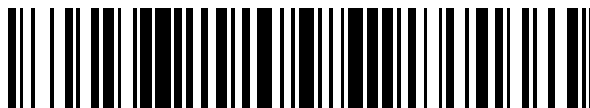


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 868**

21 Número de solicitud: 201330099

51 Int. Cl.:

C01G 5/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

28.01.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.08.2014

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

29.04.2015

Fecha de la concesión:

30.04.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

08.05.2015

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN ITMA (100.0%)
Parque Tecnológico de Asturias
33428 LLANERA (Asturias) ES**

72 Inventor/es:

**MENÉNDEZ SUÁREZ, María Fe;
GÓMEZ PLAZA, David;
RUÍZ GONZÁLEZ, Bernardino y
ANDRÉS MENÉNDEZ, Luis José**

74 Agente/Representante:

CAPITAN GARCÍA, Nuria

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE PLATA Y NANOESTRUCTURAS OBTENIDAS MEDIANTE DICHO PROCEDIMIENTO**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata y nanoestructuras obtenidas mediante dicho procedimiento

Procedimiento para obtener nanoestructuras de plata, en particular nanohilos y nanoestructuras cerradas, principalmente nanoanillos y otras estructuras de forma poligonal o de forma combinada poligonal y de anillo, en el que se emplea una disolución de cloruro de cobre (II) en etilenglicol, PVP en etilenglicol y AgNO₃, opcionalmente junto con KBr, dando como resultado un alto rendimiento en cuanto a la obtención de tales nanoestructuras de plata y en tiempos muy cortos.

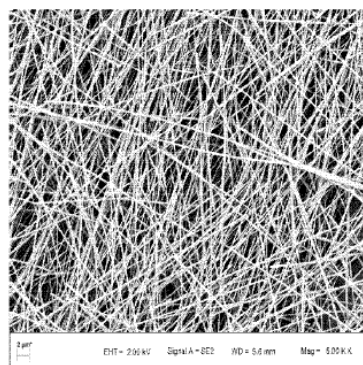


Fig.1A

ES 2 488 868 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata y nanoestructuras obtenidas mediante dicho procedimiento

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se engloba en el campo de la nanotecnología, refiriéndose a un procedimiento para obtener nanoestructuras de plata, así como a las nanoestructuras obtenidas mediante tal procedimiento. Más particularmente, el procedimiento de la invención permite obtener nanohilos y nanoestructuras cerradas, principalmente nanoaños y otras estructuras de forma poligonal o de forma combinada poligonal y de anillo, con un alto rendimiento y en un intervalo de tiempo muy corto, dando como resultado, por ejemplo en el caso de estructuras en forma de hilo, nanohilos de gran longitud, por ejemplo de 100-150 micras, en un intervalo de tiempo muy corto, de entre 15 y 20 minutos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Son conocidos diversos procedimientos para la preparación de nanoestructuras de plata, donde, en general, la síntesis de nanopartículas metálicas en disolución se lleva a cabo mediante el empleo de un precursor metálico, un agente reductor y un agente estabilizante. En particular, el mecanismo de formación de disoluciones coloidales a partir de la reducción de iones plata consta de dos etapas diferentes: nucleación y crecimiento. El proceso de nucleación requiere una alta energía de activación, mientras que el proceso de crecimiento requiere una baja energía de activación. El tamaño y la forma de las nanopartículas obtenidas dependerá de las velocidades relativas de estos procesos que pueden ser controladas a través de la modificación de los parámetros de reacción (concentración, temperatura, pH, poder reductor, etc.) (C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chem. Rev., 2005, 105, 1025–1102; B.L. Cushing, V.L. Koleschneko, C.J. O'Connor, Chem. Rev. 2004, 104, 3893–3946; D.D. Evanoff, Jr., G. Chumanov, ChemPhysChem, 2005, 6, 1221–1231).

