

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

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2017/115330 A1

(43) Fecha de publicación internacional
6 de julio de 2017 (06.07.2017)

WIPO | PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B22F 1/00 (2006.01) **B22F 9/24** (2006.01)
B22F 9/18 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/IB2016/058110

(22) Fecha de presentación internacional:
30 de diciembre de 2016 (30.12.2016)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
201503794
30 de diciembre de 2015 (30.12.2015) CL

(71) Solicitante: **UNIVERSIDAD DE CHILE** [CL/CL];
Avenida Libertador Bernardo O'Higgins 1058, Santiago,
Santiago, 8330111 (CL).

(72) Inventores: **LOZANO ZARTO, Harold Ivan**; Las
Palmeras 3425, Ñuñoa, Santiago, 7800003 (CL).
BENAVENTE ESPINOSA, Eglantina Javiera; Av. José
Pedro Alessandri 1242, Ñuñoa, Santiago, 7800002 (CL).
MENDIZABAL EMALDIA, Fernando Javier; Las
Palmeras 3425, Ñuñoa, Santiago, 7800003 (CL).
GONZALEZ MORAGA, Guillermo Antonio Alberto;
Las Palmeras 3425, Ñuñoa, Santiago, 7800003 (CL).

(74) Mandatario: **CLARKE MODET & CO CHILE**;
Huérfanos 835, Santiago, Santiago, 8320176 (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, 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, 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.

(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).

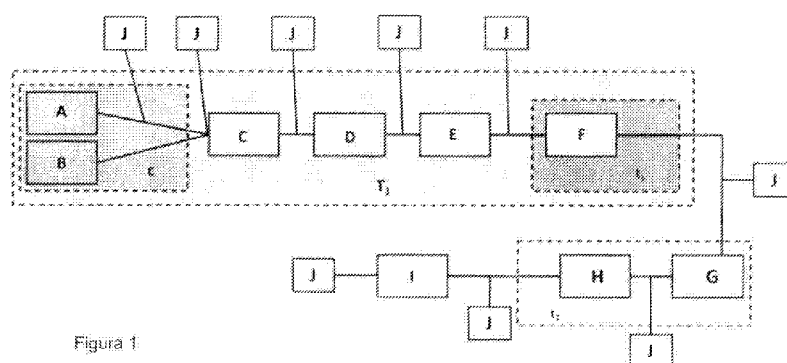
Declaraciones según la Regla 4.17:

— sobre la identidad del inventor (Regla 4.17(i))

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COPPER NANOPARTICLES AND USE OF SAID PARTICLES

(54) Título : MÉTODO DE OBTENCIÓN DE NANO PARTÍCULAS DE COBRE Y USO DE DICHAS PARTÍCULAS



(57) Abstract: The invention relates to copper nanoparticles and to a method for producing same, comprising the following steps: dissolving at least one copper salt, oxide or hydroxide in distilled water in a recipient; dissolving at least one stabiliser in distilled water in a recipient; mixing the two solutions in a reactor; adding a primary complexing agent; adding an alkali; adding an anti-foaming agent; adding at least one reducing agent, stopping the reaction by cooling to a reaction temperature of between 0°C and 25°C while maintaining the stirring; adding at least one antioxidant; adding at least one secondary complexing agent; and maturing and washing the mixture. The invention also relates to the use of copper nanoparticles.

(57) Resumen: Nano partículas de cobre y método de obtención de ellas que comprende las siguientes etapas: disolver en un recipiente al menos una sal, óxido o hidróxido de cobre en agua destilada; disolver en un recipiente al menos un estabilizante en agua destilada; mezclar las dos soluciones en un reactor; adicionar un acomplexante 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 acomplexante secundario; madurar y lavar la mezcla. Uso de las nanopartículas de cobre.



WO 2017/115330 A1



-
- | | | |
|--|-------------------|--|
| — sobre el derecho del solicitante para solicitar y que le sea concedida una patente (Regla 4.17(ii)) | Publicada: | — con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3)) |
| — sobre el derecho del solicitante a reivindicar la prioridad de la solicitud anterior (Regla 4.17(iii)) | — | antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h)) |
| — sobre la calidad de inventor (Regla 4.17(iv)) | | |

MÉTODO DE OBTENCIÓN DE NANO PARTÍCULAS DE COBRE Y USO DE DICHAS PARTÍCULAS

CAMPO DE LA INVENCION

5 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. En particular, la presente invención se relaciona con un método de obtención de dichas nanopartículas de cobre que utiliza bajas cantidades de estabilizantes, de antioxidantes y contra-ión de la sal de cobre, generando una maduración hacia morfologías no esféricas de la NPs
10 que presentan finalmente propiedades ópticas tales como la birrefringencia.

Específicamente, se describe un método para la fabricación de NPs metálicas con dependencia angular en la transmisión de luz, en agua y en ambiente abierto a la atmosfera, que produce suspensiones con alta carga de partículas resistentes a la oxidación prematura.

15

ESTADO DEL ARTE

Dentro de la bibliografía existente, se describen variados métodos que producen nanopartículas NPs de cobre. Entre ellos los más conocidos corresponden al método del poliol, el tratamiento hidrotermal, la síntesis en dos fases, en una sola fase apolar, y la
20 síntesis en fase acuosa.

