

(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
15 de septiembre de 2011 (15.09.2011)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/110711 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

H01F 1/44 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
C01G 49/02 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2011/070145

(22) Fecha de presentación internacional:

7 de marzo de 2011 (07.03.2011)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201030333 8 de marzo de 2010 (08.03.2010) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **RUIZ HITZKY, Eduardo** [ES/ES]; Instituto de Ciencias Materiales de Madrid, Sor Juana Inés de la Cruz, Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **ARANDA GALLEGO, María Pilar** [ES/ES]; Instituto de Ciencias Materiales de Madrid, Sor Juana Inés de la Cruz, Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **GONZÁLEZ ALFARO, Yorexis** [CU/ES]; Instituto de Ciencias Materiales de Madrid, Sor Juana Inés de la Cruz, Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: METHOD FOR OBTAINING MATERIALS WITH SUPERPARAMAGNETIC PROPERTIES

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES CON COMPORTAMIENTO SUPERPARAMAGNÉTICO

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining materials, comprising the treatment of solids by means of interaction with ferrofluids in order to provide the end product with superparamagnetic properties at moderate temperatures. These superparamagnetic materials are produced by assembling nanoparticles of metal oxides, which are associated with a compound having a surfactant effect, such as oleic acid, and which are carried by a non-aqueous ferrofluid, with a different type of solid material, preferably having adsorbent properties, absorbent properties or reagent- and product-supporting properties. The invention also relates to the resulting material, as well as to the use thereof in different applications, such as for use: as adsorbents, as sensors, as ion exchangers, in the elimination of toxic or radioactive contaminants, in chromatographic separation processes, in medical and biological applications, as supports for biological materials such as enzymes, as polymer fillers, in the absorption of electromagnetic radiation, and as catalyst and metal oxide precursors.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de materiales basado en el tratamiento de sólidos mediante interacción con ferrofluidos para conferir al producto final un comportamiento superparamagnético a temperatura moderada. Estos materiales superparamagnéticos son el resultado del ensamblado de nanopartículas de óxidos metálicos asociadas a un compuesto con efecto tensioactivo, como el ácido oleico, que son aportadas por un ferrofluido no acuoso a distinto tipo de materiales sólidos, preferiblemente provistos de propiedades adsorbentes, absorbentes o de soporte de reactivos y productos. La invención también se refiere al material obtenido mediante este procedimiento, así como a su uso en aplicaciones diversas tales como adsorbentes, sensores, intercambiadores iónicos, en la eliminación de contaminantes tóxicos o radioactivos, en procesos de separación cromatográfica, en aplicaciones medicas y biológicas, como soportes de materiales de origen biológico como enzimas, como cargas en polímeros, absorción de radiaciones electromagnéticas, así como precursores de óxidos metálicos y de catalizadores.

WO 2011/110711 A1

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES CON COMPORTAMIENTO SUPERPARAMAGNETICO.

Sector de la técnica

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de materiales superparamagnéticos micro- o nano-estructurados multifuncionales preparados a partir de ferrofluidos no acuosos y de materiales sólidos. Por tanto, la invención se encuentra dentro del sector de los nuevos materiales, mientras que sus aplicaciones se ubican principalmente en los sectores químico (adsorbente, absorbente, intercambiador iónico, catalizador, soporte de catalizador y en procesos de separación cromatográfica y de otro tipo), farmacéutico y médico (procesos de concentración, separación, liberación controlada y dirigida de fármacos, terapia de hipertermia) y medioambiental (tratamiento de aguas, descontaminación de suelos, adsorción de gases contaminantes, eliminación de sustancias tóxicas y radiactivas), así como cargas en polímeros (plásticos y cauchos magnéticos, paneles para apantallamiento electromagnético) y como fase activa de sensores magnéticos.

20 Estado de la técnica

Los ferrofluidos forman parte de una nueva clase de materiales magnéticos. Estos consisten en una dispersión homogénea compuesta por partículas magnéticas suspendidas en un líquido (*líquido portador*), que puede ser un disolvente orgánico de baja polaridad. Habitualmente los ferrofluidos magnéticos están integrados por nanopartículas de un material ferromagnético cuyo tamaño está en el orden de los 10 nm. El material ferromagnético está constituido generalmente por óxidos y oxihidróxidos de Fe(II) y/o Fe(III) como la magnetita, hematita, maghemita, etc. y cuyas partículas están recubiertas por agentes surfactantes o tensioactivos para evitar su aglomeración a causa de las fuerzas magnéticas y de Van Der Waals, permitiendo la formación del ferrofluido al dispersarse en disolventes. Debe señalarse que realmente los

ferrofluídos no presentan comportamiento ferromagnético, ya que no retienen su magnetización en ausencia del campo magnético aplicado, pero muestran características paramagnéticas y debido a su gran susceptibilidad magnética se consideran materiales "superparamagnéticos". Una importante propiedad de los ferrofluídos es que se polarizan en presencia de un campo magnético externo, por lo que pueden recibir aplicaciones en diversos sectores: industria, medicina, defensa, etc.

Uno de los métodos de preparación de las nanopartículas de óxidos de hierro con propiedades magnéticas (comportamiento superparamagnético) es el llamado de co-precipitación que, con ligeras variantes, consiste en la precipitación a un pH controlado de sales de los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} . Este proceso puede realizarse en presencia de un agente tensioactivo que favorece la estabilidad de la nanopartícula, evitando además su aglomeración para mantener su comportamiento superparamagnético. Un efecto similar se consigue mediante tratamiento posterior de las nanopartículas con el agente tensioactivo realizándose por tanto en este caso el proceso en dos etapas consecutivas. Otra alternativa consiste en la co-precipitación de sales de hierro teniendo lugar la formación de las nanopartículas a partir de microemulsiones.

20

Para lograr la formación de ferrofluídos que contienen nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro preparadas por métodos de co-precipitación en presencia de un tensoactivo, se requiere la adición de un disolvente. Cuando la obtención de las nanopartículas se realiza en ausencia de un tensoactivo, para formar ferrofluídos se aplican otros procedimientos como son los métodos de peptización que incluyen el uso simultáneo de un disolvente y un aditivo de efecto tensioactivo. Un ejemplo concreto de esta última aproximación consiste en el uso de keroseno y ácido oleico para estabilizar nanopartículas de magnetita formando un ferrofluído magnético [J. M. Aquino, M. P. González Sandoval, M. M. Yoshida y O. A. Valenzuela, Materials Science Forum. 302-303(1999) 455].

