica. Dado el relativamente alto costo de la plata, el reemplazo de plata de cobre es económicamente interesante, especialmente si ello, permite, además utilizar tecnologías de impresión por inyección de tinta.



WO 2019/126884 A1

MÉTODO SECUENCIAL PARA LA CONSTRUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE METÁLICO Y SU POSTERIOR DECORACIÓN O REVESTIMIENTO CON NANOPARTÍCULAS MAS PEQUEÑAS DEL METAL SECUNDARIO.

CAMPO DE APLICACIÓN

La presente invención se relaciona con un proceso de obtención de nanopartículas (NPs) de cobre, específicamente con un tamaño entre los 10 nm a los 200 nm.

Específicamente, se describe un método secuencial para la construcción de NPs de cobre metálico y su posterior decoración o revestimiento con nanopartículas más pequeñas del metal secundario.

ESTADO DEL ARTE PREVIO

La solicitud CL201503794, de fecha 30.12.2015, de Lozano y otros, titulada "Método de obtención de nanopartículas de cobre y uso de dichas partículas", describe nanopartículas de cobre y método de obtención de ellas que comprende las siguientes etapas: disolver en un recipiente al menos una sal, Oxido a hidróxido de cobre en agua destilada; disolver en un recipiente al menos un estabilizante en agua destilada; mezclar las dos soluciones y en un reactor; adicionar un acomplejante primario; adicionar un álcali; adicionar un antiespumante; adicionar al menos un reductor, detener la reacción enfriando a una temperatura de reacción de entre 0°C a 25°C manteniendo la agitación; adicionar al menos un antioxidante; adicionar al menos un acomplejante secundario; madurar y lavar la mezcla.

La solicitud US2012037041, de fecha 16.02.2012, de Nolte Ulrich y otros, titulada "Método para producir nanopartículas metálicas"; describe un método para producir nanopartículas metálicas, en el que los iones metálicos se reducen por medio de al menos un agente reductor en presencia de al menos un estabilizador polimérico y se convierten en nanopartículas metálicas. La invención se refiere además a nanopartículas metálicas obtenidas de esta manera y al uso de las mismas.

El uso de nanopartículas de cobre en la impresión de colectores y circuitos eléctricos en dispositivos fotovoltaicos y electrónicos sobre silicio mono- o policristalino es inconveniente debido a su difusión en el silicio. Las tecnologías existentes para celdas solares base silicio utilizan plata, pero nunca cobre debido a que su penetración en sustrato reduce severamente la eficiencia del dispositivo. Para las interconexiones eléctricas en microprocesadores se usan otros metales, principalmente aluminio, a pesar de su menor conductividad eléctrica. Dado el

relativamente alto costo de la plata, el reemplazo de plata por cobre es económicamente interesante, especialmente si ello, permite, además, utilizar tecnologías de impresión por inyección de tinta.

El estado de la técnica no propone un método de reducir la difusión de cobre en silicio mediante el uso de un metal secundario que origine nanopartículas bimetálicas químicamente estables capaces de bloquear el camino del cobre evitando o retardando su difusión, mediante un método secuencial.

RESUMEN DE LA INVENCION

Un objetivo de la invención es un método secuencial para la construcción de nanopartículas (NPs) de cobre metálico decoradas, con un revestimiento de nanopartículas más pequeñas del metal secundario, que comprende: Dispersar en un recipiente herméticamente cerrado y libre de oxígeno la cantidad de nanopartículas de cobre en el medio líquido de trabajo, agua, solvente orgánico, o mezcla de solventes, polar o apolar, necesaria para alcanzar una concentración en cobre en el rango 0,00001mg/mL - 1000 mg/mL, siendo lo óptimo 6 mg/mL; Disolver en un segundo recipiente al menos un agente estabilizante en un solvente apropiado hasta lograr una concentración molar de 0,5 a 20 M; Mezclar las dos soluciones preparadas en las etapas anteriores en un reactor en atmosfera libre de oxígeno, con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm por un tiempo de homogenización entre 1 min y 24 horas; Adicionar a la mezcla de reacción de la etapa anterior un acomplejante primario en una concentración molar 5 a 12 M con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm por un tiempo entre 1 min y 24 horas; Adicionar un regulador de pH a la mezcla de reacción de la etapa anterior hasta ajustar la mezcla a un pH que aumente la solvatación el metal secundario y éste se encuentre en solución; Adicionar antiespumante a la mezcla de reacción de la etapa anterior en una concentración no mayor de 1% del total de la mezcla y calentar la mezcla de reacción entre 10 y 120°C con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm por un tiempo de homogenización entre 1 min y 24 horas; Adicionar al menos una fuente de iones del metal secundario reductible en agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm a la mezcla de reacción de la etapa anterior que se encuentra en una concentración molar 0,5 a 3 M y mantener agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm de la mezcla de reacción por un tiempo entre 1 min y 24 horas; Establecer la temperatura de la mezcla de reacción entre -10°C a 120°C, dependiendo del metal, de los aditivos y del medio líquido de reacción; Adicionar en agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm al menos un reductor a la mezcla de reacción de la etapa anterior que se encuentra en una concentración molar entre 0,5 y 3 M y mantener

agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm de la mezcla de reacción por un tiempo entre 1 min y 24 horas; Detener la reacción de la etapa anterior enfriando a una temperatura entre 0°C-25°C manteniendo la agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm; Adicionar al menos un acomplejante secundario pre-disuelto en el medio líquido de reacción en una concentración molar entre 0,1 y 1,5 M a la mezcla de reacción de la etapa anterior; Adicionar al menos un antioxidante pre-disuelto en medio líquido de reacción con una concentración molar entre 0,5 y 3 M en la mezcla de reacción de la etapa anterior; Madurar la mezcla de la etapa L por un tiempo de 1 min a 15 días, a una temperatura de 10°C a 70°C con y/o sin agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm; y Lavar las nanopartículas por centrifugación y/o diálisis con al menos un solvente seleccionado de entre agua, preferiblemente desionizada, solventes monoproticos como metanol, etanol, isopropanol, acetona, solventes apolares de bajo punto de ebullición o una mezcla de estos, pero no limitándose a estos. Además, las Nanopartículas (NPs) de cobre metálico y su uso, para el revestimiento con nanopartículas más pequeñas del metal secundario, se obtienen con el método secuencial ya descrito.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 describe el método de la invención.

La figura 2 describe nanopartículas de cobre entre los 10 nm a los 200 nm recubierta con nanopartículas del metal secundario entre 0.5-20 nm.

Las figuras 3 a 5 describen composición de las nanopartículas mediante mapas de distribución atómica de los elementos presentes en algunas zonas de las nanopartículas decoradas.

Las figuras 6 a 8 describen suspensiones estables a la oxidación prematura, así como a la aglomeración, adecuadas para procesos de impresión, de acuerdo con el método de la invención.

Las figuras 9 y 10 describen la resistividad superficial de las nanopartículas obtenidas con el método de la invención.

La figura 11 describe el grado de difusión del cobre desde las nanopartículas compuestas obtenidas con el método de la invención.

La figura 12 describe el mejor comportamiento de uno de los metales secundarios seleccionados, mediante el método de la invención.

DESCRIPCIÓN DE UNA REALIZACIÓN PREFERIDA

Se propone un método de reducir la difusión de cobre en silicio mediante el uso de un metal secundario que origine nanopartículas decoradas químicamente estables capaces de bloquear el camino del cobre evitando o retardando su difusión.

El método se basa en la fabricación de nanopartículas de cobre decoradas con un metal de un grupo de metales específico que al ser aplicados sobre silicio y gracias a la sinterización de las CuNps, se crea in-situ una barrera difusional.

En las celdas solares se usa plata para los colectores y, en el caso de microprocesadores, se prefiere usar aluminio para los interconectores. Para lo cual se requiere crear una barrera difusional ($\approx 10\text{nm}$) de otro material. Esta puede ser barrera de sacrificio o barrera de relleno, depositada o autoformada. Los materiales utilizados hasta el momento incluyen nitruros (TiNX , SiCN , SiNX , TaNX , W NX , HfNX), carburos (SiCO , SiC), elementos puros (Ta , Ru , Co , W , Ni) y aleaciones (RuW , TaSiN/Ti , CuMn , CuTi , CuZr , CuAl). Por lo general se usan técnicas físicas de depósito para crear la barrera difusional (PVD, CVD, PECVD, LPCVD, HFCVD, ALD, PEALD y pulverización catódica).

El método secuencial es la construcción de nanopartículas de cobre metálico y su posterior decoración o revestimiento con nanopartículas más pequeñas del metal secundario.

En general, en el método se involucran varias etapas: (0) Síntesis o adquisición de CuNPs; (1) Dispersión de las CuNPs en un medio líquido de reacción, (2) Disolución y mezcla de la fuente de iones del metal secundario; (3) Disolución y mezcla del estabilizante. (3) La adición de agente acomplejante de los iones metálicos; (3) Ajuste de las condiciones de síntesis (e.g. pH tiempo y temperatura de reacción); (4) Reducción de metal secundario; (5) Crecimiento y maduración de las nanopartículas decoradas (6) la Protección de las nanopartículas metálicas ante la oxidación prematura y (7) Limpieza del producto mediante métodos convencionales (centrifugación, diálisis, etc.). El esquema general del método se ilustra en la figura 1.

Descripción detallada del Método Secuencial:

Etapa A: Dispersar en un recipiente herméticamente cerrado y libre de oxígeno la cantidad de nanopartículas de cobre en el medio líquido de trabajo, agua, solvente orgánico, o mezcla de solventes, polar o apolar, necesaria para alcanzar una

concentración en cobre en el rango 0,00001mg/mL - 1000 mg/mL, siendo lo óptimo 6 mg/mL.

Etapa B: Disolver en un segundo recipiente al menos un agente estabilizante en un solvente apropiado hasta lograr una concentración molar de 0,5 a 20 M, donde el estabilizante que debe ser soluble y/o dispersable en el medio líquido de trabajo, puede ser seleccionado entre moléculas anfifílicas, surfactantes o polímeros. Moléculas anfifílicas que contengan grupos carboxil, carbonil, amino, amido, amonio, tiol, hidroxil, cetónico, ester, éter, nitro, sulfonil, fosfatos, boratos, haluros o mezcla de ellos, con grupos apolares como alifáticos, aromáticos o mezcla de ellos. Polímeros como poli(vinilpirrolidona) (PVP), polivinil alcohol, policarbonatos, polifenoles, polietilenglicol y polioles como etilenglicol, dietilenglicol, tri-etilenglicol, propilenglicoles, alquildioles como butanodiol, dipropilenglicol y polietilenglicoles, quitosano y sus derivados, poliácidos y derivados de estos, mercaptoalcanoatos, y ácidos oxibenzoicos; aquí, los poliácidos incluyendo uno cualquiera o más de los seleccionados de un grupo de ácido poli(acrílico), ácido poli(maleico), poli(metil metacrilato), poli(ácido acrílico-co-ácido metacrílico), poli(ácido maleico-co-ácido acrílico), y poli(acrilamida-co-ácido coacrílico); acetatos de celulosa, polivinilacetatos, polisulfona, polifenilsulfonas, polietersulfonas, policetonas, polietercetonas, poliésteres, poliacetatos, polímeros y copolímeros de dos o más de estos; y los derivados incluyendo entre otros uno cualquiera o más de los seleccionados de un grupo de sales de amonio, sodio o potasio de los poliácidos, polímeros inorgánicos tipo fosfocenos y donde una molécula modificante es seleccionada del grupo de moléculas alifáticas y/o aromáticas, con 2 o más átomos de carbono, que puede incluir átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo o varios de ellos, con uno o más grupos funcionales, que además pueden ser complejos organometálicos, clústeres o mezcla de átomos, grupos funcionales homo- y heteronucleares, y moléculas con propiedades químicas y físicas definidas, sin limitarse a estos.