En el caso de la solicitud de patente US20100172997A, de fecha 30 de diciembre de 2008, se describe una composición de nanopartículas metálicas, su método de fabricación y uso de la misma, mediante la conversión de un metal (I) a un metal (O) y para formar una o más nanopartículas metálicas de metal (O). Una o más nanopartículas metálicas
25 se estabilizan con uno o más estabilizadores biocompatibles (Quitosano) para evitar la aglomeración y hacerlos susceptibles para aplicaciones biomédicas.

En la solicitud de patente internacional WO2010010569A, de fecha 24 de Julio de 2008, se hace referencia a un procedimiento que comprende la preparación de nanopartículas metálicas (cobre, oro, plata, platino, zinc, magnesio, titanio o aleaciones) en presencia de
30 un agente estabilizante (quitosano, citrato trisódico), en el que el agente estabilizante se

añade junto con el agente de reducción (dihidrato de citrato trisódico, ácido ascórbico, tirosina, hidrazina) y la adición de las nanopartículas metálicas a la ceniza de cascarilla de arroz para obtener ceniza de cáscara de arroz con nanopartículas metálicas unidas.

5 En la solicitud de patente US 2010269635 describe procesos para la producción de nanopartículas metálicas. En un aspecto, la invención es un procedimiento que comprende las etapas de mezclar una primera solución calentada que comprende una base y/o un agente reductor (por ejemplo, un agente reductor no poliol), un poliol y un polímero de vinilpirrolidona con una segunda solución que comprende un precursor de metal que es capaz de ser reducido a un metal por el poliol. En otro aspecto, la
10 invención es un proceso que incluye las etapas de calentar un polvo de un polímero de vinilpirrolidona; formando una primera solución que comprende el polvo y un poliol; y mezclar la primera solución con una segunda solución que comprende un precursor de metal capaz de ser reducido a un metal por el poliol.

En los métodos descritos en el estado del arte que utilizan un medio acuoso, se observa
15 que todos ellos utilizan en su mayoría sales de cobre I y II. Aunque algunos involucran el uso del poli(vinilpirrolidona) (PVP) como estabilizador, ninguno hace uso de poliaminosacáridos como estabilizante o protector a la oxidación. En general, estos métodos trabajan con concentraciones de 2, 5, 10 Y hasta 100 veces más bajas que las concentraciones utilizadas en el método de la presente solicitud, lo que obliga a que
20 emplear extracciones con solventes orgánicos.

Tal como se puede observar en el estado del arte, aquellos métodos que trabajan con protectores poliméricos (poli(vinilpirrolidona) PVP) deben hacerlo bajo una atmósfera inerte. Estas condiciones específicas, encarecen los costos de elaboración de las nanopartículas y dificulta la aplicación del método.

25 Del mismo modo, el rango de pH > 5, preferentemente un pH entre 5 y 12,5; de la presente invención es mayor que los reportados en el estado del arte. Esto ofrece una mayor versatilidad en la regulación de los parámetros de la síntesis y una mayor estabilidad química de las nanopartículas en medios medianamente ácidos o básicos.

30 El método de obtención de nanopartículas (NPs) de cobre estables en condiciones ambientales mediante procedimientos ambientalmente benignos, logra reemplazar las nanopartículas (NPs) de oro o plata por NPs metálicas con propiedades similares pero a

con un menor costo para su uso en aplicaciones comerciales.

Entre estas aplicaciones comerciales encontramos cableado, encapsulamiento, y conexiones eléctricas en electrónica y microelectrónica; conductores transparentes de alto rendimiento para pantallas táctiles, sensores capacitivos, blindajes contra interferencia electromagnética y uso de NPs o compositos como bactericidas para protección ambiental, textiles y vestuario, alimentos, o la manufacturas de electrodomésticos con recubrimiento a base de ese tipo de materiales.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10 En la Figura 1 se observa el esquema general del método de obtención de nanopartículas de cobre de la presente invención.

A: Sal u óxido de Cobre; B: Molécula o polímero estabilizante; C: Acomplejante Primario; D: álcali para ajustar pH; E: Antiespumante; F: Reductor; G: Antioxidante; H: Acomplejante Secundario; 1: Limpieza y/o purificación de nanopartículas con agua, etanol, etc.; J: Polímero secundario o molécula modificante; y condiciones de síntesis (t_1 , T_1 , t_2).

En la Figura 2 se observa la distribución de tamaño (número de partículas determinado por análisis DLS) de las nanopartículas de cobre metálico obtenidas según el ejemplo 1.

20 En la Figura 3 se observa el Espectro UV-Vis de la muestra obtenida según ejemplo 1. El máximo de absorción por Plasmón de resonancia está entre 573nm y 578nm.

En la Figura 4 se observa un Termograma de pérdida de masa (TG) por calentamiento progresivo hasta 800°C en N₂ de las nanopartículas según ejemplo 1.

25 En la Figura 5 se observan Espectros UV-Vis de muestra obtenida según ejemplo 2. El máximo de absorción por Plasmón de resonancia entre 579 nm (24 h tras finalizar la síntesis) y 595nm (lavadas después de 3 días).