30

Existen antecedentes sobre la inmovilización de nanopartículas de óxidos de hierro en sólidos de distinta naturaleza que podrían agruparse en dos tipos de procedimientos: i) generación *in situ* de las nanopartículas a partir de distintos precursores, y ii) impregnación del sólido con las nanopartículas previamente sintetizadas. Un ejemplo referido al primer método incluye la formación de nanopartículas de óxidos y oxihidróxidos de hierro en las cavidades de diversas zeolitas y otros materiales porosos, a partir de diferentes precursores del tipo de los polioxocaciones de Fe(III) y/o Fe(II), complejos de coordinación y sales de hierro [A.S. Teja, P.-Y. Koh, Prog. Cryst. Growth Ch., 55 (2009) 22-45] [A. Esteban-Cubillo, J.-M. Tulliani, C. Pecharromán, J. S. Moya, J. EUR. CERAM. SOC., 27 (2007) 1983–1989]. El segundo tipo de procedimiento incluye la formación de un ferrofluido a partir de nanopartículas de óxidos de hierro, que pueden ser obtenidas por diferentes métodos de síntesis, y que son estabilizadas con diversos compuestos del tipo de los tensioactivos o de los polielectrólitos, para conseguir su dispersión estable en un líquido portador que puede ser agua o un disolvente orgánico [J. M. Aquino, M. P. González Sandoval, M. M. Yoshida y O. A. Valenzuela, Materials Science Forum. 302-303(1999) 455], [W. Zheng, F. Gao, H. Gu, J. MAGN. MAGN. MATER., 288 (2005) 403-410]. También es destacable el trabajo de Kekalo y colaboradores [K. Kekalo, V. Agabekov, G. Zhavnerko, T. Shutava, V. Kutavichus, V. Kabanov and N. Goroshko, J. MAGN. MAGN. MATER., 311 (2007) 63-67] en el cual se describe la preparación de materiales adsorbentes y magnéticos por impregnación de un fluido magnético o mediante ensamblado de nanopartículas de magnetita aplicando técnicas de impregnación y de Layer-by-Layer (LbL) sobre distintos tipos de sustratos como carbón activo, fibras de lignocelulosa o vidrios. El procedimiento empleado por estos autores para preparar las nanopartículas con tensioactivos se desarrolla en dos etapas, añadiéndose posteriormente compuestos estabilizantes y mezclas de agua con ácido oleico y trietanolamina para formar el ferrofluido [K. Kekalo, V. Agabekov, G. Zhavnerko, T. Shutava, V. Kutavichus, V. Kabanov and N. Goroshko, J. MAGN. MAGN. MATER., 311 (2007) 63-67]. En este ejemplo, aunque las partículas son aparentemente superparamagnéticas, todos los materiales

descritos exhiben remanencia en el ciclo de histéresis indicando que debe producirse una agregación de nanopartículas al ensamblarse al sustrato. El procedimiento de la presente invención, mucho más sencillo, realiza la síntesis de las nanopartículas en una sola etapa en presencia del tensioactivo que actúa como estabilizante y solo requiere la adición de un disolvente orgánico para formar el ferrofluido. Además, los compuestos resultantes de su ensamblado con diversos sólidos siguen manteniendo las propiedades superparamagnéticas de las nanopartículas de óxidos de hierro a temperatura ambiente. Dichas propiedades permiten una amplia gama de aplicaciones para los materiales magnéticos finales.

También en este campo son destacables los trabajos de Esteban-Cubillo y colaboradores [A. Esteban-Cubillo, J.-M. Tulliani, C. Pecharromán, J. S. Moya, J. EUR. CERAM. SOC., 27 (2007) 1983–1989] [J. S. M. Corral; A. E. Cubillo; C. P. García; L. Montanaro; J. M. Tullían, A. Negro, Patente Española, 200501554], en los cuales se describe la inmovilización de nanopartículas de óxidos de hierro en el silicato sepiolita utilizando un método de ensamblado directo por generación de las nanopartículas en presencia de dicho silicato. Este procedimiento comparado con el de la presente invención genera materiales con una dispersión heterogénea de partículas mayoritariamente de fase alfa-Fe₂O₃ (hematite) con tamaño de partícula variable como muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión [A. Esteban-Cubillo, J.-M. Tulliani, C. Pecharromán, J. S. Moya, J. EUR. CERAM. SOC., 27 (2007) 1983–1989].

25

Descripción breve de la invención

La presente invención se basa en tres aspectos fundamentales:

Un primer aspecto de la presente invención es un procedimiento de obtención de un material superparamagnético que comprende la formación del mismo mediante tratamiento de sólidos con un ferrofluido no acuoso del tipo "óxido u oxihidróxido de hierro/agente tensioactivo/disolvente orgánico" en el cual los

30

óxidos u oxihidróxidos de hierro son nanopartículas provistas de propiedades superparamagnéticas a temperaturas moderadas.

Un segundo aspecto de la presente invención es el material superparamagnético de la invención obtenido por el anterior procedimiento, que es resultante de la asociación de nanopartículas superparamagnéticas de óxidos y/o oxihidróxidos de hierro asociadas a un compuesto con efecto tensioactivo, como el ácido oleico, en adelante las nanopartículas, presentes en un ferrofluido no acuoso con un material sólido provisto de propiedades estructurales y/o funcionales, para conferirle además propiedades superparamagnéticas a temperaturas moderadas.