El polímero polivinilpirrolidona (PVP) es uno de los agentes estabilizantes de nanopartículas metálicas más ampliamente usados, en particular en la síntesis de nanopartículas de plata. Así, una de las primeras síntesis se basaba en la fotoreducción de AgNO_3 en presencia de PVP como agente estabilizante empleando una radiación UV de 243 nm. Con este método se obtienen nanopartículas de plata de entre 15 y 22 nm, en función de la relación molar entre AgNO_3 y PVP (H.H. Huang, X.P. Ni, G.L. Loy, C.H. Chew, K.L. Tan, F.C. Loh, J.F. Deng, G.Q. Xu, Langmuir, 1996, 12, 909–912). También son conocidos diferentes métodos donde la PVP actúa como agente estabilizante de nanopartículas de plata sintetizadas mediante reducción de sales de plata con distintos agentes reductores químicos, tales como bitartrato potásico (Y. Tan, X. Dai, Y. Li, D. Zhu, J. Mater. Chem., 2003, 13, 1069–1075) o DMF (I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, Langmuir, 2002, 18, 2888–2894) e incluso empleando microondas y el propio PVP como agente reductor (R. He, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu, J. Mater. Chem., 2002, 12, 3783–3786). También se ha empleado PVP como estabilizante en reacciones de reducción de AgNO_3 con polioles según el llamado "método poliol", que conduce a la síntesis de nanoesferas, nanocubos, nanobarras o nanocables de plata. En general, el estudio de los parámetros que afectan a las reacciones y, en especial, la concentración del polímero estabilizante, permite ejercer un gran control sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas de plata (Y. Sun, Y. Xia, Adv. Mat., 2002, 14, 833–837. f) B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, Chem. Eur. J., 2005, 11, 454–463).

El principal problema de estos métodos conocidos para la producción de nanoestructuras es que se obtienen mezclas de nanoestructuras de distintas formas, por ejemplo nanohilos y nanopartículas, que implican rendimientos pequeños para cada nanoestructura particular, además de costosos pasos de separación posterior.

Con el fin de solucionar estos problemas, por ejemplo la WO 2011/031483 A2 describe un método para preparar nanohilos metálicos que comprende proporcionar una primera mezcla de reacción combinando un poliol, un estabilizante y un aditivo iónico en un primer recipiente de reacción, purgar esta primera mezcla de reacción con un gas inerte, combinarla con una sal metálica y llevar a cabo la reducción del metal.

La EP 2147733 A1 se refiere a un método para obtener nanoestructuras que contienen plata donde se dispersa un compuesto polimérico que contiene un segmento hidrofílico enlazado a una cadena polialquilenimina en un medio, se añade entonces óxido de plata y se lleva a cabo una reducción.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de disponer de un procedimiento para la obtención específica de nanoestructuras de plata, donde se puedan controlar sus formas y tamaños y que permita obtener tales nanoestructuras, en particular nanohilos y nanoaños, de forma reproducible, con un tamaño adecuado y un alto rendimiento.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

A la vista de lo anteriormente enunciado, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para obtener nanoestructuras de plata, en particular nanohilos y nanoestructuras cerradas, principalmente nanoanillos y otras estructuras de forma poligonal o de forma combinada poligonal y de anillo, con un alto rendimiento y en un intervalo de tiempo muy corto, dando como resultado, por ejemplo en el caso de estructuras en forma de hilo, nanohilos de gran longitud, por ejemplo de 100-150 micras, en un intervalo de tiempo muy corto, de entre 15 y 20 minutos. Son igualmente objeto de la invención las nanoestructuras obtenidas mediante dicho procedimiento, así como su utilización.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Las figuras 1A y 1B son imágenes FESEM de los nanohilos de plata obtenidos según una realización del procedimiento de la invención.

La figura 2 es una imagen FESEM de los nanoanillos de plata obtenidos según otra realización del procedimiento de la invención.

La figura 3 es una imagen FESEM de nanoestructuras de plata cerradas de forma poligonal obtenidas según otra realización del procedimiento de la invención.