30 En la Figura 6 se observan los Espectros UV-Vis de muestra obtenida según el método del ejemplo 3. En la primera fase de crecimiento, se presenta un Plasmón de resonancia a 580nm, en la segunda fase aparece un segundo Plasmón cerca de los 700nm cuando se inicia el crecimiento anisotrópico. La tercera fase muestra claramente la presencia de los dos plasmones con igual intensidad. Tras el proceso de maduración el segundo Plasmón

aumenta su intensidad induciendo un cambio de forma del espectro.

En la Figura 7 se observan los Espectros UV-Vis de muestra obtenida según el método de la presente invención (ejemplo 4), mostrando ejemplo de las propiedades ópticas de las nanopartículas por crecimiento anisotrópico. El trazo continuo con cuadrados es el espectro tomado por reflectancia difusa y el trazo discontinuo con círculos es el espectro tomado por transmisión (espectro de absorción). El cambio en el perfil indica que existen diferencias en la forma en que interactúan las nanopartículas con la luz (forma transmitida y/o reflejada).

En la Figura 8 se observa la aplicación de las nuevas partículas con propiedades ópticas obtenidas con la invención. Las membranas poliméricas con nanopartículas de cobre presentan dependencia entre la intensidad y contraste de la luz transmitida con el ángulo de observación. En la figura A de la izquierda se presenta las fotos de las membranas en tres ángulos de observación (30°, 45° Y 60°). En la figura B de la derecha, se muestran los perfiles de la membrana con y sin nanopartículas respecto al valor de referencia sin membrana.

En la Figura 9 se observa el Espectro UV-Vis de la muestra obtenida según el método de la presente invención (ejemplo 2). En esta figura se comparan los espectros de absorción UV-Vis de una muestra con 1 día después de la síntesis y tras 90 días de almacenamiento con bajo contenido de O₂. El máximo de absorción por Plasmón de resonancia cambio de 587nm a 600nm. No hay presencia de cobre oxidado (Cu²⁺).

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El método de obtención de nanopartículas de cobre estables y en condiciones ambientales benignas, comprende las siguientes etapas:

- i) Disolver en un recipiente al menos una sal, óxido o hidróxido de cobre en agua destilada hasta lograr una concentración molar de 0,1 a 1,5 M, en donde la sal de cobre es seleccionada a partir de Cloruro de cobre (I) (CuCl), Cloruro de cobre (II) (CuCl₂), Cianuro de cobre (I) (CuCN), Sulfato de cobre (CuSO₄), nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂), acetato de cobre (CH₃COO)₂Cu, Carbonato de cobre (CuCO₃), acetilacetato de cobre C₅H₇CuO₂, perclorato de cobre (II) Cu(ClO₄)₂, estearato de cobre (II), etilendiamina de cobre (II), trifluoroacetilacetato de cobre (II),

hexafluoroacetilacetato de cobre (II), formiato de cobre (II), metacrilato de cobre (II), neodecanoato de cobre (II), etilhexanoato de cobre (II), trifluoroacetato de cobre (II), y otras fuentes de cobre tales como, óxido de cobre (I) (Cu_2O), óxido de Cobre (II) (CuO), hidróxido de cobre (II) (CuOH)₂.

5 ii) Disolver en un recipiente al menos un estabilizante en agua destilada hasta lograr una concentración molar de 0,5 a 20 M, en donde el estabilizante es seleccionado a partir de polímeros: poli(vinilpirrolidona) (PVP), polivinil alcohol, policarbonatos, polifenoles, polietilenglicol y polioles como etilenglicol, dietilenglicol, tri-etilenglicol, propilenglicoles, alquildioles como butanodiolos, dipropilenglicol y polietilenglicoles, 10 quitosano y sus derivados, poliacidos y derivados de estos, mercaptoalcanoatos, y ácidos oxibenzoicos. Aquí, los poliacidos incluyendo 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), and poli(acrilamida - ácido coacrílico), acetatos de celulosa, polivinilacetatos, 15 polisulfona, polifenilsulfonas, polietersulfonas, policetonas, polietercetonas, poliésteres, poliacetatos, polímeros y copolímeros de dos o más de estos y los derivados incluyendo entre otros cualquiera o más de los seleccionados de un grupo de sales de amonio, sódico o potásico de los poliacidos. pero no se limita a estos.

20 iii) Mezclar las dos soluciones preparadas en la etapa i) y ii) en un reactor, con agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm por un tiempo de homogenización entre 1 min y 24 horas.

iv) Adicionar a la mezcla de reacción de la etapa iii) un acomplejante primario en una concentración molar 5 a 12 M con agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm por un tiempo entre 1 min y 24 horas, en donde el acomplejante primario es seleccionado de entre 25 amoníaco (NH_3), hidróxido de amonio, 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, 30 terbutilamina, anilina, o cualquier bases de Schiff, pero no es limitado a estos.

v) Adicionar un álcali a la mezcla de reacción de la etapa iv), hasta ajustar la mezcla a

un pH > 5, preferentemente un pH entre 5 y 12,5; en donde el álcali se selecciona de 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.