Etapa C: Mezclar las dos soluciones preparadas en las etapas A y B en un reactor en atmósfera libre de oxígeno, con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm por un tiempo de homogenización entre 1 min y 24 horas.

Etapa D: Adicionar a la mezcla de reacción de la etapa C un acomplejante primario en una concentración molar 5 a 12 M con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm por un tiempo entre 1 min y 24 horas, donde el acomplejante primario es seleccionado entre moléculas quelantes mono-, bi- y/o tridentados; con dadores, aceptores o ambos; inorgánicos como amoníaco (NH₃) e hidróxido de amonio, orgánicos, o anfóteros; como aquellos con grupos carboxílicos, tioles, hidroxilo,

cetónicos, nitro, sinfónicos, y/o haluros como ácidos carboxílicos; aminas primarias y secundarias: isopropilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dipentilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, además, terbutilamina, anilina, o cualquier bases de Schiff, pero no limitándose a estos.

Etapa E: Adicionar un regulador de pH a la mezcla de reacción de la etapa C, hasta ajustar la mezcla a un pH que aumente la solvatación del metal secundario y éste se encuentre en solución; donde el regulador puede ser álcalis, ácidos o soluciones tampón o buffer de pH, débiles o fuertes, o mezclas de ellos. En caso de álcalis se selecciona entre hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), hidróxido de bario (Ba(OH)₂), hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) incluyendo bases de Arrhenius. En caso de ácidos pueden ser monopróticos o dipróticos, orgánicos o inorgánicos, pero no limitándose a estos.

Etapa F: Adicionar antiespumante a la mezcla de reacción de la etapa D en una concentración no mayor de 1% del total de la mezcla y calentar la mezcla de reacción entre 10 y 120°C con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm por un tiempo de homogenización entre 1 min y 24 horas; donde el antiespumante se selecciona de alcoholes de alto peso molar como hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-undecanol, 1-dodecanol, 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-heptadecanol, 1-octadecanol y cualquiera de estos con ramificaciones en su cadena principal. Además, se seleccionan de alcoholes aromáticos, y cualquier antiespumante para sistemas de base acuosa como antiespumantes a base de polisiloxanos, a base de aceite mineral, a base de aceite vegetal, y a base de polímeros, pero no limitándose a estos.

Etapa G: Adicionar al menos una fuente de iones del metal secundario reductible en agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm a la mezcla de reacción de la etapa E que se encuentra en una concentración molar 0,5 a 3 M y mantener agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm de la mezcla de reacción por un tiempo entre 1 min y 24 horas; donde el metal secundario se selecciona de al menos un elemento metálico de los grupos del III A al V A y del I B al VIII B de la tabla periódica de elementos. El metal secundario puede ser seleccionado del grupo: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Hg, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Ta, Os, Sn, Sb, Ge, Ga, Se, Te, Cd, Si, Bi, In, Al, Re y/o Mo y mezclas, aleaciones y co-cristales de al menos uno de estos elementos. La fuente de

iones del metal secundario se selecciona de las sales de metales, óxidos de metales, hidrácidos, hidróxidos, o sales binarias y especies Organometálicos, compuestos iónicos o covalentes, compuestos de coordinación, compósitos híbridos y/o electrodos metálicos. Es posible el uso de todas las fuentes de iones metálicos que son compatibles en el contexto de este proceso y particularmente que sean solubles o dispersable en el medio líquido de reacción.

Etapa H: Establecer la temperatura de la mezcla de reacción de la etapa E entre -10°C a 120°C , dependiendo del metal, de los aditivos y del medio líquido de reacción.

Etapa I: Adicionar en agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm al menos un reductor a la mezcla de reacción de la etapa H que se encuentra en una concentración molar entre 0,5 y 3 M y mantener agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm de la mezcla de reacción por un tiempo entre 1 min y 24 horas; donde el reductor se selecciona de entre monohidrato de hidracina y derivados, hidroxilamina y sus derivados, alcoholes monohídricos como metanol, etanol, aldehído como formaldehído, formiato de amonio, acetaldehído y propanoaldehído o sales de estos, hipofosfitos, sulfitos, tetrahidroboratos, tetraaluminohidruro de litio (LiAlH_4), borohidruro de sodio, polihidroxibenceno como hidroquinona y sus derivados, fenilendiaminas y sus derivados, aminofenoles y sus derivados, ácidos carboxílicos y sus derivados como ácido ascórbico, ácido cítrico, pero no limitándose a estos.

Etapa J: Detener la reacción de la etapa I enfriando a una temperatura entre 0°C - 25°C manteniendo la agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm.

Etapa K: Adicionar al menos un acomplejante secundario pre-disuelto en el medio líquido de reacción en una concentración molar entre 0,1 y 1,5 M a la mezcla de reacción de la etapa I, donde el acomplejante secundario es seleccionado entre moléculas quelantes mono-, bi- y/o tridentados; con dadores, aceptores o ambos; inorgánicos, orgánicos, o anfóteros; como aquellos con grupos carboxílicos, aminos, tioles, hidroxilo, cetónicos, nitro, sulfónicos, y/o haluros como ácidos carboxílicos y sus derivados, ácidos dicarboxílicos, ácidos carboxílicos insaturados, amoniaco (NH_3), hidróxido de amonio, aminas primarias y secundarias. De los ácidos carboxílicos y sus derivados se selecciona del grupo ácido ascórbico, ácido cítrico, ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, como ácido benzoico, ácido fenilacético, pero no limitándose a estos. Además de los siguientes ácidos dicarboxílicos: ácido etanodioico, ácido propanodioico, ácido butanodioico, ácido pentanodioico, ácido hexanodioico, ácido heptanodioico, ácido octanodioico, ácido nonanodioico, ácido decanodioico, ácido butenodioico, ácido ftálico, ácido 2,4-difenilciclobutan-1,3- dicarboxílico, ácido 3,4-

difenilciclobutan-1,2-dicarboxílico, pero no limitándose a estos. Así también el acomplejante secundario se puede seleccionar de ácidos carboxílicos insaturados: acrílico, crotonico, isocrotonico, sórbico, palmitoleico, sapiénico, oleico, eláidico, vaccénico, linoleico, linoeláidico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido cinámico, sin limitar a estos. Asimismo, las aminas primarias y secundarias se seleccionan de: isopropilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, pero no limitándose a estos.

Etapa L: Adicionar al menos un antioxidante pre-disuelto en medio líquido de reacción con una concentración molar entre 0,5 y 3 M en la mezcla de reacción de la etapa J; donde el antioxidante sea seleccionado entre ácidos carboxílicos y sus derivados como ácido ascórbico, ácido cítrico, monohidrato de hidracina y derivados, hidroxilamina y sus derivados, alcoholes monohídricos como metanol, etanol, aldehídos como formaldehído, formato de amonio, acetaldehído y propanoaldehído o sales de estos, hipofosfitos y agentes antioxidantes similares.

Etapa M: Madurar la mezcla de la etapa L por un tiempo de 1 min a 15 días, a una temperatura entre 10°C y 70°C con o sin agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm.

Etapa N: Lavar las nanopartículas por centrifugación y/o diálisis con al menos un solvente seleccionado de entre agua, preferiblemente desionizada, solventes monopróticos como metanol, etanol, isopropanol, acetona, solventes apolares de bajo punto de ebullición o una mezcla de estos, pero no limitándose a estos.

Con este proceso se obtienen nanopartículas de cobre decoradas de tamaño entre 0,1 nm y 200 nm recubiertas con nanopartículas de igual o menor tamaño del metal secundario entre 0,1-y 100 nm, como se muestra en la figura 2.

El tamaño de las nanopartículas puede ser regulado al variar la relación molar entre la fuente de cobre, el polímero, la temperatura de reacción, el pH de la solución, el medio líquido de reacción y la concentración y cantidad del metal secundario.

Con las nanopartículas obtenidas por el método descrito, se preparan tintas, en una matriz a base de etilenglicol y agua con otros estabilizantes y compatibilizantes con contenidos de nanopartículas de hasta un 50% p/p en base a la matriz.

Como fuente de nanopartículas de cobre se pueden emplear aquellas nanopartículas en forma de dispersiones en agua o en solventes polares de concentración conocida o en forma de polvo seco.

Como estabilizantes se pueden usar moléculas anfífilas (surfactantes) o polímeros como el PVP o el quitosano.

Como fuente del metal secundario se selecciona de al menos un elemento metálico de los grupos del III A al V A y del I B al VIII B de la tabla periódica de elementos. El metal secundario puede ser seleccionado del grupo: de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Hg, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Ta, Os, Sn, Sb, Ge, Ga, Se, Te, Cd, Si, Bi, In, Al, Re y/o Mo y mezclas, aleaciones y co-cristales de al menos uno de estos elementos. La fuente de iones del metal secundario se selecciona de las sales de metales, óxidos de metales, hidrácidos, hidróxidos, o sales binarias y especies organometálicas, compuestos iónicos o covalentes, compuestos de coordinación, compósitos híbridos y/o electrodos metálicos, entre otros.

Como reductores se pueden utilizar hidruros de metales alcalinos, hidracina, ácido ascórbico, etc.

Como agentes acomplejante se puede usar el ácido ascórbico, el citrato de sodio y moléculas pequeñas dadoras.

Como agentes antioxidantes, usamos el ácido ascórbico, el citrato de sodio y moléculas pequeñas dadoras.

Como ejemplo específico de este método, se describe a continuación una síntesis para NPs de 10-30nm.

En un recipiente cerrado herméticamente y con en atmósfera de argón se dispersan 0,3000 g de nanopartículas de cobre en agua. Separadamente se disuelve 2,7750 g de PVP (140 kD) con 20 mL de agua destilada. Se mezclan ambos líquidos con agitación magnética bajo agitación continua (1000 rpm) por 30 min. Luego se adicionan 25 mL de una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M. Se adiciona 0,5 mL de 1-octanol a la mezcla y se deja homogenizar durante 30 minutos con agitación magnética (1000 rpm). Tras ello se inyectan 0,5675 g de NaBH_4 disueltos en 10 mL de agua. La solución adquiere un color negruzco que vira lentamente a negro rojizo hasta alcanzar un color rojo burdeos oscuro con liberación controlada de espuma en la superficie. La mezcla se madura por 30 minutos. La reacción detiene con mediante la adición de 0,8806 g de ácido ascórbico pre-disuelto en 5 mL de agua destilada y 1,4705 g de citrato de sodio pre-disuelto en 5 mL de agua destilada. Se mantiene la agitación magnética por 1 hora a temperatura ambiente. Las nanopartículas se pueden separan y lavar por centrifugación con una solución acuosa de ácido ascórbico al 1%.

Distribución de componentes en las nanopartículas compuestas.

La distribución metálica de las nanopartículas decoradas depende principalmente del método de síntesis, pero también de la naturaleza del metal. En general el método secuencial origina recubrimiento de las nanopartículas de cobre por aquellas del metal secundario, como se muestra en las figuras 3 a 5.