La figura 4 es una imagen FESEM de nanoestructuras de plata cerradas de forma poligonal y anillo combinadas obtenidas según otra realización del procedimiento de la invención.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El procedimiento de la invención para obtener nanoestructuras de plata, en particular nanohilos y nanoestructuras cerradas, principalmente nanoanillos y otras estructuras de forma poligonal o de forma combinada poligonal y de anillo, comprende las etapas de:

- i) en un recipiente que contiene 50 ml de etilenglicol, bajo reflujo, caliente y con agitación, se incorpora una disolución de cloruro de cobre (II) en etilenglicol (en adelante Disolución C), manteniendo la temperatura y la agitación;
- ii) al recipiente se añaden unas gotas de una disolución de polivinilpirrolidona PVP360 en etilenglicol (en adelante Disolución B) y simultáneamente, mediante bomba peristáltica de dos canales, por uno de ellos se adiciona una disolución en etilenglicol conteniendo AgNO_3 (en adelante Disolución A) y opcionalmente KBr (en adelante Disolución D) y por el otro canal la Disolución B, seguida de una adición final de unas gotas de Disolución B;
- iii) la reacción se mantiene hasta que aparece turbidez, se vuelve más viscosa, nacarada y/o adquiere un color grisáceo, lo que indica la presencia de nanoestructuras de plata;
- iv) se diluye con un diluyente adecuado, se homogeneiza y centrifuga el producto de reacción obtenido, despreciando el sobrenadante; las nanoestructuras sólidas recuperadas se lavan sucesivamente con el diluyente empleado y con etanol;
- v) finalmente, las nanoestructuras se suspenden en un disolvente adecuado para su conservación.

Preferentemente, la concentración de las disoluciones empleadas en los diferentes pasos del procedimiento de la invención son las siguientes:

Disolución A: 0,12 – 0,52 g de AgNO_3 en 20 ml de etilenglicol;
 Disolución B: 0,15 – 0,45 g de PVP360 en 20 ml de etilenglicol;
 Disolución C: 0,0068 – 0,0300 g de CuCl_2 en 10 ml de etilenglicol;
 Disolución D: 0,010 – 0,014 g de KBr en 10 ml de etilenglicol.

También de forma preferente, en la etapa i) el etilenglicol previamente calentado se mantiene a una temperatura de 160 – 180°C durante aproximadamente 30 minutos antes de la adición de la Disolución C, en particular de 0,4-1,6 ml de la Disolución C y, tras la adición de dicha Disolución C, se mantiene esta temperatura y la agitación durante aproximadamente 15 minutos.

De forma igualmente preferente, en la etapa ii), la bomba peristáltica opera a un caudal de 1,5 ml/min. Asimismo, preferentemente en la etapa iii) el tiempo de reacción se mantiene durante 15-90 minutos.

El diluyente preferente para su uso en la etapa iv) es acetona.

El disolvente preferente para la dispersión y conservación de las nanoestructuras en la etapa v) es el etanol absoluto.

En una forma de realización del procedimiento de la invención, en particular para la obtención esencialmente de nanohilos de plata, en la etapa ii) se adicionan 15 ml de la Disolución A y 15 ml de la Disolución B.

En otra forma de realización del procedimiento de la invención, en particular para la obtención esencialmente de nanoestructuras cerradas y nanoanillos de plata, en la etapa ii) se adicionan 15 ml de la Disolución B y 15 ml de una mezcla formada por la Disolución A y la Disolución D.

El rendimiento del procedimiento de la invención es muy superior al de los procedimientos ya conocidos, alcanzando valores de entre el 40 y el 95% para las nanoestructuras resultantes, las cuales tienen un tamaño también mayor, siendo por ello muy ventajosas en cuanto a su aplicación, por ejemplo para revestimientos transparentes y conductores destinados a pantallas transparentes conductoras, células fotovoltaicas de capa fina, etc.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Obtención de nanohilos de plata

En un matraz se introducen 50 ml de etilenglicol, bajo reflujo, en baño de aceite y con agitación, y se mantienen a 170°C durante 30 minutos. Se incorporan al matraz 0,4 ml de la Disolución C, manteniendo las condiciones de temperatura y agitación durante 15 minutos. Entonces se añaden al matraz 6 gotas de la Disolución B y simultáneamente, mediante una bomba peristáltica y a un caudal de 1,5 ml/min, 15 ml de la Disolución A y 15 ml de la Disolución B. Por último se añaden 6 gotas de la Disolución B.

Finalizada la incorporación de reactivos, se mantiene la reacción durante 15 minutos, tiempo en el cual la disolución se vuelve sensiblemente más viscosa, nacarada y de color grisáceo, cambios que se deben a la presencia de nanohilos. En este momento, la reacción se da por terminada.