5 vi) Adicionar antiespumante a la mezcla de reacción de la etapa v) en una concentración no mayor de 1% del total de la mezcla y calentar la mezcla de reacción entre 25-120°C con agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm; en 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-
10 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, ya base de polímeros, pero no limitado a estos.

15 vii) Adicionar al menos un reductor a la mezcla de reacción en agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm de la etapa vi) que se encuentra en una concentración molar 0,5 a 3 M Y mantener agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm de la mezcla de reacción por un tiempo entre 1 min y 24 horas de reducción; en donde el reductor se selecciona de entre monohidrato de hidracina y derivados, hidroxilamina y sus derivados,
20 alcoholes monohídricos como metanol, etanol, aldehídos como formaldehído, formiato de amonio, acetaldehído y propanioaldehído o sales de estos, hipofosfitos, sulfitos, tetrahidrobóratos, 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
25 ácido ascórbico, ácido cítrico, pero no es limitado a estos.

viii) Detener la reacción de la etapa vii) enfriando a una temperatura de reacción de entre 0°C-25°C manteniendo la agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm.

ix) Adicionar al menos un antioxidante pre-disuelto en agua destilada con una concentración molar 0,5 a 3 M en la mezcla de reacción de la etapa viii), en donde el
30 antioxidante sea seleccionado de 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.

x) Adicionar al menos un acomplejante secundario pre-disuelto en agua destilada en una concentración molar 0,1 a 1,5 M a la mezcla de reacción de la etapa ix), en donde el acomplejante secundario es seleccionado de entre ácidos carboxílicos y sus derivados, ácidos dicarboxílicos, ácidos carboxílicos insaturados, amoniaco (NH₃), hidróxido de amonio, aminas primarias y secundarias. De los ácidos carboxílicos y sus derivados se selecciona del grupo de ácido ascórbico, ácido cítrico, ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, como ácido benzoico, ácido fenilacético pero no es limitado 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 es limitado a estos. Así 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, sin limitar a estos. Asimismo, las aminas primarias y secundarias se seleccionan de: isopropilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, , pero no es limitado a estos.

xi) Madurar la mezcla de la etapa x) 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 entre 5 a 10.000 rpm.

xii) 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, o una mezcla de estos, pero no es limitado a estos.

Finalmente, de manera alternativa es posible adicionar un polímero secundario o una molécula modificante en cualquiera de las etapas i), iii), iv), v), vi), vii), x), xi) y xii), en donde el polímero secundario es seleccionado del grupo de polímeros tales como poli(vinilpirrolidona) (PVP), polivinil alcohol, policarbonatos, polifenoles, polietilenoglicol y polioles tales como etilenglicol, dietilenglicol, tri-etilenglicol, propilenglicoles, alquildioles como butanodioles, dipropilenglicol y polietilenglicoles, quitosano y sus

derivados, poliácidos y derivados de estos, mercaptoalcanoatos, y ácidos oxibenzoico; en donde los poliácidos incluyen uno o más de los seleccionados del grupo de ácido poli(acrílico), ácido poli(maleico), poli(metil metacrilato), poli(ácido acrílico - co - ácido metacrilico), poli(ácido maleico-co-ácido acrílico), and poli(acrilamida - ácido coacrílico), acetatos de celulosa, polivinilacetatos, polisulfonas, polifenilsulfonas, polietersulfonas, policetonas, polietercetonas, poliésteres y sus derivados, incluyendo uno o más de los seleccionados del grupo de sales de amonio, sódico o potásico de los poliácidos, polímeros inorgánicos tipo fosfacenos y en 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, fosforo o mezcla de ellos, con uno o más grupos funcionales, que además pueden ser complejos organometalicos, clústers o mezcla de átomos, grupos funcionales homo- y heteronucleares, y moléculas con propiedades químicas y física definidas, sin limitar a estos.

Con este método se obtienen nanopartículas esféricas de tamaños entre los 10 nm y los 200 nm, en donde el tamaño de las nanopartículas puede ser regulado variando la relación molar entre la sal de cobre y el estabilizante polimérico. Además, muestran un espectro UV-Vis con un plasmón que se mueve desde los 579 nm a los 595 nm.

Con estas nanopartículas obtenidas a partir del método descrito anteriormente, se prepararon membranas poliméricas, en una matriz a base de quitosano y otra depolimetilmetaacrilato (PMMA) por el método de gel-casting con contenidos de nanopartículas de hasta un 15%, en base a la matriz.

El presente método de obtención da como resultado nanopartículas de cobre con una maduración a morfologías no esféricas de las NPs de cobre que presentan variaciones en la interacción con la luz, tanto en la transmitancia como en la reflectancia de la misma.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

EJEMPLO 1. Ejemplo de obtención de nanopartículas de cobre de tamaño 40 nm.

Se mezclan dos soluciones preparadas previamente: una por la disolución de 0,9983 g de la sal de cobre $(CH_3COO)_2Cu$ en 20 mL de agua destilada y la otra por la disolución de 5,550 g de PVP (40 kDa) como estabilizante polimérico en 20 mL de agua destilada, por 30 min con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Se adicionan a la mezcla 3,0 mL de

NH₃. Se agita la mezcla por 30 min. Se adicionan 0,050 g de NaOH a la mezcla anterior, para ajustar el pH a un valor mayor a 10,5. Se adicionan 0,01 mL del antiespumante 1-octanol, a la mezcla de reacción, y se calienta la mezcla de reacción a 95°C con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Cuando se alcanza la temperatura, se adicionan 0,8495 mL de monohidrato de hidracina y se deja reaccionar la mezcla por 60 min con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Al finalizar ese tiempo se detiene la reacción enfriando a 25°C de temperatura pero con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm.