Tintas de nanopartículas decoradas.

La regulación de las condiciones de síntesis de las nanopartículas decoradas, particularmente del tiempo de maduración, permite obtener suspensiones estables a la oxidación prematura, así como a la aglomeración, con concentraciones de metal (entre 5 y 50%) adecuadas para procesos de impresión. Los productos de las preparaciones descritas separados por centrifugación y re-dispersos en agua o solventes adecuados tienen tamaños en el rango 10-70 nm y carga superficial óptimos para impresión por inyección u otro tipo de deposición, como se muestra en las figuras 6 a 8.

Conductividad eléctrica de nanopartículas bimetálicas

Para los estudios de conductividad eléctrica se utilizan depósitos *dip coating* sobre vidrio de las tintas a base de las nanopartículas decoradas y, también de NPs de cobre puro como referencia. Las muestras son sinterizadas durante una hora a diferentes temperaturas, en el rango 100°C- 800 °C en horno horizontal con flujo de argón. La conductividad eléctrica se mide por el método de 4 puntas, evaluando la resistividad superficial (Ω/sq), como se muestra en las figuras 9 y 10.

Penetración de cobre en silicio

Para evaluar el grado de difusión del cobre en silicio se preparan tintas de nanopartículas decoradas (30-40% m/m). El sustrato, silicio, se limpia por el método RCA, eliminado además la capa de SiO_2 . La aplicación de la tinta sobre el sustrato limpio se realiza formando una capa delgada de la suspensión mediante la técnica *spin coating*, i.e. dispersión por rotación a alta velocidad (2000 rpm). El proceso se repite sucesivas veces hasta lograr capas homogéneas y reproducibles. Para las medidas de conductividad se utiliza vidrio en lugar de silicio.

La determinación del grado de difusión del cobre desde las nanopartículas decoradas, se realiza mediante la determinación directa del perfil de la concentración de cobre en el silicio. Se utilizan técnicas analíticas del más alto grado de sensibilidad disponible; esto es, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y microanálisis por rayos-X (EDS).

Los análisis XPS, que se enseñan en la figura 11, muestran que bajo condiciones de estrés térmico (800 °C) el cobre difunde en el silicio, independientemente del metal secundarios (M1-M3) utilizado, difunde hacia el silicio, aunque si en diferentes proporciones. Sin embargo, esa temperatura sobrepasa con creces aquellas usualmente utilizadas en aplicaciones, por ejemplo, las empleadas en el campo de las celdas solares (máximo 300°C). De hecho, experimentos realizados con una rampa de calentamiento más baja evidencian el mejor comportamiento de uno de los metales secundarios seleccionados, como se enseña en la figura 12. Este método muestra además que existe un proceso de segregación previo del metal secundario que lleva a la formación de una barrera que disminuye la difusión de cobre en silicio.

REIVINDICACIONES

1.- Un método secuencial para la construcción de nanopartículas (NPs) de cobre metálico, para el revestimiento con nanopartículas más pequeñas del metal secundario, CARACTERIZADO porque comprende las siguientes etapas:

- A) Dispersar en un recipiente herméticamente cerrado y libre de oxígeno la cantidad de nanopartículas de cobre en el medio líquido de trabajo, agua, solvente orgánico, o mezcla de solventes, polar o apolar, necesaria para alcanzar una concentración en cobre en el rango 0,00001mg/mL - 1000 mg/mL, siendo lo óptimo 6 mg/mL;
- B) Disolver en un segundo recipiente al menos un agente estabilizante en un solvente apropiado hasta lograr una concentración molar de 0,5 a 20 M;
- C) Mezclar las dos soluciones preparadas en las etapas A y B en un reactor en atmosfera libre de oxígeno, con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm por un tiempo de homogenización entre 1 min y 24 horas;
- D) Adicionar a la mezcla de reacción de la etapa C un acomplejante primario en una concentración molar 5 a 12 M con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm por un tiempo entre 1 min y 24 horas;
- E) Adicionar un regulador de pH a la mezcla de reacción de la etapa C, hasta ajustar la mezcla a un pH que aumente la solvatación el metal secundario y éste se encuentre en solución;
- F) Adicionar antiespumante a la mezcla de reacción de la etapa D en una concentración no mayor de 1% del total de la mezcla y calentar la mezcla de reacción entre 10 y 120°C con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm por un tiempo de homogenización entre 1 min y 24 horas;
- G) Adicionar al menos una fuente de iones del metal secundario reductible en agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm a la mezcla de reacción de la etapa E que se encuentra en una concentración molar 0,5 a 3 M y mantener agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm de la mezcla de reacción por un tiempo entre 1 min y 24 horas;
- H) Establecer la temperatura de la mezcla de reacción entre -10°C a 120°C, dependiendo del metal, de los aditivos y del medio líquido de reacción;

- I) Adicionar en agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm al menos un reductor a la mezcla de reacción de la etapa H que se encuentra en una concentración molar entre 0,5 y 3 M y mantener agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm de la mezcla de reacción por un tiempo entre 1 min y 24 horas;
- J) Detener la reacción de la etapa I enfriando a una temperatura entre 0°C-25°C manteniendo la agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm;
- K) Adicionar al menos un acomplejante secundario pre-disuelto en el medio líquido de reacción en una concentración molar entre 0,1 y 1,5 M a la mezcla de reacción de la etapa I;
- L) Adicionar al menos un antioxidante pre-disuelto en medio líquido de reacción con una concentración molar entre 0,5 y 3 M en la mezcla de reacción de la etapa J;
- M) Madurar la mezcla de la etapa L por un tiempo de 1 min a 15 días, a una temperatura de 10°C a 70°C con y/o sin agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm; y
- N) Lavar las nanopartículas por centrifugación y/o diálisis con al menos un solvente seleccionado de entre agua, preferiblemente desionizada, solventes monopróticos como metanol, etanol, isopropanol, acetona, solventes apolares de bajo punto de ebullición o una mezcla de estos, pero no limitándose a estos.

2.- El método secuencial para la construcción de nanopartículas (NPs) de cobre metálico, según la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque en la etapa B) el estabilizante que debe ser soluble y/o dispersable en el medio líquido de trabajo, puede ser seleccionado entre moléculas anfífilas, surfactantes o polímeros; y las moléculas anfífilas que contengan grupos carboxil, carbonil, amino, amido, amonio, tiol, hidroxil, cetónico, ester, éter, nitro, sulfonil, fosfatos, boratos, haluros o mezcla de ellos, con grupos apolares como alifáticos, aromáticos o mezcla de ellos; los polímeros como poli(vinilpirrolidona) (PVP), polivinil alcohol, policarbonatos, polifenoles, polietilenglicol y polioles como etilenglicol, dietilenglicol, tri-etilenglicol, propilenglicoles, alquildioles como butanodiol, dipropilenglicol y polietilenglicoles, quitosano y sus derivados, poliácidos y derivados de estos, mercaptoalcanoatos, y ácidos oxibenzoicos; aquí, los poliácidos incluyendo

uno cualquiera o más de los seleccionados de un grupo de ácido poli(acrílico), ácido poli(maleico), poli(metil metacrilato), poli(ácido acrílico-co-ácido metacrílico), poli(ácido maleico-co-ácido acrílico), y poli(acrilamida-co-ácido coacrílico); acetatos de celulosa, polivinilacetatos, polisulfona, polifenilsulfonas, polietersulfonas, policetonas, polietercetonas, poliésteres, poliacetatos, polímeros y copolímeros de dos o más de estos; y los derivados incluyendo entre otros uno cualquiera o más de los seleccionados de un grupo de sales de amonio, sodio o potasio de los poliácidos, polímeros inorgánicos tipo fosfacenos y donde una molécula modificante es seleccionada del grupo de moléculas alifáticas y/o aromáticas, con 2 o más átomos de carbono, que puede incluir átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo o varios de ellos, con uno o más grupos funcionales, que además pueden ser complejos organometálicos, clústeres o mezcla de átomos, grupos funcionales homo- y heteronucleares, y moléculas con propiedades químicas y física definidas, sin limitarse a estos.

3.- El método secuencial para la construcción de nanopartículas (NPs) de cobre metálico, según las reivindicaciones anteriores, CARACTERIZADO porque en la etapa D) anterior el acomplejante primario y el acomplejante secundario es seleccionado entre moléculas quelantes mono-, bi- y/o tridentados; con dadores, aceptores o ambos; inorgánicos como amoníaco (NH_3) e hidróxido de amonio, orgánicos, o anfóteros; como aquellos con grupos carboxílicos, tioles, hidroxilo, cetónicos, nitro, sinfónicos, y/o haluros como ácidos carboxílicos; aminas primarias y secundarias: isopropilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dipentilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, además, terbutilamina, anilina, o cualquier bases de Schiff, sin limitarse a estos.

4.- El método secuencial para la construcción de nanopartículas (NPs) de cobre metálico, según las reivindicaciones anteriores, CARACTERIZADO porque en la etapa E) el regulador puede ser álcalis, ácidos o soluciones tampón o buffer de pH, débiles o fuertes, o mezclas de ellos; y en caso de álcalis se selecciona entre hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de litio

(LiOH), hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), hidróxido de bario ($Ba(OH)_2$), hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) incluyendo bases de Arrhenius; y en caso de ácidos pueden ser monopróticos o dipróticos, orgánicos o inorgánicos, sin limitarse a estos.

5.- El método secuencial para la construcción de nanopartículas (NPs) de cobre metálico, según las reivindicaciones anteriores, CARACTERIZADO porque en la etapa F) el antiespumante se selecciona de alcoholes de alto peso molar como hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-undecanol, 1-dodecanol, 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-heptadecanol, 1-octadecanol y cualquiera de estos con ramificaciones en su cadena principal. Además, se seleccionan de alcoholes aromáticos, y cualquier antiespumante para sistemas de base acuosa como antiespumantes a base de polisiloxanos, a base de aceite mineral, a base de aceite vegetal, y a base de polímeros, sin limitarse a estos.

6.- El método secuencial para la construcción de nanopartículas (NPs) de cobre metálico, según las reivindicaciones anteriores, CARACTERIZADO porque en la etapa G) el metal secundario se selecciona de al menos un elemento metálico de los grupos del III A al V A y del I B al VIII B de la tabla periódica de elementos. El metal secundario puede ser seleccionado del grupo: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Hg, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Ta, Os, Sn, Sb, Ge, Ga, Se, Te, Cd, Si, Bi, In, Al, Re y/o Mo y mezclas, aleaciones y co-cristales de al menos uno de estos elementos. La fuente de iones del metal secundario se selecciona de las sales de metales, óxidos de metales, hidrácidos, hidróxidos, o sales binarias y especies Organometálicos, compuestos iónicos o covalentes, compuestos de coordinación, compósitos híbridos y/o electrodos metálicos; en donde es posible el uso de todas las fuentes de iones metálicos que son compatibles en el contexto de este proceso y particularmente que sean solubles o dispersables el medio líquido de reacción.

7.- El método secuencial para la construcción de nanopartículas (NPs) de cobre metálico, según las reivindicaciones anteriores, CARACTERIZADO porque en la etapa I) el reductor se selecciona de entre monohidrato de hidracina y derivados, hidroxilamina y sus derivados, alcoholes monohídricos como metanol, etanol, aldehído como formaldehído, formiato de amonio,

acetaldehído y propanoaldehído o sales de estos, hipofosfitos, sulfitos, tetrahidroboratos, tetraaluminiohidruro de litio (LiAlH_4), borohidruro de sodio, polihidroxibenceno como hidroquinona y sus derivados, fenilendiaminas y sus derivados, aminofenoles y sus derivados, ácidos carboxílicos y sus derivados como ácido ascórbico, ácido cítrico, sin limitarse a estos.