Un tercer aspecto de la presente invención es el uso del material superparamagnético anterior en aplicaciones diversas tales como retención, adsorción, absorción, intercambiador iónico, catalizador, soporte de catalizador, procesos de separación, procesos de concentración, separación cromatográfica, liberación controlada y dirigida de fármacos, terapia de hipertermia, tratamiento de aguas, descontaminación de suelos, adsorción de gases contaminantes, eliminación de sustancias tóxicas y radiactivas, así como cargas en polímeros para producir plásticos y cauchos magnéticos, paneles para apantallamiento electromagnético, fase activa de sensores magnéticos, etc.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de obtención de un tipo de material superparamagnético, en el que se parte de la preparación de nanopartículas de óxido u oxihidróxido de hierro asociadas a un compuesto con efecto tensioactivo, como el ácido oleico, con propiedades superparamagnéticas, en adelante el material de la invención. Tiene la particularidad de que dichas nanopartículas se incorporan al material al que se le confieren propiedades superparamagnéticas por interacción con un

ferrofluido no acuoso del tipo "óxido u oxihidróxido de hierro/tensioactivo/disolvente orgánico", en el cual los óxidos u oxihidróxidos de hierro asociados al compuesto con efecto tensioactivo, como el ácido oleico, son nanopartículas provistas de propiedades superparamagnéticas a 5 temperaturas moderadas, en adelante el ferrofluido de la invención. Dicha preparación supone la inmovilización de las mencionadas nanopartículas en la superficie de los sólidos por su interacción con el ferrofluido.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un 10 procedimiento de preparación de un material superparamagnético mediante tratamiento de sólidos con un ferrofluido, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a. Preparación de una disolución de sales de Fe (II) y Fe (III).
- b. Adición de un agente tensioactivo a la disolución obtenida en (a).
- 15 c. Reacción de la mezcla obtenida en (b) con una base.
- d. Extracción de las nanopartículas obtenidas en la etapa (c), lavado con un disolvente orgánico polar y secado del material.
- e. Dispersión de las nanopartículas obtenidas en la etapa (d) en un disolvente orgánico para obtener un ferrofluido.
- 20 f. Tratamiento de un material con el ferrofluido obtenido en la etapa (e)

En la presente invención se entiende como "ferrofluido" a una dispersión homogénea compuesta por partículas magnéticas suspendidas en el líquido 25 portador que tiene la propiedad de dar una respuesta magnética en presencia de un campo magnético externo. Los ferrofluidos se componen de partículas ferromagnéticas suspendidas en un fluido portador, que comúnmente es un solvente orgánico o agua. Las nanopartículas ferromagnéticas están recubiertas de un surfactante para prevenir su aglomeración a causa de las 30 fuerzas magnéticas y de Van der Waals. Los ferrofluidos muestran paramagnetismo y normalmente se identifican como "superparamagnéticos" por su gran susceptibilidad magnética.

En la presente invención se entiende como "nanopartícula" una partícula con una dimensión inferior a 100 nm.

En una realización preferida, las sales de Fe empleadas en la etapa (a) se seleccionan entre sulfatos, cloruros, nitratos o acetatos.

En otra realización preferida, el agente tensioactivo empleado en la etapa (b) es un ácido graso de cadena C₁₀ a C₂₀ del tipo de los que se encuentra presentes entre los componentes de un aceite vegetal como aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de girasol, aceite de colza y aceite de soja. Preferiblemente, dicho ácido graso se selecciona entre ácido oleico, esteárico o linoleico.

En otra realización preferida, la base empleada en la etapa (c) se selecciona entre hidróxido amónico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio o hidróxido de tetrabutylamonio.

Las nanopartículas se preparan mediante un procedimiento ya conocido de coprecipitación a partir de sales de hierro (II) y hierro (III) en un medio básico acuoso como el procurado por hidróxido amónico, en presencia de un agente tensioactivo o surfactante y procediendo al lavado con agua y finalmente con un disolvente orgánico polar que reduce la extensión del recubrimiento del tensioactivo de las nanopartículas a aproximadamente una monocapa.

Una ventaja adicional del procedimiento de la presente invención con respecto a procedimientos que operan en medio acuoso, es que se reduce la tendencia a la alteración química espontánea que presentan las nanopartículas de los óxidos y oxihidróxidos de hierro superparamagnéticos transformándose en óxidos no magnéticos por reacciones de oxidación que son más favorable en medios acuosos.

30

En una realización preferida, la reacción de la etapa (c) se realiza a una temperatura entre 75 y 95 °C. Las condiciones idóneas para llevar a cabo esta

reacción son a una temperatura de 90°C bajo agitación y a un tiempo comprendido entre 1 y 3 horas.

5 En otra realización preferida, el disolvente orgánico polar empleado en la etapa (d) se selecciona de una lista que comprende acetona, metiletilcetona, metanol, etanol, isopropanol, acetato de etilo y tricloroetileno.

10 En otra realización preferida, el disolvente orgánico apolar empleado en la etapa (e) se selecciona de una lista que comprende n-heptano, n-octano, n-hexano, ciclohexano, tolueno, benceno, éter de petróleo y xilenos.

15 En una realización más preferida la dispersión de las nanopartículas en el disolvente orgánico se realiza bajo irradiación de ultrasonidos durante un tiempo comprendido entre 5 y 15 minutos.

20 En la presente invención se entiende como material, cualquier tipo de sólido inorgánico, orgánico o híbrido orgánico-inorgánico ya sea cristalino, vítreo o amorfo que preferiblemente presente grupos OH o NH en su interfase superficial incluyendo grupos OH de funciones carboxilo, sulfónico, fenol, etc o NH de aminas, amidas, aminoácidos, proteínas, etc. Este es especialmente el caso de diversos óxidos e hidróxidos metálicos, de las sílices, silicatos y silicoalúminas, arcillas, zeolitas y otros zeotipos, cerámicas porosas, materiales carbonosos, ciertos materiales poliméricos, biopolímeros y materiales compuestos de origen sintético o natural como poliamidas, poliésteres, 25 poliuretanos, poliestirenos, celulosa, lignocelulosa, algodón, lana, corcho, etc.

30 En una realización preferida el material tratado con el ferrofluido de la presente invención es un material particulado con rango de tamaño de partícula de 10 nm a 50 mm.

El material puede estar conformado de diversas maneras: como placas, membranas, espumas, fibras, tejidos, pellets o bloques monolíticos de diversa geometría (esferas, cilindros, cubos, etc) sin límite de tamaño.

- 5 En otra realización preferida el material particulado o conformado es un sólido poroso con propiedades adsorbentes. El uso de materiales porosos se considera ventajoso frente a los no porosos por su capacidad de adsorber al ferrofluido facilitando el acceso e inmovilización de las nanopartículas por él transportadas a la superficie del sólido. Además una mayor área superficial
- 10 supone la posibilidad de incorporar un mayor número de nanopartículas al sólido.