Luego, se adicionan 0,8806 g de ácido ascórbico pre-disuelto en 5 mL de agua destilada junto con 1,4705 g de citrato de sodio pre-disuelto en 5 mL de agua destilada.

La mezcla se deja madurar por 2 horas a temperatura de 25°C con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm y luego se deja madurar 1 día a una temperatura de 60°C sin agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Las nanopartículas obtenidas se lavan con etanol por diálisis.

En las figuras 2, 3, y 4, se muestran los resultados de los análisis de caracterización de las nanopartículas.

En la figura 2 se presenta la Distribución de tamaño (por número, según análisis DLS) de las nanopartículas de cobre metálico. Se presenta una distribución homogénea de nanopartículas de 40nm.

Los Espectro UV-Vis (Figura 3) mostraron un máximo de absorción por Plasmón de resonancia entre 573nm y 578nm indicando un tamaño nanométrico y que fue confirmado por TEM. La Figura 4, muestra que el estabilizante residual en las nanopartículas después de limpiarlas no es superior al 6%.

EJEMPLO 2.

Ejemplo de obtención de nanopartículas de cobre de tamaño 60 nm.

Se mezclan dos soluciones preparadas previamente: una por disolución de 4,9913 g de (CH₃COO)₂Cu en 100 mL de agua destilada y la otra por disolución de 13,8750 g de PVP (140 kD) en 100 mL de agua destilada; con 30 min de agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Se adicionan a la mezcla 14,95 mL de NH₃ como acomplexante. Se agita la mezcla por 30 min. Se adicionan 10 mL de NaOH 5M a la mezcla anterior, para ajustar el pH a un

valor mayor a 10,5. Se adicionan 0,1 mL del antiespumante (1-octanol) a la mezcla de reacción, y se calienta la mezcla de reacción a 85°C con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Al alcanzar la temperatura se adicionan 4,2473 mL de monohidrato de hidracina y se deja reaccionar la mezcla por 60 min con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Al cabo de este tiempo se detiene la reacción enfriando a 21°C de temperatura pero con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Se adicionan 4,4030 g de ácido ascórbico pre-disuelto en 12,5 mL de agua destilada junto con 7,3525 g de citrato de sodio pre-disuelto en 12,5 mL de agua destilada.

La mezcla se deja madurar de 2 horas a temperatura de 25°C con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm y luego se deja madurar 2 días a temperatura de 25°C sin agitación. en el rango de 5 a 10000 rpm Las nanopartículas así obtenidas se lavan por diálisis con agua desionizada.

En la figura 5 se muestran los espectro UV-Vis de una muestra de este ejemplo después de sintetizado (24 horas) en comparación con aquel obtenido para las nanopartículas después de lavarlas a los 3 días. El plasmón se mueve desde los 579 nm a los 595 nm evidenciando que no existe un crecimiento desmedido de las nanopartículas.

EJEMPLO 3

Ejemplo de obtención de nanopartículas de cobre de tamaño 100nm, en donde se muestran las propiedades ópticas de las mismas.

Se mezclan dos soluciones preparadas previamente: una por disolución de 4,9913 g de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ en 100 mL de agua destilada y la otra por disolución de 13,8750 g de PVP (140 kD) en 100 mL de agua destilada; con 30 min de agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Se adicionan a la mezcla 14,95 mL de NH_3 como acomplejante. Se agita la mezcla por 30 min. Se adicionan 10 mL de NaOH 5M a la mezcla anterior, para ajustar el pH a un valor mayor a 10,5. Se adicionan 0,1 mL del antiespumante (1-octanol) a la mezcla de reacción, y se calienta la mezcla de reacción a 80°C con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm. Al alcanzar la temperatura se adicionan 4,2473 mL de monohidrato de hidracina y se deja reaccionar la mezcla por 60 min con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm. Al cabo de este tiempo se detiene la reacción enfriando a 20°C de temperatura pero con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm. Se adicionan 4,4030 g de

ácido ascórbico pre-disuelto en 12,5 mL de agua destilada junto con 7,3525 g de citrato de sodio pre-disuelto en 12,5 mL de agua destilada.

La mezcla se deja madurar de 2 horas a temperatura de 25°C con agitación en el rango de 5 a 10.000 rpm y luego se deja madurar 15 días a temperatura de 25°C sin agitación en el
5 rango de 5 a 10.000 rpm. Las nanopartículas así obtenidas se lavan por diálisis con agua desionizada.