El rendimiento de la reacción es superior al 95%. El producto de reacción consiste mayoritariamente en nanohilos de plata con un diámetro comprendido entre 100 y 300 nm y una longitud de 100 a 150 μm (véase la Figura 1).

Ejemplo 2: Obtención de nanoestructuras cerradas de plata

En un matraz se introducen 50 ml de etilenglicol, bajo reflujo, en baño de aceite y con agitación, y se mantienen a 170°C durante 30 minutos. Se incorporan al matraz 0,4 ml de la Disolución C, manteniendo las condiciones de temperatura y agitación durante 15 minutos. Entonces se añaden al matraz 6 gotas de la Disolución B y simultáneamente, mediante una bomba peristáltica a un caudal de 1,5 ml/min, 15 ml de la Disolución B y 15 ml de una mezcla de las Disoluciones A y D. Por último se añaden 6 gotas de la Disolución B.

Finalizada la incorporación de reactivos, se mantiene la reacción durante 30 minutos, tiempo en el cual la disolución adquiere gran turbidez, observándose una gran turbulencia en el interior del matraz. La disolución se vuelve sensiblemente más viscosa, de color grisáceo y con visos nacarados, cambios que se deben a la presencia de nanoestructuras cerradas. En este momento, la reacción se da por terminada.

El rendimiento de la reacción es superior al 40% para las nanoestructuras cerradas de plata con un perímetro comprendido entre 30 y 100 micras, correspondiendo el resto a nanoestructuras abiertas (véase la Figura 2).

REIVINDICACIONES

1.-Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata, **caracterizado por** que comprende las etapas de:

- i) en un recipiente que contiene 50 ml de etilenglicol, bajo reflujo, caliente y con agitación, se incorpora una disolución de cloruro de cobre (II) en etilenglicol, manteniendo la temperatura y la agitación;
- ii) al recipiente se añaden unas gotas de una disolución de polivinilpirrolidona PVP360 en etilenglicol y simultáneamente, mediante bomba peristáltica, se adicionan una disolución en etilenglicol conteniendo AgNO_3 , y opcionalmente KBr, y una disolución de PVP360 en etilenglicol, seguida de una adición final de unas gotas de PVP360;
- iii) la reacción se mantiene hasta que aparece turbidez, se vuelve más viscosa, nacarada y/o adquiere un color grisáceo, lo que indica la presencia de nanoestructuras de plata;
- iv) se diluye con un diluyente adecuado, se homogeneiza y centrifuga el producto de reacción obtenido, despreciando el sobrenadante, y las nanoestructuras sólidas recuperadas se lavan sucesivamente con el diluyente empleado y con etanol;
- v) finalmente, las nanoestructuras se suspenden en un disolvente adecuado para su conservación.

2.-Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata según la reivindicación 1, en el que la concentración de las disoluciones empleadas en los pasos del procedimiento son, 0,12 – 0,52 g de AgNO_3 en 20 ml de etilenglicol; 0,15 – 0,45 g de PVP360 en 20 ml de etilenglicol; 0,0068 – 0,0300 g de CuCl_2 en 10 ml de etilenglicol; 0,010 – 0,014 g de KBr en 10 ml de etilenglicol.

3.-Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata según la reivindicación 1, en el que en la etapa i) el etilenglicol calentado se mantiene a una temperatura de 160 - 180°C durante aproximadamente 30 minutos.

4.-Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata según las reivindicaciones 1 o 2, en el que en la etapa i) se añaden de 0,4 a 1,6 ml de la disolución de cloruro de cobre (II).

5.-Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata según la reivindicación 1, en el que en la etapa ii), la bomba peristáltica opera a un caudal de 1,5 ml/min.

6.-Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata según la reivindicación 1, en el que en la etapa iii) el tiempo de reacción se mantiene durante 15-90 minutos.

7.-Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata según la reivindicación 1, en el que se utiliza acetona como diluyente en la etapa iv).

8.-Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata según la reivindicación 1 a 7, en el que, para la obtención esencialmente de nanohilos de plata, en la etapa ii) se adicionan 15 ml de la disolución de AgNO_3 y 15 ml de la disolución de PVP360.