En otra realización preferida el material es un sólido inorgánico.

- 15 En otra realización aún más preferida el sólido inorgánico se selecciona de la lista que comprende: óxidos e hidróxidos metálicos, óxidos mixtos, sílices y silicatos, silicoalúminas, fosfatos, aluminofosfatos, cerámicas porosas, materiales carbonosos, o cualquiera de sus combinaciones.
- 20 Una realización particular es aquella en la que el sólido se elige de entre los del grupo de las sílices naturales como las tierras de diatomeas o sintéticas como las geles de sílice y las sílices mesoporosas tipo MCM41 y SBA15.

- Otra realización particular es aquella en la que el silicato se elige de entre los
- 25 del grupo de las arcillas naturales o sintéticas.

Una realización mas particular es aquella en que la arcilla es un arcilla microfibrosa como la sepiolita o la palygorskita, también conocida como atapulgita.

Una realización más particular es aquella en que la arcilla es una arcilla esmectítica como la montmorillonita, la hectorita, la saponita, la stevensita, la beidellita.

- 5 Una realización más particular es aquella en que la arcilla es vermiculita.

Otra realización particular es aquella en la que el silicato se elige de entre los del grupo de las zeolitas y otros zeotipos.

- 10 Una realización más particular es aquella en que la zeolita se elige de la lista: Filipsita, Chabazita, Faujasita, Mordenita, Sodalita, Heulandita, Ferrierita, zeolita A, zeolita Y, zeolita X, zeolita ZSM-5, zeolita ZSM-11, Zeolon, Zeolita Omega.

- 15 Otra realización particular es aquella en la que el material carbonoso es un material que se presenta en forma de nanotubos, fibras, tejidos o membranas.
Una realización más particular es aquella en que el material carbonoso es un carbón poroso del tipo de los carbones activados que pueden presentarse en forma de polvo, granular, monolitos o pellets.

20

Otra realización particular es aquella en que el material se elige de entre los hidróxidos dobles laminares con estructura tipo hidrotalcita o de las hidroxisales también llamadas sales básicas.

- 25 Otra realización particular es aquella en que el material se elige de entre cerámicas porosas del tipo de las que están constituidas a base de óxido de magnesio, alúmina, sílice o sus mezclas.

- 30 En otra realización preferida el material es de naturaleza orgánica o híbrida orgánica-inorgánica de origen natural o sintético.

En una realización más preferida el material es de origen natural del tipo de la piel, lana, algodón, madera, corcho, esponjas marinas, fibras vegetales, etc.

En otra realización más preferida el material es papel o cartón que contiene
5 celulosa o sus derivados químicos, lignocelulosa, etc.

En una realización más preferida el material es un polímero sintético del tipo de las poliamidas, poliésteres, poliuretanos, poliestirenos, polisulfonas, etc.

10 En una realización más preferida el material híbrido orgánico-inorgánica es un material sintético derivado de arcillas laminares o fibrosas que se prepara mediante interacción con compuestos orgánicos u organosilícicos de distinta funcionalidad.

15 Una realización aún mas preferida es aquella en la que el derivado de la arcilla pertenece al grupo de las denominadas organoarcillas u "organoclays".

Una realización particular es aquella en la que la organoarcilla u "organoclay" es un derivado de arcilla del tipo de las esmectitas o de las arcillas fibrosas que
20 se comercializan como Bentone, Cloisite, Pangel, etc.

Otra realización aún mas preferida es aquella en la que el derivado de la arcilla es un material compuesto en el que la arcilla está asociada a uno o más
25 polímeros y/o biopolímeros.

Una realización particular es aquella en la que el derivado de la arcilla es un material nanocomposite o bionanocomposite.

La sinergia entre ambos componentes, esto es entre el material y las
30 nanoparticulas del óxido de hierro magnético asociadas al compuesto con efecto tensioactivo, como el ácido oleico, que aporta el ferrofluido de la invención, confiere al material resultante propiedades magnéticas preservando

características funcionales y/o estructurales del sólido, siendo por tanto de interés en procesos de adsorción, intercambio iónico, separación molecular, etc.

- 5 El uso de ferrofluidos como transportador de nanopartículas magnéticas inmovilizándolas con una distribución homogénea sobre la superficie de los sólidos, supone en la presente invención una ventaja frente a otros procedimientos para soportar nanopartículas superparamagnéticas descritas en el estado de la técnica, ya que este procedimiento permite efectuar las
- 10 preparaciones a distintas escalas, de manera simplificada por simple mezcla o impregnación del sólido con el ferrofluido a temperatura ambiente, evitando aglomeración de nanopartículas (que podría llevar a la pérdida de sus propiedades superparamagnéticas), con una elevada homogeneidad de las nanopartículas sobre el sólido soporte. El hecho de que los materiales se
- 15 puedan preparar y secar a temperaturas moderadas, o por tratamientos de secado supercrítico, permite extender el procedimiento a la modificación no sólo de sólidos de naturaleza inorgánica, sino también a los de naturaleza orgánica o híbrida orgánica-inorgánica. Además, el hecho de que el procedimiento de la invención opere a temperaturas moderadas supone un
- 20 ahorro energético especialmente útil en la producción a escala industrial, en comparación con otros métodos que emplean temperaturas más elevadas. El compuesto con efecto tensioactivo, como el ácido oleico, asociado a las nanopartículas de óxidos de hierro, puede a voluntad eliminarse del material resultante del tratamiento con el ferrofluido mediante tratamiento térmico o por
- 25 extracción con disolventes polares.

En una realización preferida, el tratamiento del material con el ferrofluido se realiza bajo agitación aplicando un procedimiento que se selecciona de una lista que comprende agitación mecánica, irradiación de ultrasonidos, borboteo

30 de nitrógeno u otro gas o combinaciones de los mismos.

En otra realización aún más preferida, el tratamiento de los sólidos particulados con el ferrofluído se realiza mediante una alternancia de agitación mecánica durante 3 minutos seguido de 15 minutos de irradiación de ultrasonidos que puede repetirse varias veces más.