8.- El método secuencial para la construcción de nanopartículas (NPs) de cobre metálico, según las reivindicaciones anteriores, CARACTERIZADO porque en la etapa I) el acomplejante secundario es seleccionado entre moléculas quelantes mono-, bi- y/o tridentados; con dadores, aceptores o ambos; inorgánicos, orgánicos, o anfóteros; como aquellos con grupos carboxílicos, aminos, tioles, hidroxilo, cetónicos, nitro, sulfónicos, y/o haluros como ácidos carboxílicos y sus derivados, ácidos dicarboxílicos, ácidos carboxílicos insaturados, amoniaco (NH_3), hidróxido de amonio, aminas primarias y secundarias; los ácidos carboxílicos y sus derivados se seleccionan del grupo ácido ascórbico, ácido cítrico, ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, como ácido benzoico, ácido fenilacético, pero no limitándose a estos; además de los siguientes ácidos dicarboxílicos: ácido etanodioico, ácido propanodioico, ácido butanodioico, ácido pentanodioico, ácido hexanodioico, ácido heptanodioico, ácido octanodioico, ácido nonanodioico, ácido decanodioico, ácido butenodioico, ácido ftálico, ácido 2,4-difenilciclobutan-1,3- dicarboxílico, ácido 3,4-difenilciclobutan-1,2-dicarboxílico, pero no limitándose a estos; también el acomplejante secundario se puede seleccionar de ácidos carboxílicos insaturados: acrílico, crotónico, isocrotónico, sórbico, palmitoleico, sapiénico, oleico, eláidico, vaccénico, linoleico, linoeláidico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido cinámico, y las aminas primarias y secundarias se seleccionan de: isopropilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, sin limitarse a estos.

9.- El método secuencial para la construcción de nanopartículas (NPs) de cobre metálico, según las reivindicaciones anteriores, CARACTERIZADO porque en la etapa L) el antioxidante se selecciona entre ácidos carboxílicos y sus derivados como ácido ascórbico, ácido cítrico, monohidrato de hidracina y derivados, hidroxilamina y sus derivados, alcoholes monohídricos como metanol, etanol, aldehídos como formaldehído, formato de amonio,

acetaldehído y propanoaldehído o sales de estos, hipofosfitos y agentes antioxidantes similares, sin limitarse a estos.

10.- Nanopartículas (NPs) de cobre metálico, para el revestimiento con nanopartículas más pequeñas del metal secundario, CARACTERIZADO porque se obtienen con el método secuencial de las reivindicaciones 1 a 9.

11.- Uso de nanopartículas (NPs) de cobre metálico, para el revestimiento con nanopartículas más pequeñas del metal secundario, CARACTERIZADO porque se obtienen con el método secuencial de las reivindicaciones 1 a 9.

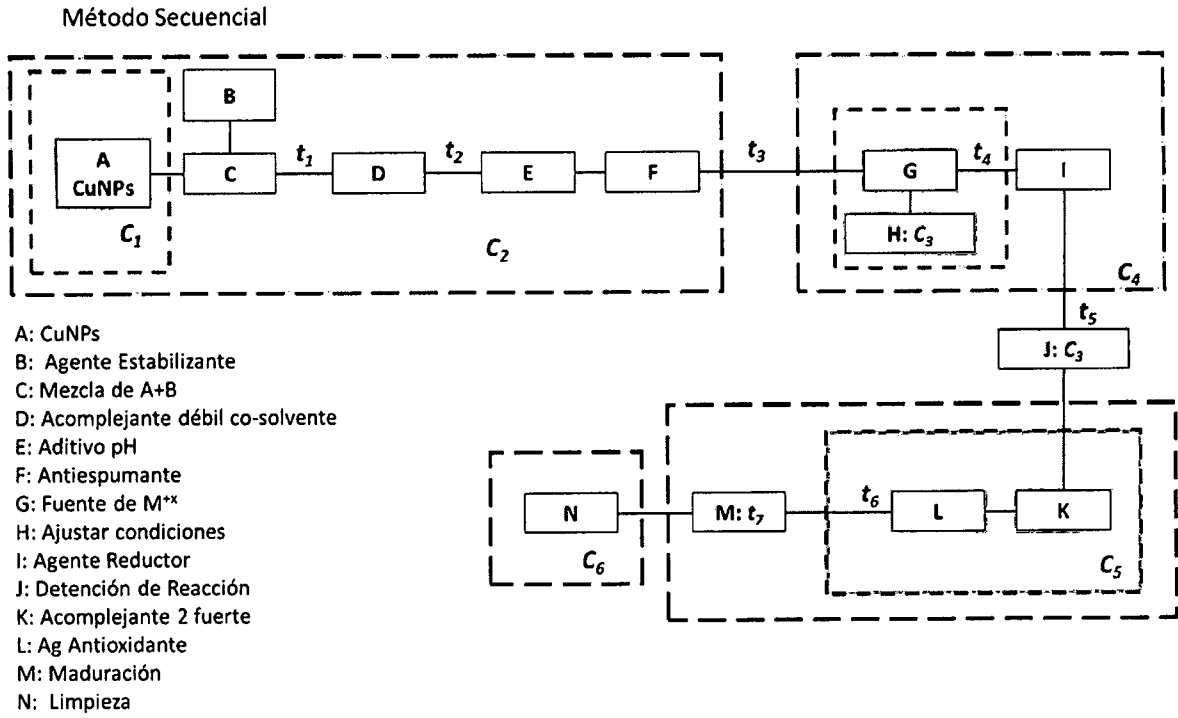


Figura 1

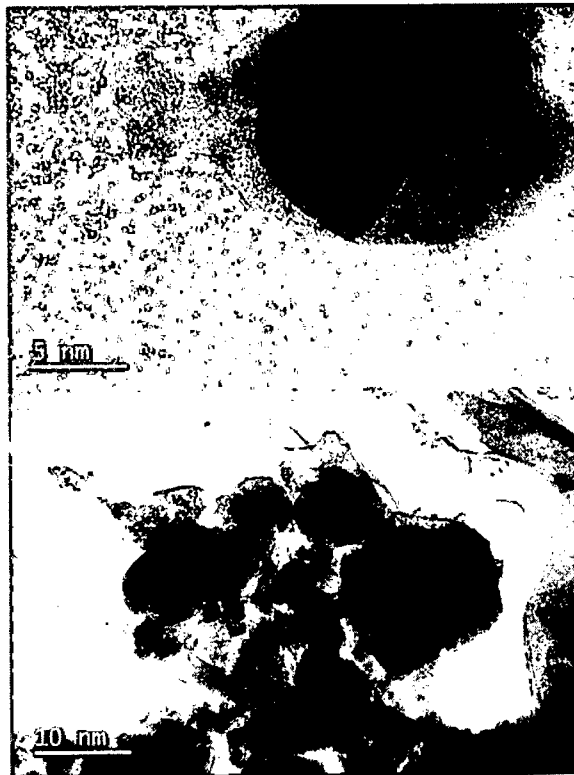




Figura 2

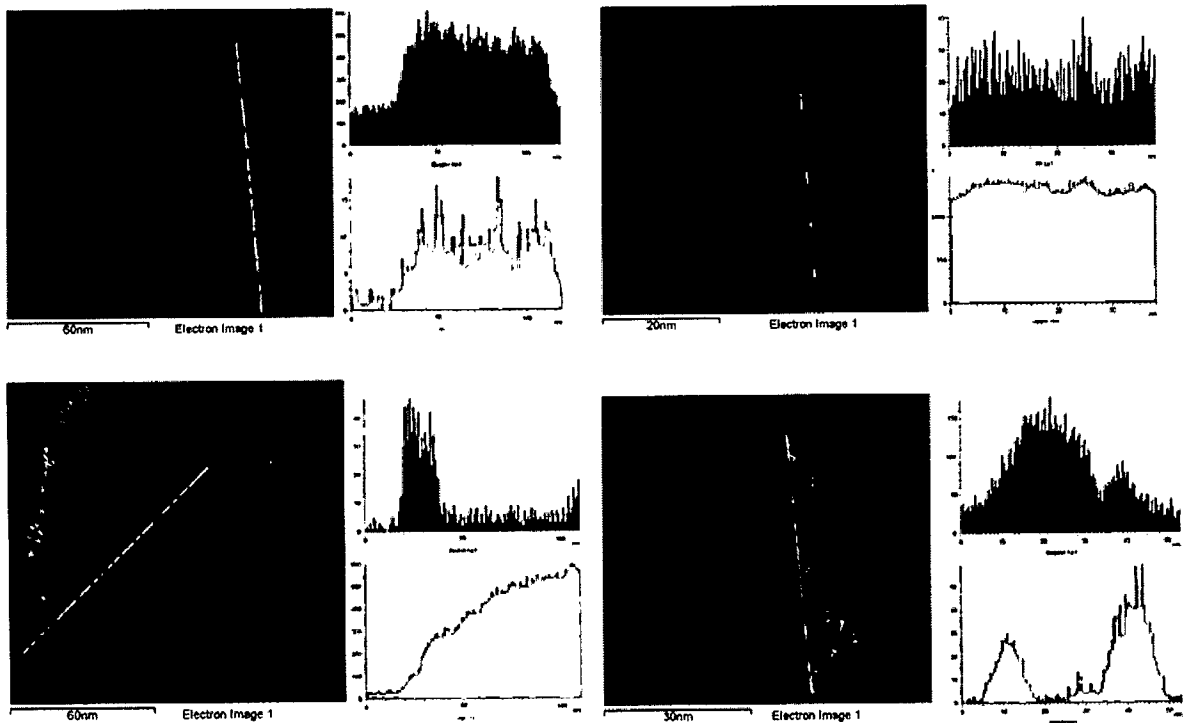


Figura 3

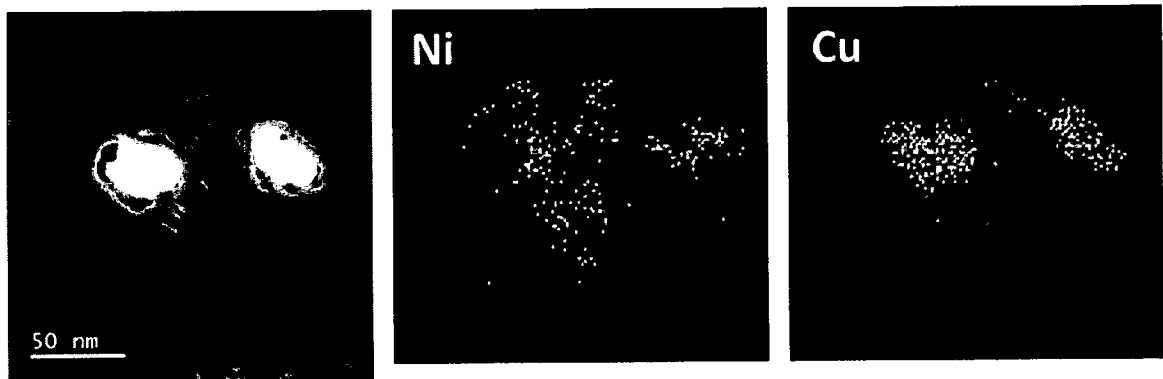
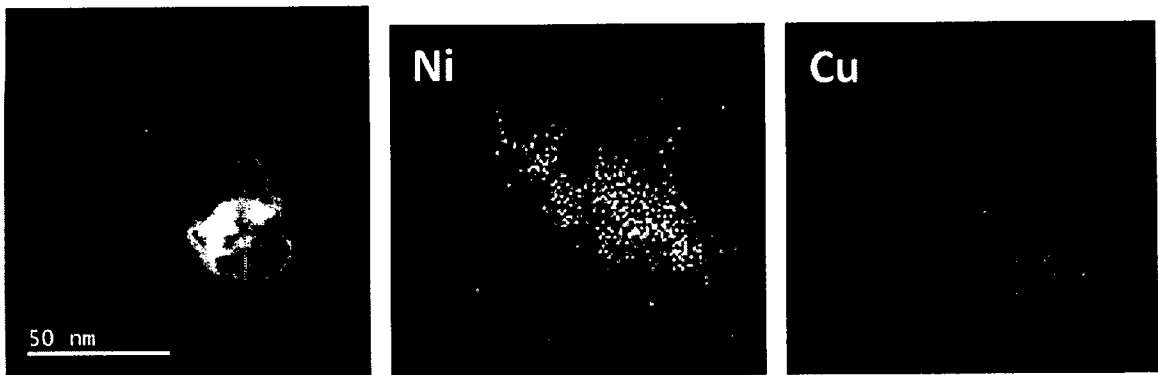