9.-Procedimiento para la obtención de nanoestructuras de plata según las reivindicaciones 1 a 7, en el que, para la obtención esencialmente de nanoestructuras cerradas o nanoanillos de plata, en la etapa ii) se adicionan 15 ml de la disolución de PVP360 y 15 ml de una mezcla formada con la disolución de AgNO_3 y la disolución de KBr.

10.-Nanohilos de plata obtenidos con el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados por** que tienen un diámetro comprendido entre 100 y 300 nm y una longitud mayor de 100 μm hasta 150 μm .

11.-Nanoanillos de plata obtenidos con el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7 y 9, **caracterizados por** que tienen un perímetro comprendido entre 30 y 100 micras.

12.- Utilización de las nanoestructuras obtenidas mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para su aplicación en revestimientos transparentes y conductores.

13.-Utilización de los nanohilos de plata según la reivindicación 10, para su aplicación en revestimientos transparentes y conductores.

14.-Utilización de los nanoanillos de plata según la reivindicación 11, para su aplicación en revestimientos transparentes y conductores.

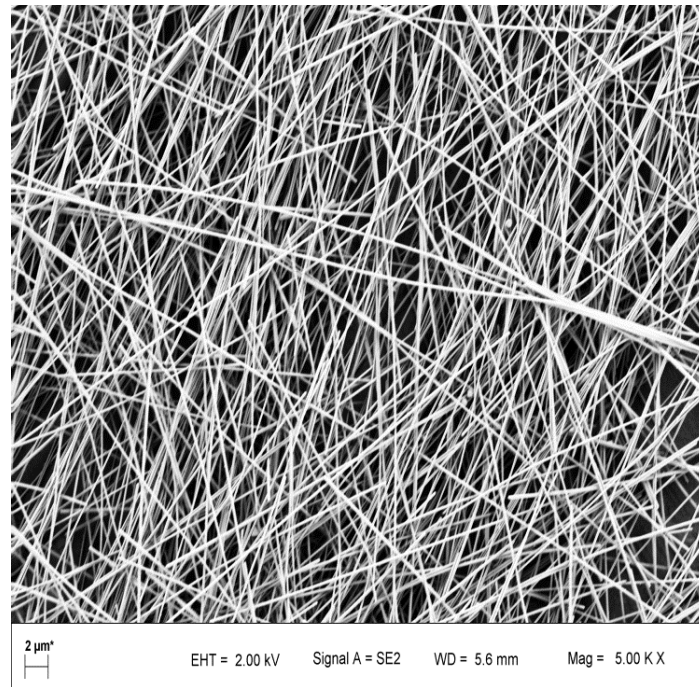


Fig.1A

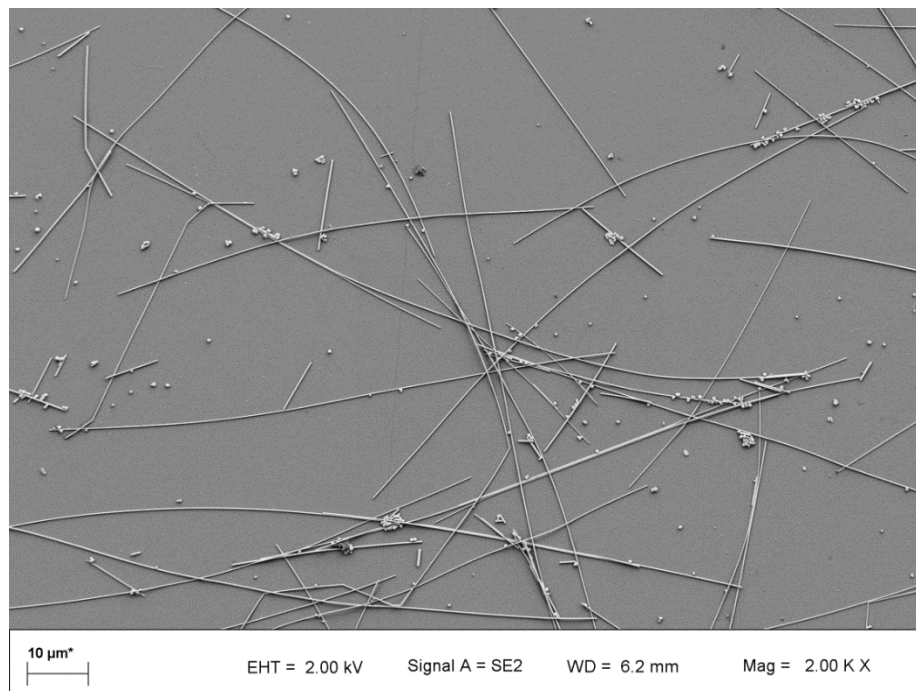


Fig.1B

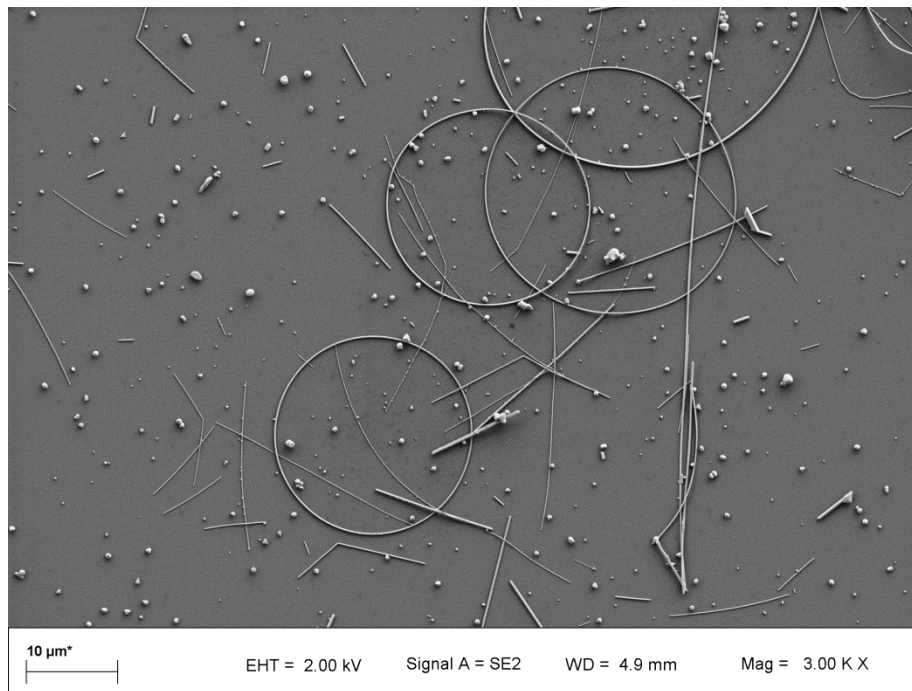


Fig.2

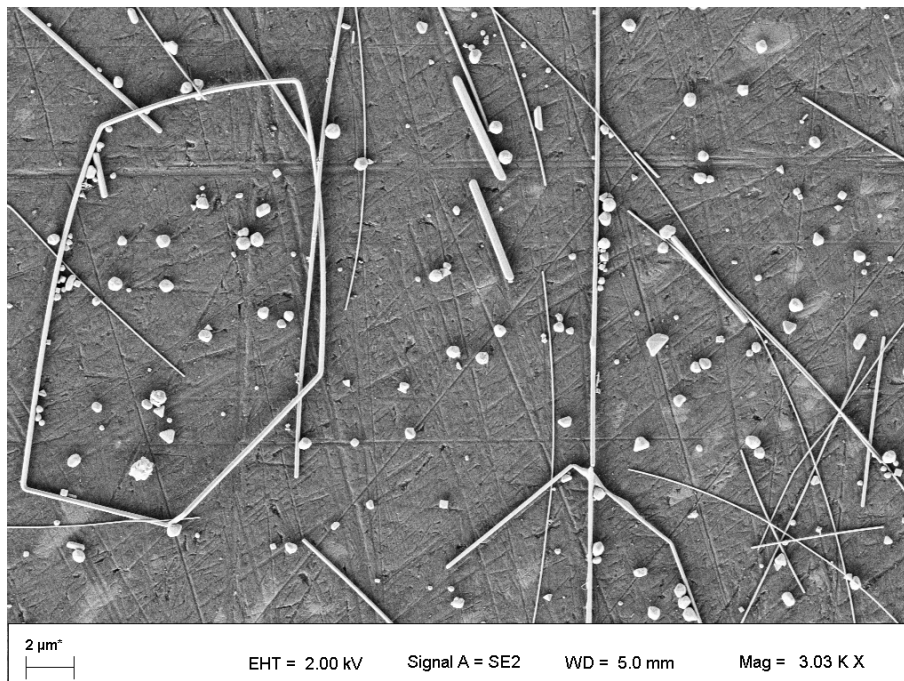


Fig.3

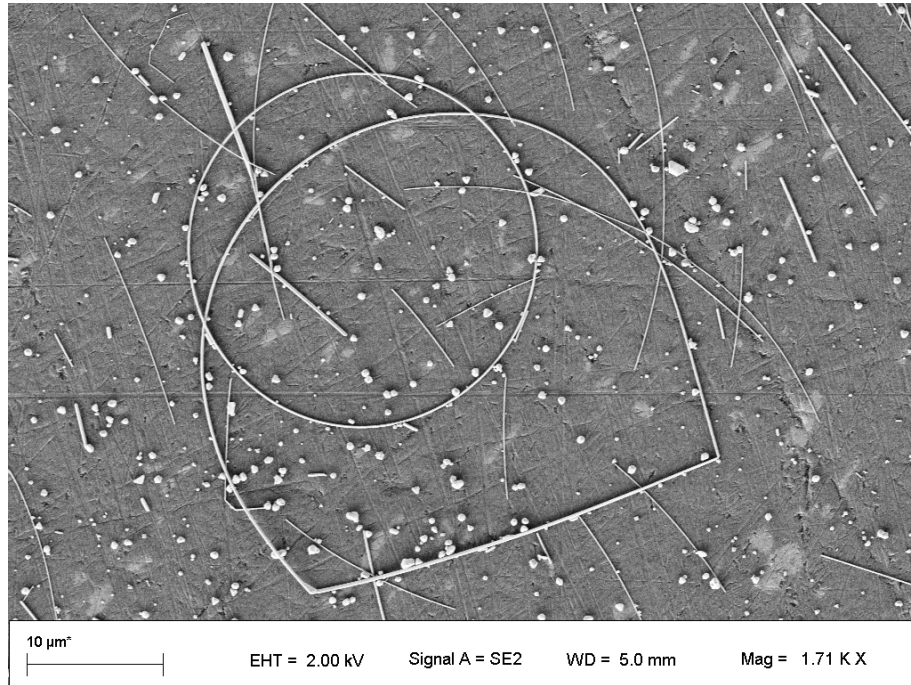


Fig.4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201330099
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.01.2013
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01G5/00** (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KORTE, KYLEE E.; SKRABALAK, SARA E.; XIA, YOUNAN. Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl-or CuCl2-mediated polyol process. J. MATER. CHEM., 2008, vol. 18, no 4, p. 437-441; apartado Experimental.	1,10
A	HU, MINGJUN, et al. Rapid controllable high-concentration synthesis and mutual attachment of silver nanowires RSC Advanced 12-01-2012 [online] Vol.2 páginas 2055-2060; Exeperimental Section.	1-14
A	XINLING TANG AND MASA HARU TSUJI (2010). Syntheses of Silver Nanowires in Liquid Phase, Nanowires Science and Technology, Nicoleta Lupu (Ed.), ISBN: 978-953-7619-89-3, InTech, [online][recuperado el 20 de noviembre] http://www.intechopen.com/books/nanowires-science-and-technology/syntheses-of-silver-nanowires-in-liquidphase ; páginas 26-28.	1-14
A	JIANG P, LI SY, XIE SS, GAO Y, SONG L. "Machinable long PVP-stabilized silver nanowires".Chemistry. 04-10-2004 Vol.10(19), páginas 4817-21;abstract.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.11.2013