5

En otra realización preferida, el sólido obtenido por el procedimiento de la presente invención se seca durante el tiempo necesario para eliminar el disolvente orgánico a presión atmosférica o a presión reducida a temperatura ambiente o calentando a temperaturas moderadas, así como mediante secado supercrítico, hasta obtener finalmente el material de la invención.

10

En una realización preferida, el procedimiento de la presente invención puede tener una etapa adicional en la que producto resultante se somete a un tratamiento térmico o de extracción con disolventes polares para la eliminación de la capa de agente tensioactivo asociada a las nanopartículas de los óxidos de hierro.

15

Otro aspecto de la presente invención es el material superparamagnético obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente.

20

En otro aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso del material superparamagnético descrito anteriormente en aplicaciones diversas tales como procesos de retención, adsorción y absorción, como intercambiador iónico, como catalizador o soporte de catalizadores, en procesos de separación, cromatografía y concentración, en la liberación controlada y dirigida de fármacos, en la terapia de hipertermia, para el tratamiento de aguas y descontaminación de suelos, en la adsorción de gases contaminantes y eliminación de sustancias tóxicas o radiactivas, como cargas o aditivos en polímeros para producir plásticos y cauchos magnéticos, en la fabricación de paneles para apantallamiento electromagnético, así como fase activa de sensores magnéticos.

25

30

Un aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención como adsorbente, es decir como un material capaz de atrapar o retener especies atómicas, moleculares o poliméricas en su superficie o como absorbente, es decir como un material capaz de incorporar en su volumen a esas diferentes especies, que además puede ser recuperado fácilmente del medio aplicando un campo magnético externo. Cuando se opera en agua u otros medios líquidos, esta última propiedad presenta la ventaja frente a otros materiales adsorbentes y absorbentes que no se necesita aplicar procesos de decantación, filtrado o centrifugado como ocurre con los adsorbentes y absorbentes que no presentan este comportamiento superparamagnético. Además puede aplicarse a extensiones no limitadas a recipientes, depósitos o conducciones, como pueden ser estanques, piscinas, ríos, lagos o el mar (puertos, playas, etc). Cuando se opera sobre suelos u otras superficies, presenta ventajas equivalentes a las anteriores en cuanto a su facilidad de recuperación.

Un aspecto más preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención como adsorbente de líquidos y gases, adsorbente de contaminantes en medios acuosos, para retener pesticidas y otras sustancias tóxicas, así como productos radioactivos, permitiendo su posterior recuperación mediante campo magnético externo.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención como intercambiador iónico con la posibilidad de recuperación de especies iónicas en disolución.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención como catalizadores o soportes de catalizadores con posibilidad de ser recuperados del medio en que operan mediante aplicación de un campo magnético externo.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención como soportes de separación y cromatografía con posibilidad de ser recuperados del medio en que operan mediante aplicación de un campo magnético externo.

5

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención como sustrato para captar, soportar, recuperar y concentrar especies de origen biológico como enzimas, células, virus, etc., con la posibilidad de ser recuperados del medio en que operan mediante aplicación de un campo magnético externo.

10

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención como carga o aditivo de polímeros para obtener plásticos o cauchos con posibilidad de presentar un comportamiento superparamagnético cuando se aplica un campo magnético externo.

15

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención como carga o aditivo de polímeros para su aplicación como componentes de paneles para apantallamiento de radiaciones electromagnéticas.

20

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención en aplicaciones farmacológicas y biomédicas en las que el material sea útil en procesos de concentración, transporte dirigido y liberación controlada de fármacos, así como en tratamientos de hipertermia y contraste en resonancia magnética.

25

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención como fase activa de sensores magnéticos con respuesta basada en el comportamiento superparamagnético cuando se aplica un campo magnético externo.

30

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención como aditivo para conferir comportamiento superparamagnético a sólidos conformados como placas, membranas, espumas, fibras, tejidos, pellets o bloques monolíticos de diversa geometría (esferas, cilindros, cubos, etc).

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

15 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Curvas de magnetización (M) frente a un campo magnético externo (H) mostrando el comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente de los materiales de la invención basados en el sólido inorgánico sepiolita al cual se han incorporado nanopartículas de óxidos de hierro (II) y hierro (III) con ácido oleico, tal como se describe en la presente invención por tratamiento de Pangel S9 con el ferrofluido "magnetita/acido oleico/n-heptano" con diferentes relaciones relativas en masa sepiolita/nanopartículas de magnetita-ácido oleico: 0% (a), 50% (b), 65% (c), 80% (d) y 90% (e).

25

Fig. 2. Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión del material superparamagnético de la invención basado en el sólido inorgánico sepiolita al cual se han incorporado nanopartículas de óxidos de hierro (II) y hierro (III) con ácido oleico, tal como se describe en la presente invención por tratamiento de Pangel S9 con el ferrofluido "magnetita/acido oleico/n-heptano".

30

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Material superparamagnético basado en sepiolita que incorpora nanopartículas de magnetita con ácido oleico al 50%.

5 En primer lugar se obtienen las nanopartículas de magnetita utilizando el siguiente método de coprecipitación: se mezclan en un matraz Erlenmeyer 17,01 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (con una pureza del 99 % comercializado por Sigma-Aldrich) , 11,69 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (con una pureza del 99 % comercializado por Sigma-Aldrich) y se le adicionan 140 ml de agua bidestilada. Esta

10 disolución se calienta en un baño de aceite de silicona a 90°C , con agitación mecánica convencional a 164 rpm utilizando un agitador de vidrio. Una vez estabilizada la temperatura se adiciona el agente tensioactivo (en este caso, 3.15 ml de ácido oleico (con una pureza del 99 % comercializado por Sigma-Aldrich) y posteriormente se agregan 42 ml de hidróxido amónico (con una

15 pureza del 28 % comercializado por Fluka) al 25 %, observándose una reacción rápida dando como resultado un precipitado de color negro. Se mantiene la reacción a 90°C durante 3h con agitación continua. Posteriormente se recupera el sólido con un imán de hierro-neodimio, se lava con agua bidestilada hasta alcanzar un pH neutro en las aguas de lavado. A continuación se lava el sólido