Figura 4

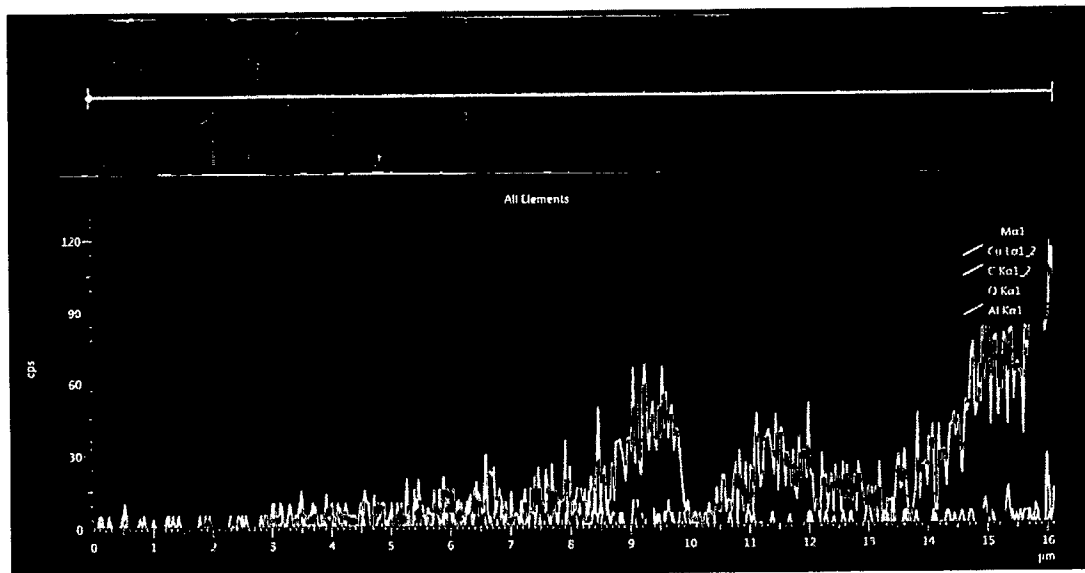


Figura 5

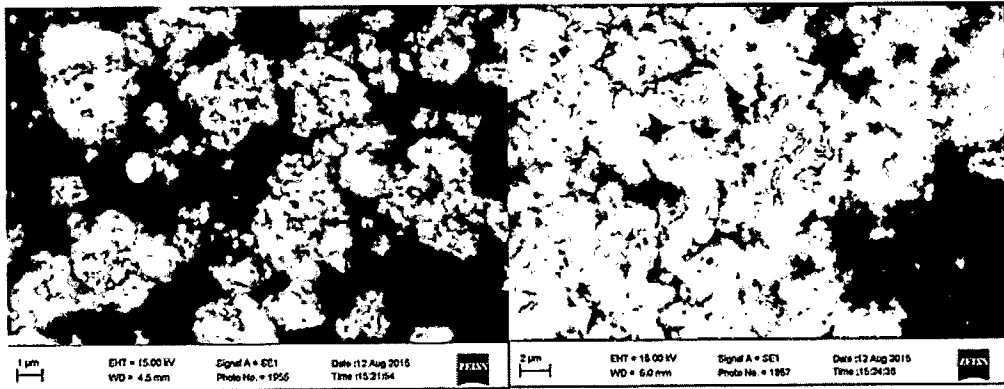


Figura 6

Results

	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
Zeta Potential (mV): 0,913	Peak 1: 0,913	100,0	3,11
Zeta Deviation (mV): 3,11	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (mS/cm): 0,0498	Peak 3: 0,00	0,0	0,00
Result quality : Good			

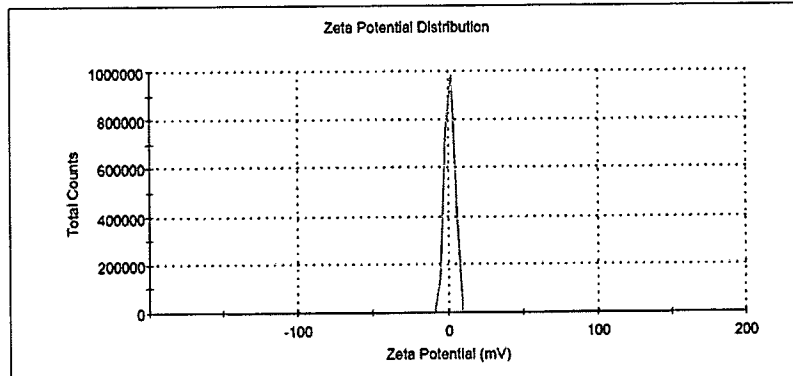


Figura 7

	Size (d.nm):	% Number:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 70.73	Peak 1: 47.83	0.1	16.61
Pdl: 0.319	Peak 2: 10.92	99.9	2.326
Intercept: 0.849	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Good