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/5

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

C01G, B82Y

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.11.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-9,11-14	SI
	Reivindicaciones 10	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-9,11-14	SI
	Reivindicaciones 1,10	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	J. MATER. CHEM, vol. 18, no 4, p. 437-441.	2008
D02	RSC Advanced Vol.2 páginas 2055-2060.	12-01-2012 [online]
D03	Nanowires Science and Technology, Nicoleta Lupu (Ed.), ISBN: 978-953-7619-89-3, InTech, [online][recuperado el 20 de noviembre]<ahref="http://www.intechopen.com/books/nanowires-science-and-technology/syntheses-of-silver-nanowires-in-liquidphase">http://www.intechopen.com/books/nanowires-science-and-technology/syntheses-of-silver-nanowires-in-liquidphase.	2010
D04	Chemistry.Vol.10(19), páginas 4817-21.	04-10-2004

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

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de nanoestructuras de plata, en particular nanohilos de gran longitud en un corto intervalo de tiempo. Así como los nanohilos resultantes y su uso en revestimientos transparentes y conductores.

El documento D01 describe una ruta simple y rápida (tiempo de reacción aproximado de 1h) de obtención de nanohilos de plata. En un recipiente que contiene etilenglicol, suspendido en un baño de aceite (151.5°C) y con agitación, se incorpora una disolución de cloruro de cobre (II) en etilenglicol, manteniendo la temperatura y la agitación, al recipiente se añaden unas gotas de una disolución de polivinilpirrolidona (PVP) en etilenglicol y simultáneamente se adicionan una disolución en etilenglicol conteniendo AgNO₃ y una disolución de PVP en etilenglicol. La reacción se mantiene hasta que aparece turbidez, se vuelve más viscosa, nacarada y/o adquiere un color grisáceo, lo que indica la presencia de nanoestructuras de plata. Se enfría la disolución a temperatura ambiente. Las nanoestructuras sólidas recuperadas se lavan sucesivamente con acetona y con agua. Finalmente, las nanoestructuras se suspenden en un agua hasta su caracterización. Los nanohilos resultantes presentan un diámetro aproximado de 100nm y una longitud comprendida entre 10-50micrómetros (apartado Experimental).

Así, por tanto, las características técnicas recogidas en la reivindicación 10 son conocidas del documento D01. En consecuencia, se considera que el objeto de dicha reivindicación 10 carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)

Así mismo, el procedimiento recogido en la reivindicación 1 no difiere de la técnica conocida descrita en el documento D01 en ninguna forma esencial. Por lo tanto, dicho procedimiento sería obvio para un experto en la materia.

En consecuencia, se considera que el objeto de la reivindicación 1 carece de actividad inventiva conforme establece el Artículo 8.1 de la L.P.

El documento D02 propone un método de preparación rápida de nanohilos uniformes de plata a gran escala basado en la inyección de solución en dos fases. Se consigue sintetizar con un alto rendimiento nanohilos uniformes de plata. El proceso de síntesis completo es rápido y puede controlarse en unos 20 min gracias a una alta concentración de AgNO₃. Se estudia la influencia de diferentes parámetros experimentales sobre la morfología de los nanohilos de plata. Así mismo, se comprueba como la adición de una cantidad apropiada de iones Cl⁻ tiene un impacto significativo en la formación y relaciones de aspecto de dichos nanohilos.

En el documento D03 se recogen los distintos métodos de síntesis de nanohilos de plata en fase líquida. En concreto, con respecto al "método poliol" en presencia de sales describe la típica síntesis de nanohilos de plata en la que la reacción de reducción se lleva a cabo en presencia de CuCl o CuCl₂ sin necesidad de introducir un gas inerte (página 27).

El documento D04 describe unos nanohilos de plata estabilizados con polivinilpirrolidona (PVP) con diámetros comprendidos entre 150-200 nm y longitudes en el rango de 50 a 100 micrómetros.

Ninguno de los documentos D01-D04 ni cualquier combinación relevante de dichos documentos divulga un procedimiento de obtención de nanohilos de plata que comprenda las condiciones experimentales recogidas en las reivindicaciones 2-9. Así como tampoco los nanohilos caracterizados en la reivindicación 11 y su uso en revestimientos transparentes y conductores.

Además dichas características técnicas no serían obvias para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 2-9 y 11-14 es nuevo e implica actividad inventiva conforme a los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.