20 resultante con aproximadamente 50 ml de acetona (con una pureza del 99,5 % comercializado por Sigma-Aldrich) para retirar el exceso de ácido oleico. El producto resultante se seca a temperatura ambiente en una campana de extracción durante aproximadamente 5 horas. Transcurrido ese tiempo se muele en un mortero, obteniéndose aproximadamente 11 g de un polvo de

25 color negro que se caracteriza por difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia IR, análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG), microscopía electrónica de transmisión (MET), como nanopartículas de magnetita de aproximadamente 10 nm recubiertas de ácido oleico. El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente de las nanopartículas

30 resultantes con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), señala un comportamiento superparamagnético con una magnetización de saturación en torno a los 70 emu/g. En una segunda etapa, 1 g de las nanopartículas

obtenidas se dispersa en 20 ml de n-heptano (con una pureza del 99,5 % comercializado por Fluka) generando así el ferrofluido. En una tercera etapa, se mezcla 1 g de sepiolita suministrada por la empresa TOLSA S.A. con el nombre comercial Pangel S9 con el ferrofluido preparado en la etapa anterior, manteniendo la mezcla bajo agitación mecánica (3 minutos) seguido de irradiación en una bañõ de ultrasonidos (15 minutos), repitiéndose este proceso 3 veces. De esta manera la relación relativa inicial en masa sepiolita/nanopartículas de magnetita-ácido oleico es del 50%. A continuación se elimina el disolvente (n-heptano) a temperatura ambiente en una campana de extracción durante aproximadamente 24 horas. El producto seco, se muele en mortero de ágata, obteniéndose el material poroso con propiedades superparamagnéticas, que se caracteriza por DRX, espectroscopia IR, ATD-TG, MET, como un material compuesto por nanopartículas de magnetita-ácido oleico soportado sobre sepiolita. El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente del material resultante con un equipo señala un comportamiento superparamagnético con una magnetización de saturación de 30 emu/g. Datos de medidas magnéticas a baja temperatura con campo y sin campo aplicado (técnica FC-ZFC) indican que el material superparamagnético presente en la muestra es del 48%. Este dato indica que practicamente el 100% de la relación relativa inicial en masa sepiolita/nanopartículas de magnetita-ácido oleico ha sido retenida. Mediante diversas técnicas (DRX, MET y FC-ZFC se determinó que el tamaño medio de nanopartícula de magnetita asociada a la sepiolita es del orden de 10 nm.

Ejemplo 2. Material superparamagnético basado en sepiolita que incorpora nanopartículas de magnetita con ácido oleico al 10%.

Se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en la segunda etapa en lugar de utilizar 1 g de nanopartículas magnetita-oleico se emplean 0,20 g de dichas nanopartículas para formar el ferrofluido, y en la tercera etapa en lugar de utilizar 1 g de sepiolita se emplean 1,80 g con lo que la relación relativa inicial en masa sepiolita/nanopartículas de magnetita-ácido oleico es en el presente caso del 10%. El estudio de las propiedades magnéticas a

temperatura ambiente del material resultante con un equipo VSM señala un comportamiento superparamagnético.

Ejemplo 3. Material superparamagnético basado en sepiolita que incorpora nanopartículas de magnetita con ácido oleico al 20%.

Se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en la segunda etapa en lugar de utilizar 1 g de nanopartículas magnetita-oleico se emplean 0,40 g de dichas nanopartículas para formar el ferrofluido, y en la tercera etapa en lugar de utilizar 1 g de sepiolita se emplean 1,60 g con lo que la relación relativa inicial en masa sepiolita/nanopartículas de magnetita-ácido oleico es en el presente caso del 20%. El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente del material resultante con un equipo VSM señala un comportamiento superparamagnético.

Ejemplo 4. Material superparamagnético basado en sepiolita que incorpora nanopartículas de magnetita con ácido oleico al 35%.

Se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en la segunda etapa en lugar de utilizar 1 g de nanopartículas magnetita-oleico se emplean 0,70 g de dichas nanopartículas para formar el ferrofluido, y en la tercera etapa en lugar de utilizar 1 g de sepiolita se emplean 1,30 g con lo que la relación relativa inicial en masa sepiolita/nanopartículas de magnetita-ácido oleico es en el presente caso del 35%. El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente del material resultante con un equipo VSM señala un comportamiento superparamagnético.

25

Ejemplo 5. Material superparamagnético basado en carbón activo que incorpora nanopartículas de magnetita con ácido oleico al 50%.

Se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en la tercera etapa en lugar de utilizar 1 g de sepiolita se emplea 1 g de carbón activo (Norit® RO 0.8 pellets, suministrado por Sigma-Aldrich) con una relación relativa inicial de carbón activo/nanopartículas de magnetita-ácido oleico del 50%. El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente del material resultante con

30

un equipo VSM señala un comportamiento superparamagnético. Datos de medidas magnéticas a baja temperatura con campo y sin campo aplicado (técnica FC-ZFC) indican que el material superparamagnético presente en la muestra es del 19%.

5

Ejemplo 6. Material superparamagnético basado en gel de sílice que incorpora nanopartículas de magnetita con ácido oleico al 50%.

Se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en la tercera etapa en lugar de utilizar 1 g de sepiolita se emplean 1 g de gel de sílice Merck 60
10 (suministrada por Merck) dando una relación relativa de gel de sílice /nanopartículas de magnetita-ácido oleico del 50%. El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente del material resultante con un equipo VSM señala un comportamiento superparamagnético.

15 **Ejemplo 7. Material superparamagnético basado en silico-alumina que incorpora nanopartículas de magnetita con ácido oleico al 50%.**

Se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en la tercera etapa en lugar de utilizar 1 g de sepiolita se emplean 1 g de granular de silico-alumina (muestra Ketjen LA-3P suministrada por Akzo Chemie) dando una relación
20 relativa inicial de silico-alumina /nanopartículas de magnetita-ácido oleico del 50%. El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente del material resultante con un equipo VSM señala un comportamiento superparamagnético.

25 **Ejemplo 8. Material superparamagnético basado en un hidróxido doble laminar (HDL) de magnesio y aluminio que incorpora nanopartículas de magnetita con ácido oleico al 50%.**

Se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en la tercera etapa en lugar de utilizar 1 g de sepiolita se emplea 1 g de HDL, sintetizado en el laboratorio
30 por el procedimiento de co-precipitación a partir de los cloruros de aluminio y de magnesio controlando un pH de 9 con adición de una disolución 1 M de NaOH, dando una relación relativa de HDL /nanopartículas de magnetita-ácido oleico

del 50%. El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente del material resultante con un equipo VSM señala un comportamiento superparamagnético.