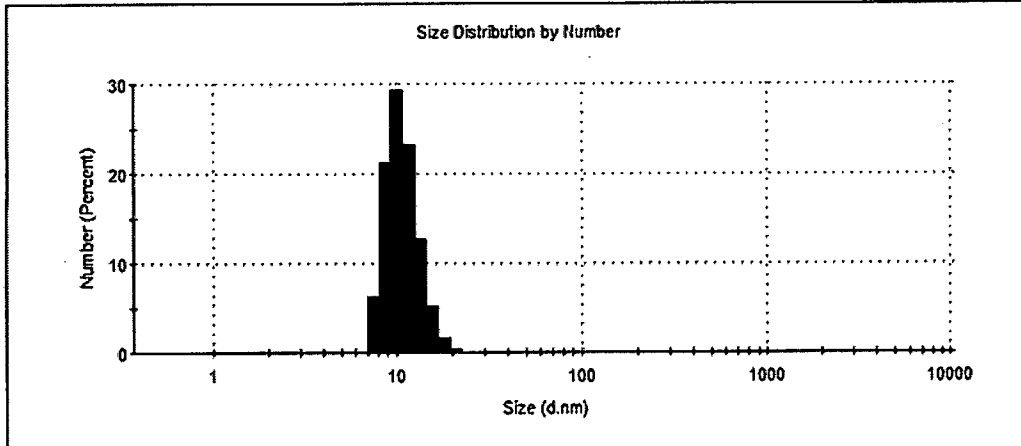


Figura 8

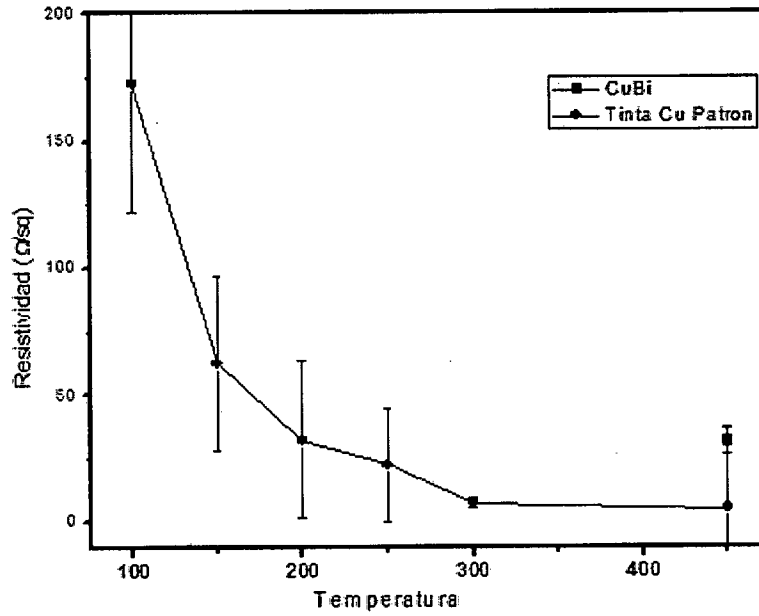


Figura 9

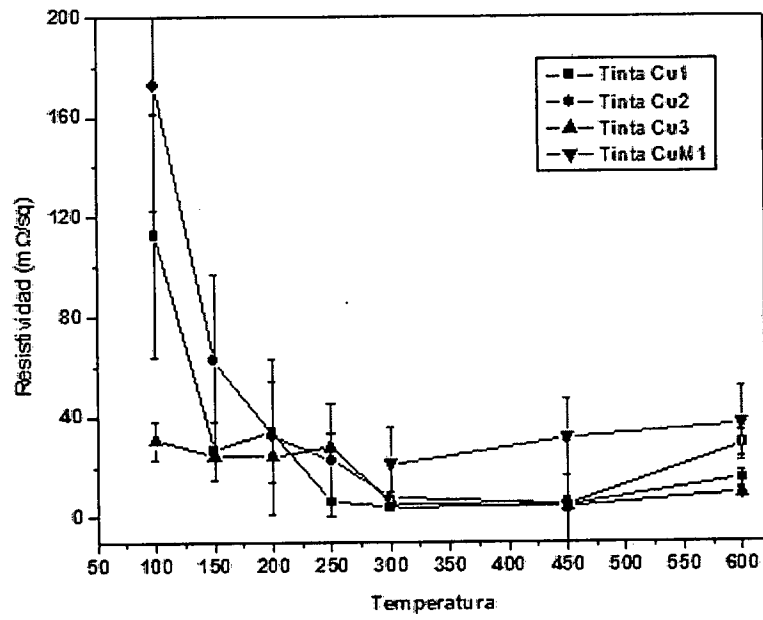


Figura 10

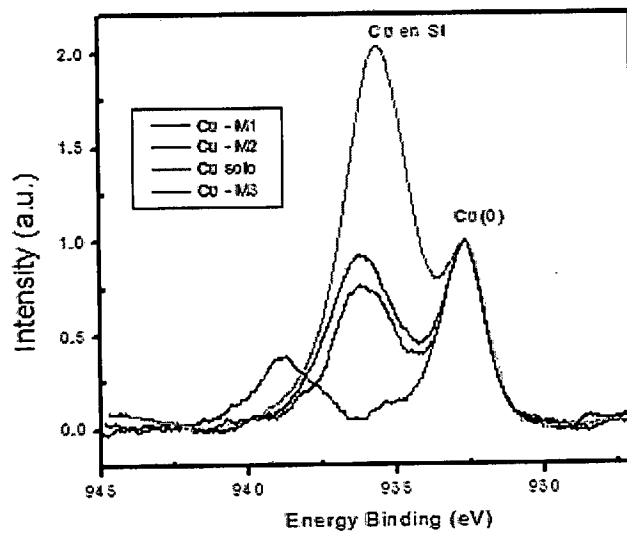


Figura 11

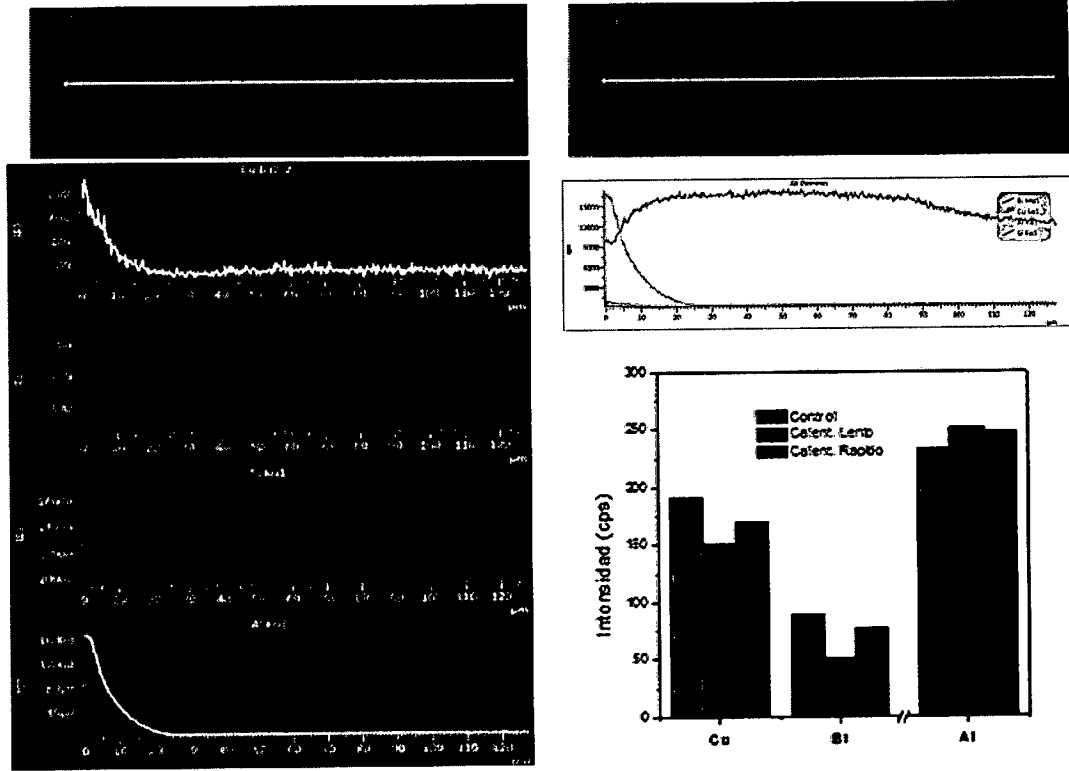


Figura 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CL2018/000042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (CIP): B22F9/20; C09D11/00; 11/02; 11/52; B82B3/00; B82Y30/00; B82Y40/00 (2019.01) 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) CIP: B22F9/20; C09D11/00; 11/02; 11/52; B82B3/00; B82Y30/00; B82Y40/00 CPC: B82B3/0038 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) EPOQUE, THOMSON, GOOGLE, ESP@CENET, INAPI, SCIENCE DIRECT		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 2810714 (A1) (LG CHEMICAL LTD) 10-12-2014 paragraphs [0010]; [0019]; [0020]; [0021]; [0024]; [0028]; [0029]; [0032]; [0033]; [0034]; [0035]; [0036]; [0040]; [0046]	1 2 to 11
X	US 9221044 (B2) (UNIV WARSZAWSKI) 29-12-2015 column 3, l.42-63; column 6, l. 1-63; column 4, l. 39-51; column 9, lines 61-64; example 7	10, 11
X	Nadagouda, M.N et al. "A Greener Synthesis of Core (Fe, Cu)-Shell (Au, Pt, Pd, and Ag) Nanocrystals Using Aqueous Vitamin C". Cryst. Growth Des. 2007, 7, 12, 2582-2587. DOI: 10.1021/cg070554e 09-11-2007 pag. 2583, right column, "Experimental procedures"; figure 4.	10, 11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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 such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 30 MAR 2019 (30.03.2019)	Date of mailing of the international search report 29 APR 2019 (29.04.2019)	
Name and mailing address of the ISA/ INAPI, Av. Libertador Bernardo O Higgins 194, Piso 17, Santiago, Chile Facsimile No.	Authorized officer ESPINOZA, Monica Telephone No. 56-2-28870551	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CL2018/000042

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Zhou, G et al. "Aqueous Synthesis of Copper Nanocubes and Bimetallic Copper/Palladium Core-Shell Nanostructures" Langmuir 2006, 22, 13, 5900-5903. DOI: 10.1021/la060339k 16-05-2006 pag. 5901, left column, "Experimental section"; figure 4, figure 5.	10, 11
Y	US 8597397 (B2) (CABOT CORP) 03-12-2013 column 2, l. 18-34; column 4, l. 5-50; column 5, l. 43-48; column 6, l. 1-21; column 20, l. 60-62; column 5, l. 43-48; column 7, l. 37-61; column 9, l. 3-33; column 10, l. 1-14; column 14, l. 54-61; column 16, l. 34-35 y 48-49, column 24, lines 27-51.	2 - 11
X	US 2012/091401 (A1) (TOSHIBA TEC KK) 19-04-2012 paragraphs [0011]; [0102]; [0103]; [0106] - [0126]	10, 11
A	US 2011/278497 (A1) (UNIV CHINA MEDICAL) 17-11-2011 paragraphs [0038]; [0039]; [0040]; [0044]; [0048]; [0060]; [0061]	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CL2018/000042

EP 2810714 (A1)	10-12-2014	EP2810714 (A1)	10-12-2014
		CN104220168 (A)	17-12-2014
		JP2015515365 (A)	28-05-2015
		KR101443518 (B1)	20-11-2013
		US9735432 (B2)	19-11-2015
		WO2013168912 (A1)	14-11-2013
US 9221044 (B2)	29-12-2015	DK2785483 (T3)	16-11-2015
		EP2785483 (B1)	08-10-2014
		HRP20151121 (T1)	20-11-2015
		HUE028073 (T2)	28-11-2016
		JP5807129 (B2)	16-04-2015
		PL399505 (A1)	23-12-2013
		SI2785483 (T1)	31-12-2015
		WO2013186740 (A1)	19-12-2013
US 8597397 (B2)	03-12-2013	AT425120 (T)	15-03-2009
		AT485171 (T)	15-11-2010
		AT516906 (T)	15-08-2011
		AT525129 (T)	15-10-2011
		AT531091 (T)	15-11-2011
		AU2020000 (A)	03-04-2000
		AU2973499 (A)	06-09-1999
		AU4772501 (A)	03-10-2001
		AU6021299 (A)	21-03-2000
		AU6131099 (A)	21-03-2000
		AU6438398 (A)	09-09-1998
		AU6439098 (A)	09-09-1998
		AU6536398 (A)	09-09-1998
		AU6665598 (A)	09-09-1998
		AU6976501 (A)	17-12-2001
		AU2002337822 (A1)	22-04-2003
		AU2003301638 (A1)	13-05-2004
		AU2006204813 (A1)	20-07-2006
		CA2280865 (A1)	27-08-1998
		CA2345300 (A1)	09-03-2000
		CA2345463 (A1)	23-03-2000
		CA2402552 (A1)	27-09-2001
		CA2412426 (A1)	13-12-2001
		CA2461338 (A1)	17-04-2003
		CA2521079 (A1)	04-11-2004
		CA2594806 (C)	20-07-2006
		CA2762083 (C)	09-03-2000
		CN1806356 (A)	10-07-2006
		CN101102905 (B)	09-01-2008
		CN101870218 (A)	27-10-2010
		DE69819740 (T2)	30-09-2004
		DE69834559 (T2)	06-06-2007
		EP0985007 (B2)	15-03-2000
		EP1007308 (B1)	14-06-2000
		EP1127098 (A1)	29-08-2001
		EP1268054 (B1)	02-01-2003
		EP1309396 (B1)	14-05-2003
		EP1358124 (B1)	05-11-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CL2018/000042

EP1386708 (B1)	04-02-2004
EP1448725 (A2)	25-08-2004
EP1559165 (A2)	03-08-2005
EP1629549 (B1)	01-03-2006
EP1791702 (B1)	06-06-2007
EP2178662 (B1)	28-04-2010
ES2353397 (T3)	01-03-2011
JP2003527735 (A)	16-09-2003
JP2003528419 (A)	24-09-2003
JP2010272544 (A)	02-12-2010
JP2001513697 (A)	04-09-2001
JP2001513828 (A)	04-09-2001
JP2002523610 (A)	30-07-2002
JP2004507341 (A)	11-03-2004
JP2005537386 (A)	08-12-2005
JP2006508501 (A)	09-03-2006
JP2006524898 (A)	02-11-2006
JP2008173635 (A)	31-07-2008
JP2008526575 (A)	24-07-2008
JP2009084577 (A)	23-04-2009
JP2015018812 (A)	29-01-2015
KR100893564 (B1)	12-04-2005
KR100988295 (B1)	01-02-2006
KR20070097500 (A)	04-10-2007
RU2405679 (C2)	27-10-2008
TW200640596 (A)	01-12-2006
TW200642785 (A)	16-12-2006
US6103393 (A)	15-08-2000
US6153123 (A)	28-11-2000
US6165247 (A)	26-12-2000
US6168731 (B1)	02-01-2001
US6180029 (B1)	30-01-2001
US6193908 (B1)	27-02-2001
US6197218 (B1)	06-03-2001
US6210604 (B1)	03-04-2001
US6277169 (B1)	21-08-2001
US6316100 (B1)	13-11-2001
US6338809 (B1)	15-01-2002
US6360562 (B1)	26-03-2002
US6555022 (B2)	22-11-2001
US6602439 (B1)	05-08-2003
US6623856 (B1)	23-09-2003
US6627115 (B2)	20-12-2001
US6635348 (B1)	21-10-2003
US6645398 (B1)	11-11-2003
US6660185 (B2)	11-09-2003
US6660680 (B1)	09-12-2003
US6679937 (B1)	20-01-2004
US6689186 (B1)	10-02-2004
US6699304 (B1)	02-03-2004
US6730245 (B2)	10-01-2002
US6753108 (B1)	22-06-2004
US6770226 (B2)	14-11-2002
US6780350 (B1)	24-08-2004
US6830823 (B1)	14-12-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CL2018/000042