5 **Ejemplo 9. Material superparamagnético basado en espuma bionanocomposite gelatina-sepiolita que incorpora nanopartículas de magnetita con ácido oleico al 50%.**

Se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en la tercera etapa se sumerge en el ferrofluido un bloque de forma cúbica de 1 cm de lado
10 constituido por un material en forma de espuma de un bionanocomposite gelatina-sepiolita preparado en los laboratorios del ICMM según procedimiento descrito en la patente registrada por E. Ruiz-Hitzky y colaboradores (E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, F.M. Moreira Martins Fernandes, C.R. Santos Matos, "Espumas rígidas de tipo composite basadas en biopolímeros
15 combinados con arcillas fibrosas y su método de preparación"; Titular: CSIC. Patente española P. 200900104 (Solicitud: 14/01/2009); y extensión a PCT: ES2009/070542 (Solicitud: 01/12/2009). . El bloque se deja en contacto con el ferrofluido 5 minutos, luego se extrae y se coloca en una placa Petri para eliminar el disolvente (n-heptano) a temperatura ambiente en una campana de
20 extracción durante aproximadamente 24 horas. El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente del material resultante con un equipo VSM señala un comportamiento superparamagnético.

25 **Ejemplo 10. Uso del material superparamagnético basado en sepiolita/nanopartículas de magnetita-ácido oleico al 50% para eliminar azul de metileno presente en agua.**

Se utilizan 300 mg del material obtenido según se describe en el ejemplo 1, que se adicionan a 20 ml de una disolución acuosa de azul de metileno 10^{-5} M. La mezcla se agita mecánicamente durante 5 minutos y se deja en reposo la
30 dispersión formada durante otros 5 minutos. Posteriormente se introduce un imán de hierro-neodimio en la dispersión observándose que todo el material sólido es atraído por el imán arrastrando con él el azul de metileno quedando

transparente el líquido. La cantidad adsorbida de azul de metileno se comprueba que es total por determinación mediante espectroscopia UV- visible de las aguas madres.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material superparamagnético caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - 5 a. Preparación de una disolución de sales de Fe (II) y Fe (III).
 - b. Adición de un agente tensioactivo a la disolución obtenida en (a).
 - c. Reacción de la mezcla obtenida en (b) con una base.
 - d. Extracción de las nanopartículas obtenidas en la etapa (c), lavado con un disolvente orgánico polar y secado del material.
 - 10 e. Dispersión de las nanopartículas obtenidas en la etapa (d) en un disolvente orgánico para obtener un ferrofluido.
 - f. Tratamiento de un material con el ferrofluido obtenido en la etapa (e)

- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque las sales de Fe empleadas en la etapa (a) se seleccionan entre sulfatos, cloruros, nitratos o acetatos.

- 20 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado porque el agente tensioactivo empleado en la etapa (b) es un ácido graso de cadena C₁₀ a C₂₀.

- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado porque el ácido graso de cadena C₁₀ a C₂₀ se selecciona entre ácido oleico, esteárico o linoleico.

- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde la base empleada en la etapa (c) se selecciona entre hidróxido amónico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque la reacción de la etapa (c) se realiza a una temperatura entre 75 y 95 °C.
- 5 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el disolvente orgánico polar empleado en la etapa (d) se selecciona de una lista que comprende acetona, metiletilcetona, metanol, etanol, isopropanol, acetato de etilo y tricloroetileno.
- 10 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque el disolvente orgánico empleado en la etapa (e) se selecciona de una lista que comprende n-heptano, n-octano, n-hexano, ciclohexano, tolueno, benceno, éter de petróleo y xilenos.
- 15 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde el sólido tratado con el ferrofluido es un sólido de naturaleza inorgánica que se selecciona de una lista que comprende óxidos e hidróxidos metálicos, óxidos mixtos, sílices y silicatos, alúminas, silicoalúminas, fosfatos, aluminofosfatos, cerámicas porosas, materiales carbonosos o
20 cualquiera de sus combinaciones.
10. Procedimiento según la reivindicación 9 donde el sólido tratado con el ferrofluido se selecciona entre sílices naturales, sílices sintéticas, hidróxidos dobles laminares, arcillas naturales o sintéticas, zeolitas
25 naturales o sintéticas, materiales carbonosos en forma de nanotubos, fibras, pellets, monolitos, tejidos o membranas, materiales vítreos o cerámicas porosas.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde el
30 sólido tratado con el ferrofluido es un sólido de naturaleza orgánica o híbrida orgánica-inorgánica de origen natural o sintético que se selecciona entre materiales celulósicos, materiales lignocelulósicos,

materiales poliméricos, materiales híbridos derivados de arcillas, sílices, vidrios de base silícica o cualquiera de sus combinaciones.

- 5 12. Procedimiento según la reivindicación 11 donde el sólido tratado con el ferrofluido se selecciona entre pieles, lanas, algodón, maderas, corchos, esponjas marinas, fibras vegetales, papel, cartón, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, poliestirenos, polisulfonas, organoarcillas, nanocomposites o bionanocomposites.
- 10 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 donde el tratamiento del sólido con el ferrofluido se realiza por un procedimiento que se selecciona entre inmersión, recubrimiento, impregnación o infiltración.
- 15 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 caracterizado porque el tratamiento del material con el ferrofluido se realiza bajo agitación aplicando un procedimiento que se selecciona de una lista que comprende agitación mecánica, irradiación de ultrasonidos y borboteo de nitrógeno u otro gas.
- 20 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 caracterizado porque se realiza un proceso de secado del material obtenido en la etapa (f) que se selecciona entre secado a presión atmosférica, secado a presión reducida o secado supercrítico.
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación 15 que además comprende una etapa adicional (g) en la que el material resultante de la etapa (f) se somete a tratamiento térmico o de extracción con disolventes polares.
- 30 17. Material superparamagnético obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

18. Uso del material superparamagnético según la reivindicación 17 en procesos de captación, retención, adsorción y absorción, intercambio iónico, catálisis y biocatálisis, soporte de pesticidas, soporte de células, enzimas o fragmentos biológicos, separación, cromatografía y concentración, liberación controlada y dirigida de fármacos, terapias de hipertermia, tratamientos de aguas y descontaminación de suelos, adsorción de gases contaminantes, captación y eliminación de sustancias tóxicas o radiactivas, cargas o aditivos de polímeros, fabricación de paneles para apantallamiento electromagnético y sensores magnéticos.