US6866929 (B2)	31-10-2002
US6875372 (B1)	05-04-2005
US6911412 (B2)	25-09-2003
US6951666 (B2)	03-07-2003
US6967183 (B2)	08-08-2002
US6991754 (B2)	20-03-2003
US6993934 (B2)	15-07-2004
US6994802 (B2)	01-09-2005
US7004994 (B2)	25-11-2004
US7005085 (B2)	29-04-2004
US7022261 (B2)	07-10-2004
US7037451 (B2)	21-04-2005
US7066976 (B2)	16-01-2003
US7067070 (B2)	12-05-2005
US7077882 (B2)	30-12-2004
US7083747 (B2)	12-05-2005
US7087198 (B2)	02-06-2005
US7087341 (B2)	13-03-2003
US7094370 (B2)	19-12-2002
US7097686 (B2)	01-12-2005
US7098163 (B2)	26-02-2004
US7128852 (B2)	14-04-2005
US7138159 (B2)	10-07-2003
US2003144134 (A1)	31-07-2003
US7141528 (B2)	02-09-2004
US7150920 (B2)	19-12-2002
US7172663 (B2)	09-12-2004
US7211345 (B2)	03-04-2003
US7226547 (B2)	16-11-2006
US7229572 (B2)	02-09-2004
US7255954 (B2)	23-10-2003
US7316725 (B2)	22-07-2004
US7316790 (B2)	19-10-2006
US7354471 (B2)	24-03-2005
US7384447 (B2)	12-05-2005
US7476411 (B1)	13-01-2009
US7507687 (B2)	15-04-2004
US7517606 (B2)	19-12-2002
US7524528 (B2)	18-09-2003
US7531108 (B2)	21-06-2007
US7533361 (B2)	24-08-2006
US7553433 (B2)	08-11-2007
US7553512 (B2)	28-08-2003
US7575621 (B2)	20-07-2006
US7582134 (B2)	06-09-2007
US7597769 (B2)	31-05-2007
US7599165 (B2)	29-11-2007
US7621976 (B2)	10-05-2007
US7625420 (B1)	01-12-2009
US7629017 (B2)	25-09-2003
US7631518 (B2)	07-07-2005
US7632331 (B2)	08-11-2007
US7642213 (B2)	28-12-2006
US7691664 (B2)	08-05-2008
US7713899 (B2)	30-11-2006
US7722687 (B2)	02-11-2006

US7727630 (B2)	25-09-2008
US7749299 (B2)	15-02-2007
US7824466 (B2)	14-02-2008
US8167393 (B2)	20-07-2006
US8333820 (B2)	07-07-2011
US8334464 (B2)	20-07-2006
US8383014 (B2)	15-12-2011
US8668848 (B2)	25-04-2013
US2003006517 (A1)	09-01-2003
US2003108664 (A1)	12-06-2003
US2003118884 (A1)	26-06-2003
US2003148024 (A1)	07-08-2003
US2004203241 (A1)	14-10-2004
US2005069640 (A1)	31-03-2005
US2005097987 (A1)	12-05-2005
US2005151115 (A1)	14-07-2005
US2006001726 (A1)	05-01-2006
US2006043346 (A1)	02-03-2006
US2006158478 (A1)	20-07-2006
US2006158497 (A1)	20-07-2006
US2006159838 (A1)	20-07-2006
US2006160373 (A1)	20-07-2006
US2006163744 (A1)	27-07-2006
US2006176350 (A1)	10-08-2006
US2006189113 (A1)	24-08-2006
US2006190917 (A1)	24-08-2006
US2007096062 (A1)	03-05-2007
US2007096063 (A1)	03-05-2007
US2007096064 (A1)	03-05-2007
US2007096065 (A1)	03-05-2007
US2007099330 (A1)	03-05-2007
US2007102677 (A1)	10-05-2007
US2007102678 (A1)	10-05-2007
US2007102679 (A1)	10-05-2007
US2007102680 (A1)	10-05-2007
US2007102681 (A1)	10-05-2007
US2007102682 (A1)	10-05-2007
US2007102683 (A1)	10-05-2007
US2007102684 (A1)	10-05-2007
US2007102685 (A1)	10-05-2007
US2007104869 (A1)	10-05-2007
US2007104870 (A1)	10-05-2007
US2007104875 (A1)	10-05-2007
US2007104876 (A1)	10-05-2007
US2007104877 (A1)	10-05-2007
US2007104878 (A1)	10-05-2007
US2007104879 (A1)	10-05-2007
US2007104880 (A1)	10-05-2007
US2007104881 (A1)	10-05-2007
US2007104882 (A1)	10-05-2007
US2007104883 (A1)	10-05-2007
US2007117271 (A1)	24-05-2007
US2007120096 (A1)	31-05-2007
US2007120097 (A1)	31-05-2007
US2007120098 (A1)	31-05-2007
US2007120099 (A1)	31-05-2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CL2018/000042

US2007122932 (A1) 31-05-2007
 US2007125989 (A1) 07-06-2007
 US2007181844 (A1) 09-08-2007
 US2007190298 (A1) 16-08-2007
 US2007207565 (A1) 06-09-2007
 US2007221887 (A1) 27-09-2007
 US2008008822 (A1) 10-01-2008
 US2008093422 (A1) 24-04-2008
 US2008093423 (A1) 24-04-2008
 US2008113257 (A1) 15-05-2008
 US2010034986 (A1) 11-02-2010
 US2010230841 (A1) 16-09-2010
 US2010236288 (A1) 23-09-2010
 US2010269634 (A1) 28-10-2010
 WO0012437 (A1) 09-03-2000
 WO0012649 (A1) 09-03-2000
 WO0015547 (A2) 23-03-2000
 WO0170392 (A1) 27-09-2001
 WO0193999 (A3) 13-12-2001
 WO9836887 (A1) 27-08-1998
 WO9836888 (A1) 27-08-1998
 WO9837165 (A1) 27-08-1998
 WO9837166 (A1) 27-08-1998
 WO9942200 (A1) 26-08-1999
 WO03032084 (A3) 17-04-2003
 WO2004038886 (A3) 06-05-2004
 WO2004095603 (A3) 04-11-2004
 WO2006076603 (A3) 20-07-2006
 WO2006076604 (A3) 20-07-2006
 WO2006076605 (A3) 20-07-2006
 WO2006076606 (A3) 20-07-2006
 WO2006076607 (A1) 20-07-2006
 WO2006076608 (A3) 20-07-2006
 WO2006076609 (A3) 20-07-2006
 WO2006076610 (A3) 20-07-2006
 WO2006076611 (A3) 20-07-2006
 WO2006076612 (A3) 20-07-2006
 WO2006076613 (A3) 20-07-2006
 WO2006076614 (A1) 20-07-2006
 WO2006076615 (A1) 20-07-2006
 WO2006076616 (A3) 20-07-2006
 WO2008151066 (A1) 11-12-2008
 ZA200701495 (B) 27-08-2008

US 2012091401 (A1)

19-04-2012

CN102453374 (B)
 EP2441922 (B1)
 JP5623861 (B2)
 KR20120038878 (A)

16-05-2012
 18-04-2012
 26-04-2012
 24-04-2012

US 2011/278497 (A1)

17-11-2011

US2011278497 (A1)
 TW201139691 (A)

17-11-2011
 16-11-2011

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/CL2018/000042

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

(CIP): B22F9/20; C09D11/00; 11/02; 11/52; B82B3/00; B82Y30/00; B82Y40/00 (2019.01)

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)

CIP: B22F9/20; C09D11/00; 11/02; 11/52; B82B3/00; B82Y30/00; B82Y40/00 CPC: B82B3/0038

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) EPOQUE, THOMSON, GOOGLE, ESP@CENET, INAPI, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X Y	EP 2810714 (A1) (LG CHEMICAL LTD) 10-12-2014 párrafos [0010]; [0019]; [0020]; [0021]; [0024]; [0028]; [0029]; [0032]; [0033]; [0034]; [0035]; [0036]; [0040]; [0046]	1 2 a 11
X	US 9221044 (B2) (UNIV WARSZAWSKI) 29-12-2015 columna 3, l.42-63; columna 6, l. 1-63; columna 4, l. 39-51; columna 9, líneas 61-64; ejemplo 7	10, 11
X	Nadagouda, M.N et al. "A Greener Synthesis of Core (Fe, Cu)-Shell (Au, Pt, Pd, and Ag) Nanocrystals Using Aqueous Vitamin C". Cryst. Growth Des. 2007, 7, 12, 2582-2587. DOI: 10.1021/cg070554e 09-11-2007 pág. 2583, columna derecha, "Experimental procedures"; figura 4.	10, 11

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 posterior 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.		
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		
"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).	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"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.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
30/03/2019 30/marzo/2019

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
29/04/2019 29/abril/2019

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
INAPI, Av. Libertador Bernardo O Higgins 194, Piso 17, Santiago, Chile

Funcionario autorizado
ESPINOZA, Monica

N° de fax

N° de teléfono 56-2-28870551

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/CL2018/000042

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	Zhou, G et al. "Aqueous Synthesis of Copper Nanocubes and Bimetallic Copper/Palladium Core-Shell Nanostructures" Langmuir 2006, 22, 13, 5900-5903. DOI: 10.1021/la060339k 16-05-2006 pág. 5901, columna izquierda, "Experimental section"; figura 4, figura 5.	10, 11
Y	US 8597397 (B2) (CABOT CORP) 03-12-2013 columna 2, l. 18-34; columna 4, l. 5-50; columna 5, l. 43-48; columna 6, l. 1-21; columna 20, l. 60-62; columna 5, l. 43-48; columna 7, l. 37-61; columna 9, l. 3-33; columna 10, l. 1-14; columna 14, l. 54-61; columna 16, l. 34-35 y 48-49, columna 24, líneas 27-51.	2 - 11
X	US 2012/091401 (A1) (TOSHIBA TEC KK) 19-04-2012 párrafos [0011]; [0102]; [0103]; [0106] - [0126]	10, 11
A	US 2011/278497 (A1) (UNIV CHINA MEDICAL) 17-11-2011 párrafos [0038]; [0039]; [0040]; [0044]; [0048]; [0060]; [0061]	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/CL2018/000042

Documento de patente citado en Informe de Búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de Familia	Fecha de Publicación
EP 2810714 (A1)	10-12-2014	EP2810714 (A1)	10-12-2014
		CN104220168 (A)	17-12-2014
		JP2015515365 (A)	28-05-2015
		KR101443518 (B1)	20-11-2013
		US9735432 (B2)	19-11-2015
		WO2013168912 (A1)	14-11-2013
US 9221044 (B2)	29-12-2015	DK2785483 (T3)	16-11-2015
		EP2785483 (B1)	08-10-2014
		HRP20151121 (T1)	20-11-2015
		HUE028073 (T2)	28-11-2016
		JP5807129 (B2)	16-04-2015
		PL399505 (A1)	23-12-2013
		SI2785483 (T1)	31-12-2015
		WO2013186740 (A1)	19-12-2013
US 8597397 (B2)	03-12-2013	AT425120 (T)	15-03-2009
		AT485171 (T)	15-11-2010
		AT516906 (T)	15-08-2011
		AT525129 (T)	15-10-2011
		AT531091 (T)	15-11-2011
		AU2020000 (A)	03-04-2000
		AU2973499 (A)	06-09-1999
		AU4772501 (A)	03-10-2001
		AU6021299 (A)	21-03-2000
		AU6131099 (A)	21-03-2000
		AU6438398 (A)	09-09-1998
		AU6439098 (A)	09-09-1998
		AU6536398 (A)	09-09-1998
		AU6665598 (A)	09-09-1998
		AU6976501 (A)	17-12-2001
		AU2002337822 (A1)	22-04-2003
		AU2003301638 (A1)	13-05-2004
		AU2006204813 (A1)	20-07-2006
		CA2280865 (A1)	27-08-1998
		CA2345300 (A1)	09-03-2000
		CA2345463 (A1)	23-03-2000
		CA2402552 (A1)	27-09-2001
		CA2412426 (A1)	13-12-2001
		CA2461338 (A1)	17-04-2003
		CA2521079 (A1)	04-11-2004
		CA2594806 (C)	20-07-2006
		CA2762083 (C)	09-03-2000
		CN1806356 (A)	10-07-2006
		CN101102905 (B)	09-01-2008
		CN101870218 (A)	27-10-2010
		DE69819740 (T2)	30-09-2004
		DE69834559 (T2)	06-06-2007
		EP0985007 (B2)	15-03-2000
EP1007308 (B1)	14-06-2000		
EP1127098 (A1)	29-08-2001		
EP1268054 (B1)	02-01-2003		
EP1309396 (B1)	14-05-2003		
EP1358124 (B1)	05-11-2003		