19. Uso de un ferrofluido no acuoso que comprende nanopartículas de óxidos metálicos asociadas a un agente tensioactivo dispersadas en uno o varios disolventes orgánicos para la obtención de materiales con propiedades superparamagnéticas.

20

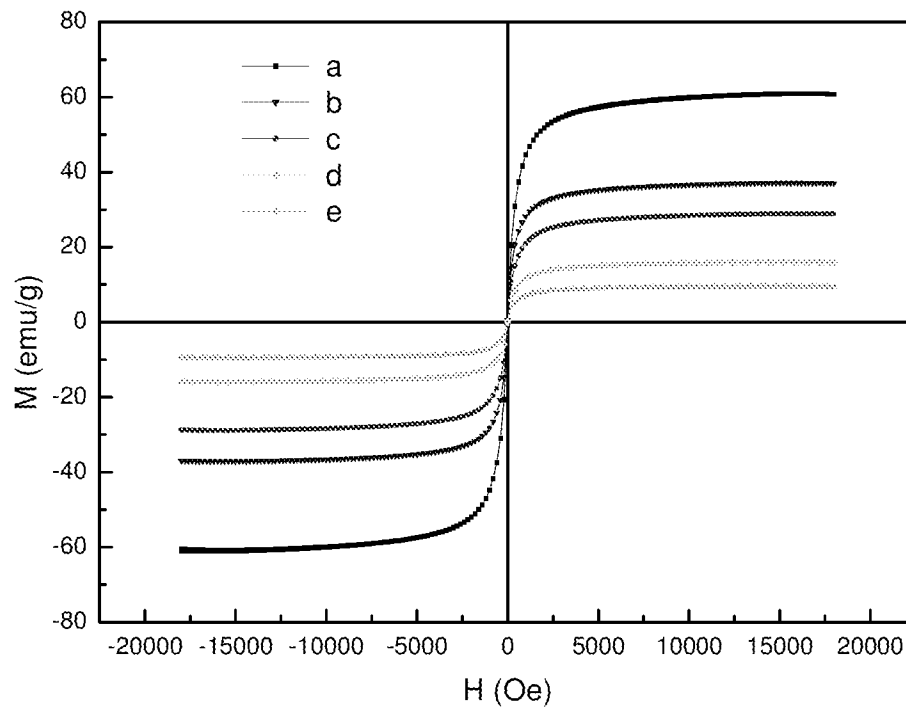


FIG. 1

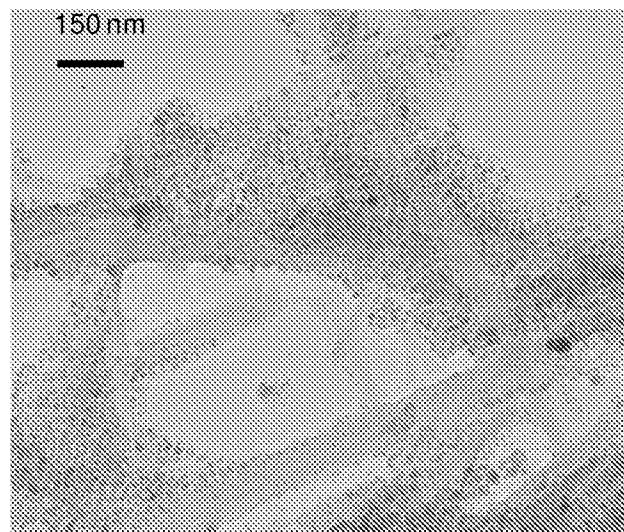


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2011/070145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F, C01G, B82B, B82Y

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)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YE, X.R., et al., Room temperature solvent-free synthesis of monodisperse magnetite nanocrystals, <i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i> , 2006, Vol.6, pps.852-856. Abstract, paragraph: "2.Experimental details".	1-5,7-8,13 y 15
X	JIANG, W., et al., Effect of sodium oleate as buffer on the synthesis of superparamagnetic magnetite colloids, <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> , 2010, Vol.347, pps.1-7, available on line: 01-03-2010, <doi:10.1016/j.jcis.2010.02.055>. Abstract, paragraph:"2.Materials and methods".	1-5,7-8,13 y 15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30/06/2011

Date of mailing of the international search report
(27/07/2011)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. García Poza

Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070145

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MOHAPATRA, M., et al., Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review, International Journal of Engineering Science and Technology, 2010, Vol.2, pps.127-146. Abstract, paragraphs: “3.Synthesis”, “4.Applications” and “5.Conclusions”.	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070145

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/44 (2006.01)

C01G49/02 (2006.01)

B82B1/00 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ES2011/070145

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

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

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

H01F, C01G, B82B, B82Y

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)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	YE, X.R., et al., Room temperature solvent-free synthesis of monodisperse magnetite nanocrystals, <i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i> , 2006, Vol.6, págs.852-856. Resumen, apartado: "2.Experimental details".	1-5,7-8,13 y 15
X	JIANG, W., et al., Effect of sodium oleate as buffer on the synthesis of superparamagnetic magnetite colloids, <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> , 2010, Vol.347, págs.1-7, disponible en línea el 01-03-2010, <doi:10.1016/j.jcis.2010.02.055>. Resumen, apartado: "2.Materials y methods".	1-5,7-8,13 y 15

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"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).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"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> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
30/06/2011

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
27 de julio de 2011 (27/07/2011)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
N° de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. García Poza
N° de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2011/070145

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	MOHAPATRA, M., et al., Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review, International Journal of Engineering Science and Technology, 2010, Vol.2, págs.127-146. Resumen, apartados: “3.Synthesis”, “4.Applications” y “5.Conclusions”.	1-19

CLASIFICACIONES DE INVENCION

H01F1/44 (2006.01)

C01G49/02 (2006.01)

B82B1/00 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)