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/CL2018/000042

Documento de patente citado en Informe de Búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de Familia	Fecha de Publicación
		EP1386708 (B1)	04-02-2004
		EP1448725 (A2)	25-08-2004
		EP1559165 (A2)	03-08-2005
		EP1629549 (B1)	01-03-2006
		EP1791702 (B1)	06-06-2007
		EP2178662 (B1)	28-04-2010
		ES2353397 (T3)	01-03-2011
		JP2003527735 (A)	16-09-2003
		JP2003528419 (A)	24-09-2003
		JP2010272544 (A)	02-12-2010
		JP2001513697 (A)	04-09-2001
		JP2001513828 (A)	04-09-2001
		JP2002523610 (A)	30-07-2002
		JP2004507341 (A)	11-03-2004
		JP2005537386 (A)	08-12-2005
		JP2006508501 (A)	09-03-2006
		JP2006524898 (A)	02-11-2006
		JP2008173635 (A)	31-07-2008
		JP2008526575 (A)	24-07-2008
		JP2009084577 (A)	23-04-2009
		JP2015018812 (A)	29-01-2015
		KR100893564 (B1)	12-04-2005
		KR100988295 (B1)	01-02-2006
		KR20070097500 (A)	04-10-2007
		RU2405679 (C2)	27-10-2008
		TW200640596 (A)	01-12-2006
		TW200642785 (A)	16-12-2006
		US6103393 (A)	15-08-2000
		US6153123 (A)	28-11-2000
		US6165247 (A)	26-12-2000
		US6168731 (B1)	02-01-2001
		US6180029 (B1)	30-01-2001
		US6193908 (B1)	27-02-2001
		US6197218 (B1)	06-03-2001
		US6210604 (B1)	03-04-2001
		US6277169 (B1)	21-08-2001
		US6316100 (B1)	13-11-2001
		US6338809 (B1)	15-01-2002
		US6360562 (B1)	26-03-2002
		US6555022 (B2)	22-11-2001
		US6602439 (B1)	05-08-2003
		US6623856 (B1)	23-09-2003
		US6627115 (B2)	20-12-2001
		US6635348 (B1)	21-10-2003
		US6645398 (B1)	11-11-2003
		US6660185 (B2)	11-09-2003
		US6660680 (B1)	09-12-2003
		US6679937 (B1)	20-01-2004
		US6689186 (B1)	10-02-2004
		US6699304 (B1)	02-03-2004
		US6730245 (B2)	10-01-2002
		US6753108 (B1)	22-06-2004
		US6770226 (B2)	14-11-2002
		US6780350 (B1)	24-08-2004
		US6830823 (B1)	14-12-2004

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/CL2018/000042

Documento de patente citado en Informe de Búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de Familia	Fecha de Publicación
		US6866929 (B2)	31-10-2002
		US6875372 (B1)	05-04-2005
		US6911412 (B2)	25-09-2003
		US6951666 (B2)	03-07-2003
		US6967183 (B2)	08-08-2002
		US6991754 (B2)	20-03-2003
		US6993934 (B2)	15-07-2004
		US6994802 (B2)	01-09-2005
		US7004994 (B2)	25-11-2004
		US7005085 (B2)	29-04-2004
		US7022261 (B2)	07-10-2004
		US7037451 (B2)	21-04-2005
		US7066976 (B2)	16-01-2003
		US7067070 (B2)	12-05-2005
		US7077882 (B2)	30-12-2004
		US7083747 (B2)	12-05-2005
		US7087198 (B2)	02-06-2005
		US7087341 (B2)	13-03-2003
		US7094370 (B2)	19-12-2002
		US7097686 (B2)	01-12-2005
		US7098163 (B2)	26-02-2004
		US7128852 (B2)	14-04-2005
		US7138159 (B2)	10-07-2003
		US2003144134 (A1)	31-07-2003
		US7141528 (B2)	02-09-2004
		US7150920 (B2)	19-12-2002
		US7172663 (B2)	09-12-2004
		US7211345 (B2)	03-04-2003
		US7226547 (B2)	16-11-2006
		US7229572 (B2)	02-09-2004
		US7255954 (B2)	23-10-2003
		US7316725 (B2)	22-07-2004
		US7316790 (B2)	19-10-2006
		US7354471 (B2)	24-03-2005
		US7384447 (B2)	12-05-2005
		US7476411 (B1)	13-01-2009
		US7507687 (B2)	15-04-2004
		US7517606 (B2)	19-12-2002
		US7524528 (B2)	18-09-2003
		US7531108 (B2)	21-06-2007
		US7533361 (B2)	24-08-2006
		US7553433 (B2)	08-11-2007
		US7553512 (B2)	28-08-2003
		US7575621 (B2)	20-07-2006
		US7582134 (B2)	06-09-2007
		US7597769 (B2)	31-05-2007
		US7599165 (B2)	29-11-2007
		US7621976 (B2)	10-05-2007
		US7625420 (B1)	01-12-2009
		US7629017 (B2)	25-09-2003
		US7631518 (B2)	07-07-2005
		US7632331 (B2)	08-11-2007
		US7642213 (B2)	28-12-2006
		US7691664 (B2)	08-05-2008
		US7713899 (B2)	30-11-2006
		US7722687 (B2)	02-11-2006

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/CL2018/000042

Documento de patente citado en Informe de Búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de Familia	Fecha de Publicación
		US7727630 (B2)	25-09-2008
		US7749299 (B2)	15-02-2007
		US7824466 (B2)	14-02-2008
		US8167393 (B2)	20-07-2006
		US8333820 (B2)	07-07-2011
		US8334464 (B2)	20-07-2006
		US8383014 (B2)	15-12-2011
		US8668848 (B2)	25-04-2013
		US2003006517 (A1)	09-01-2003
		US2003108664 (A1)	12-06-2003
		US2003118884 (A1)	26-06-2003
		US2003148024 (A1)	07-08-2003
		US2004203241 (A1)	14-10-2004
		US2005069640 (A1)	31-03-2005
		US2005097987 (A1)	12-05-2005
		US2005151115 (A1)	14-07-2005
		US2006001726 (A1)	05-01-2006
		US2006043346 (A1)	02-03-2006
		US2006158478 (A1)	20-07-2006
		US2006158497 (A1)	20-07-2006
		US2006159838 (A1)	20-07-2006
		US2006160373 (A1)	20-07-2006
		US2006163744 (A1)	27-07-2006
		US2006176350 (A1)	10-08-2006
		US2006189113 (A1)	24-08-2006
		US2006190917 (A1)	24-08-2006
		US2007096062 (A1)	03-05-2007
		US2007096063 (A1)	03-05-2007
		US2007096064 (A1)	03-05-2007
		US2007096065 (A1)	03-05-2007
		US2007099330 (A1)	03-05-2007
		US2007102677 (A1)	10-05-2007
		US2007102678 (A1)	10-05-2007
		US2007102679 (A1)	10-05-2007
		US2007102680 (A1)	10-05-2007
		US2007102681 (A1)	10-05-2007
		US2007102682 (A1)	10-05-2007
		US2007102683 (A1)	10-05-2007
		US2007102684 (A1)	10-05-2007
		US2007102685 (A1)	10-05-2007
		US2007104869 (A1)	10-05-2007
		US2007104870 (A1)	10-05-2007
		US2007104875 (A1)	10-05-2007
		US2007104876 (A1)	10-05-2007
		US2007104877 (A1)	10-05-2007
		US2007104878 (A1)	10-05-2007
		US2007104879 (A1)	10-05-2007
		US2007104880 (A1)	10-05-2007
		US2007104881 (A1)	10-05-2007
		US2007104882 (A1)	10-05-2007
		US2007104883 (A1)	10-05-2007
		US2007117271 (A1)	24-05-2007
		US2007120096 (A1)	31-05-2007
		US2007120097 (A1)	31-05-2007
		US2007120098 (A1)	31-05-2007
		US2007120099 (A1)	31-05-2007

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/CL2018/000042

Documento de patente citado en Informe de Búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de Familia	Fecha de Publicación
		US2007122932 (A1)	31-05-2007
		US2007125989 (A1)	07-06-2007
		US2007181844 (A1)	09-08-2007
		US2007190298 (A1)	16-08-2007
		US2007207565 (A1)	06-09-2007
		US2007221887 (A1)	27-09-2007
		US2008008822 (A1)	10-01-2008
		US2008093422 (A1)	24-04-2008
		US2008093423 (A1)	24-04-2008
		US2008113257 (A1)	15-05-2008
		US2010034986 (A1)	11-02-2010
		US2010230841 (A1)	16-09-2010
		US2010236288 (A1)	23-09-2010
		US2010269634 (A1)	28-10-2010
		WO0012437 (A1)	09-03-2000
		WO0012649 (A1)	09-03-2000
		WO0015547 (A2)	23-03-2000
		WO0170392 (A1)	27-09-2001
		WO0193999 (A3)	13-12-2001
		WO9836887 (A1)	27-08-1998
		WO9836888 (A1)	27-08-1998
		WO9837165 (A1)	27-08-1998
		WO9837166 (A1)	27-08-1998
		WO9942200 (A1)	26-08-1999
		WO03032084 (A3)	17-04-2003
		WO2004038886 (A3)	06-05-2004
		WO2004095603 (A3)	04-11-2004
		WO2006076603 (A3)	20-07-2006
		WO2006076604 (A3)	20-07-2006
		WO2006076605 (A3)	20-07-2006
		WO2006076606 (A3)	20-07-2006
		WO2006076607 (A1)	20-07-2006
		WO2006076608 (A3)	20-07-2006
		WO2006076609 (A3)	20-07-2006
		WO2006076610 (A3)	20-07-2006
		WO2006076611 (A3)	20-07-2006
		WO2006076612 (A3)	20-07-2006
		WO2006076613 (A3)	20-07-2006
		WO2006076614 (A1)	20-07-2006
		WO2006076615 (A1)	20-07-2006
		WO2006076616 (A3)	20-07-2006
		WO2008151066 (A1)	11-12-2008
		ZA200701495 (B)	27-08-2008
US 2012091401 (A1)	19-04-2012	CN102453374 (B)	16-05-2012
		EP2441922 (B1)	18-04-2012
		JP5623861 (B2)	26-04-2012
		KR20120038878 (A)	24-04-2012
US 2011/278497 (A1)	17-11-2011	US2011278497 (A1)	17-11-2011
		TW201139691 (A)	16-11-2011