En la figura 6, se muestran los Espectros UV-Vis de una muestra de nanopartículas a diferentes estadios de maduración y/o crecimiento. En la primera fase de crecimiento, se presenta un Plasmón de resonancia a 580nm, en la segunda fase un segundo plasmón
10 aparece cerca de los 700nm cuando se inicia el crecimiento anisotrópico. La tercera fase muestra claramente la presencia de los dos plasmones con igual intensidad, posterior a esto, la maduración finalmente hace que el segundo plasmón aumente su intensidad haciendo que el espectro cambie la forma

15 EJEMPLO 4

Ejemplo de nanopartículas de cobre de un tamaño de 150nm con propiedades ópticas.

Se mezclan dos soluciones preparadas previamente: una por disolución de 9,9825 g de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ en 200 mL de agua destilada y la otra por disolución de 55,5000 g de PVP (140 kD) en 200 mL de agua destilada; con 30 min de agitación en el rango de 5 a 10000
20 rpm. Se adicionan a la mezcla 30 mL de NH_3 como acomplejante. Se agita la mezcla por 30 min. Se adicionan 20 mL de NaOH 5M a la mezcla anterior, para ajustar el pH a un valor mayor a 10,5. Se adicionan 0,3 mL del antiespumante (1-octanol) a la mezcla de reacción, y se calienta la mezcla de reacción a 70°C con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Al alcanzar la temperatura se adicionan 4,2473 mL de monohidrato de
25 hidracina y se deja reaccionar la mezcla por 60 min con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Al cabo de este tiempo se detiene la reacción enfriando a 18°C de temperatura pero con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Se adicionan 8,8060 g de ácido ascórbico pre-disuelto en 50,0 mL de agua destilada junto con 14,7050 g de citrato de sodio pre-disuelto en 50,0 mL de agua destilada. La mezcla se deja madurar de 24
30 horas a temperatura de 60°C con agitación en el rango de 5 a 10000 rpm y luego se deja madurar 15 días a temperatura de 25°C sin agitación en el rango de 5 a 10000 rpm. Las

nanopartículas así obtenidas ser lavan por diálisis.

Con las nanopartículas obtenidas en el ejemplo 4, se procede a preparar dos membranas poliméricas, una a matriz base de quitosano y otra a base de polimetilmetaacrilato (PMMA) por el método de gel-casting con contenidos de nanopartículas de hasta un 15% de la matriz base. Las membranas mostraron un color diferente al ser observadas con diferentes ángulos de iluminación. Para evaluar este efecto se midió el espectro de absorción de luz UV-visible por dos métodos, uno mediante la medición con reflectancia difusa (luz reflejada) y otro de absorción (luz transmitida).

En la figura 7 se muestran los resultados de este análisis de las propiedades ópticas de las nanopartículas debidas al crecimiento anisotrópico. El trazo continuo con cuadrados es el espectro tomado por reflectancia difusa y el trazo discontinuo con círculos es el espectro tomado por transmisión (espectro de absorción). El cambio en el perfil indica que existen diferencias en la forma en que interactúan las nanopartículas con la luz (forma transmitida y/o reflejada). Este tipo de comportamiento de las nanopartículas frente a la luz, es obtenible únicamente por el método de la invención, junto a la elevada estabilidad y la producción en medio acuoso y con atmosfera abierta constituye grandes ventajas frente a los demás métodos conocidos en el estado del arte para la aplicación de las nanopartículas de cobre en el cableado, encapsulamiento, y conexiones eléctricas en electrónica y microelectrónica; conductores transparentes de alto rendimiento para pantallas táctiles, sensores capacitivos, blindajes contra interferencia electromagnética y uso de NPs o compositos de las mismas como bactericidas para protección ambiental, textiles y vestuario, alimentos, o la manufactura de electrodomésticos con recubrimiento a base de ese tipo de materiales

REIVINDICACIONES

1. Un método de obtención de nanopartículas de cobre CARACTERIZADO porque comprende las siguientes etapas:

- 5 i) disolver en un recipiente al menos una sal, óxido o hidróxido de cobre en agua, preferentemente agua destilada, hasta lograr una solución de una concentración desde 0,1 M hasta 1,5 M;
- ii) disolver en un recipiente al menos un estabilizante en agua, preferentemente destilada, hasta lograr una solución de estabilizante de una concentración desde
10 0,5 hasta 20 M;
- iii) mezclar las dos soluciones en un reactor y mantener con agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm por un tiempo de entre 1 min y 24 horas;
- iv) adicionar a la mezcla de reacción obtenida en la etapa iii) al menos un
15 acomplejante primario en una concentración molar desde 5 hasta 12 M, agitando la mezcla de reacción de acomplejamiento por un tiempo entre 1 min y 24 horas;
- v) adicionar un álcali a la mezcla de reacción anterior, hasta ajustar la mezcla a un pH > 5;
- vi) luego adicionar un antiespumante a la mezcla de reacción en una concentración no mayor a 1% del total de la mezcla y calentar la mezcla de reacción entre 25-
20 120°C con agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm;
- vii) adicionar al menos un reductor a la mezcla de reacción de la etapa vi) con agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm que se encuentra en una concentración molar desde 0,5 hasta 3 M; agitando la mezcla de reacción por un tiempo entre 1 min y 24 horas de reducción;
- 25 viii) detener la reacción enfriando a una temperatura de reacción de entre 0°C a 25°C manteniendo la agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm;
- ix) adicionar al menos un antioxidante pre-disuelto en agua destilada con una concentración molar desde 0,5 hasta 3 M;
- x) adicionar al menos un acomplejante secundario pre-disuelto en agua destilada en
30 una concentración molar desde 0,1 hasta 1,5 M;
- xi) madurar la mezcla de la etapa x) por un tiempo de 1 min a 15 días, a una temperatura de 10°C a 70°C con o sin agitación en el rango de entre 5 a 10.000 rpm;
- xii) lavar las nanopartículas por centrifugación y/o diálisis con al menos un

solvente.

2. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque la sal, óxido o hidróxido de cobre de la etapa i) es seleccionado desde el grupo que consiste de cloruro de cobre (I) (CuCl), cloruro de cobre (II) (CuCl_2), cianuro de cobre (I) (CuCN), sulfato de cobre (CuSO_4), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), acetato de cobre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$), carbonato de cobre (CuCO_3), acetilacetonato de cobre $\text{C}_5\text{H}_7\text{CuO}_2$, perclorato de cobre (II), estearato de cobre (II), etilendiamina de cobre (II), trifluoroacetilacetonato de cobre (II), hexafluoroacetilacetonato de cobre (II), formiato de cobre (II), metacrilato de cobre (II), neodecanoato de cobre (II), etilhexanoato de cobre (II), trifluoroacetato de cobre (II), óxido de cobre (I) (Cu_2O), óxido de Cobre (II) (CuO), hidróxido de cobre (II) (CuOH)₂.
3. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 2, CARACTERIZADO porque el estabilizante de la etapa ii) se selecciona desde el grupo que consiste de polímeros tales como poli(vinilpirrolidona) (PVP), polivinil alcohol, policarbonatos, polifenoles, polietilenglicol y polioles tales como etilenglicol, dietilenglicol, tri-etilenglicol, propilenglicoles, alquildioles como butanodiol, dipropilenglicol y polietilenglicoles, quitosano y sus derivados, poliacidos y derivados de estos, mercaptoalcanoatos, y ácidos oxibenzoico; en donde los poliacidos incluyen uno o más de los seleccionados del grupo de ácido poli(acrílico), ácido poli(maleico), poli(metil metacrilato), poli(ácido acrílico - co - ácido metacrílico), poli(ácido maleico-co-ácido acrílico), and poli(acrilamida - ácido coacrílico), acetatos de celulosa, polivinilacetatos, polisulfonas, polifenilsulfonas, polietersulfonas, policetonas, polietercetonas, poliésteres y sus derivados, incluyendo uno o más de los seleccionados del grupo de sales de amonio, sódico o potásico de los poliacidos.
4. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 3, CARACTERIZADO porque el acomplexante primario de la etapa iv) es seleccionado del grupo que consiste en amoníaco (NH_3), hidróxido de amonio y del grupo de aminas primarias y secundarias tales como isopropilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dipentilamina,

dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, terbutilamina, anilina o bases de Schiff.

5. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 4, CARACTERIZADO porque el álcali de la etapa v) se selecciona de entre hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de litio (LiOH),
5 hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), de bario ($Ba(OH)_2$), de calcio ($Ca(OH)_2$) y bases de Arrhenius.
6. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 5, CARACTERIZADO porque el antiespumante de la etapa vi) se selecciona de alcoholes de alto peso molar tales como hexanol, heptanol, octanol,
10 nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol y sus derivados ramificados; en donde además el antiespumante es seleccionado 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, ya base de polímeros.
- 15 7. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 6, CARACTERIZADO porque el reductor de la etapa vii) se selecciona de entre monohidrato de hidracina y sus derivados; hidroxilamina y sus derivados; alcoholes monohídricos tales como metanol, etanol; aldehídos tales como formaldehído, formiato de amonio, acetaldehído y propanoaldehído o sales de estos;
20 hipofosfitos, sulfitos, tetrahidrobóratos, 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 tales como ácido ascórbico y ácido cítrico.
8. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 7, CARACTERIZADO porque el antioxidante de la etapa ix) se selecciona de entre ácidos carboxílicos y sus derivados como ácido ascórbico, ácido cítrico, monohidrato de hidracina y derivados, hidroxilamina y sus derivados,
25 alcoholes monohídricos tales como metanol, etanol, aldehídos como formaldehído, formiato de amonio, acetaldehído y propanoaldehído o sales de estos, hipofosfitos.
- 30 9. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a las

reivindicaciones 1 a 8, CARACTERIZADO porque el acomplejante secundario x) es seleccionado de entre ácidos carboxílicos y sus derivados, ácidos dicarboxílicos, ácidos carboxílicos insaturados, amoníaco (NH_3), hidróxido de amonio, aminas primarias y secundarias.

5 10. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a la reivindicación 9, CARACTERIZADO porque los ácidos carboxílicos y sus derivados seleccionan de entre ácido ascórbico, ácido cítrico, ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos.

11. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a la reivindicación 10, CARACTERIZADO porque los ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos
10 se seleccionan de entre ácido benzoico y ácido fenilacético.

12. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a la reivindicación 9, CARACTERIZADO porque los ácidos dicarboxílicos se seleccionan de entre ácido etanodioico, ácido propanodioico, ácido butanodioico, ácido pentanodioico, ácido hexanodioico, ácido heptanodioico, ácido octanodioico, ácido nonodioico,
15 ácido decadioico, ácido butenodioico, ácido ftálico, ácido 2,4-difenilciclobutan-1,3-dicarboxílico, ácido 3,4-difenilciclobutan-1,2-dicarboxílico.

13. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a la reivindicación 9, CARACTERIZADO porque las aminas primarias y secundarias se seleccionan de entre isopropilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina y octilamina.

20 14. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 13, CARACTERIZADO porque el solvente de la etapa xii) es seleccionado entre agua, preferiblemente desionizada, y solventes monopróticos tales como metanol, etanol, isopropanol, acetona.

15. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque en la etapa v) el pH se debe ajustar a un valor entre 5 y
25 12,5.

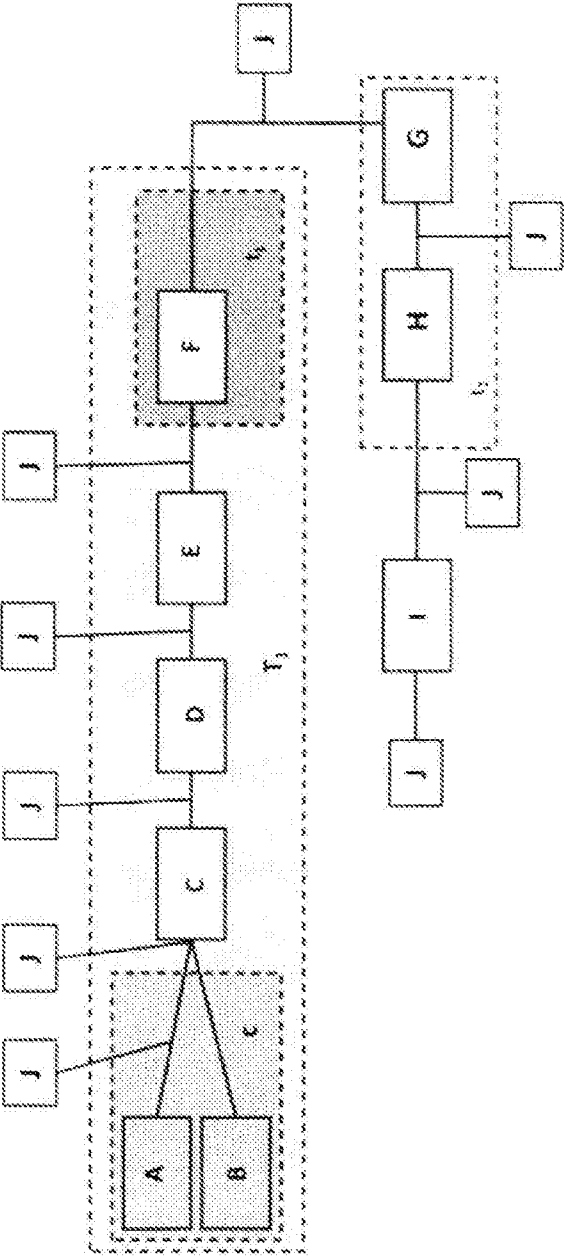
16. El método de obtención de nanopartículas de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque se adiciona un polímero secundario o una molécula modificante en cualquiera de las etapas i), iii), iv), v), vi), vii), x), xi) y xii), en donde el

polímero secundario es seleccionado del grupo de polímeros tales como poli(vinilpirrolidona) (PVP), polivinil alcohol, policarbonatos, polifenoles, polietilenoglicol y polioles tales como etilenglicol, dietilenglicol, tri-etilenglicol, propilenglicoles, alquildioles como butanodiolos, dipropilenglicol y polietilenglicoles, quitosano y sus derivados, poliácidos y derivados de estos, mercaptoalcanoatos, y ácidos oxibenzoico; en donde los poliácidos incluyen uno o más de los seleccionados del grupo de ácido poli(acrílico), ácido poli(maleico), poli(metil metacrilato), poli(ácido acrílico - co - ácido metacrílico), poli(ácido maleico-co-ácido acrílico), and poli(acrilamida - ácido coacrílico), acetatos de celulosa, polivinilacetatos, polisulfonas, polifenilsulfonas, potetersulfonas, policetonas, polietercetonas, poliésteres y sus derivados, incluyendo uno o más de los seleccionados del grupo de sales de amonio, sódico o potásico de los poliácidos y polímeros inorgánicos tipo fosfacenos y en 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 mezcla de ellos, con uno o más grupos funcionales, que además pueden ser complejos organometálicos, clúster o mezcla de átomos, grupos funcionales homo- y heteronucleares.

17. Nanopartículas de cobre obtenidas de acuerdo al método descrito en las reivindicaciones 1 a 16, CARACTERIZADAS porque comprenden un tamaño entre los 10 nm a los 200 nm, y muestran un espectro UV-Vis con un plasmón que se mueve desde los 579 nm a los 595 nm.

18. Uso de las nanopartículas de cobre obtenidas de acuerdo al método descrito en las reivindicaciones 1 a 16, CARACTERIZADO porque sirve para preparar membranas poliméricas.

Figura 1



2/9

Figura 2

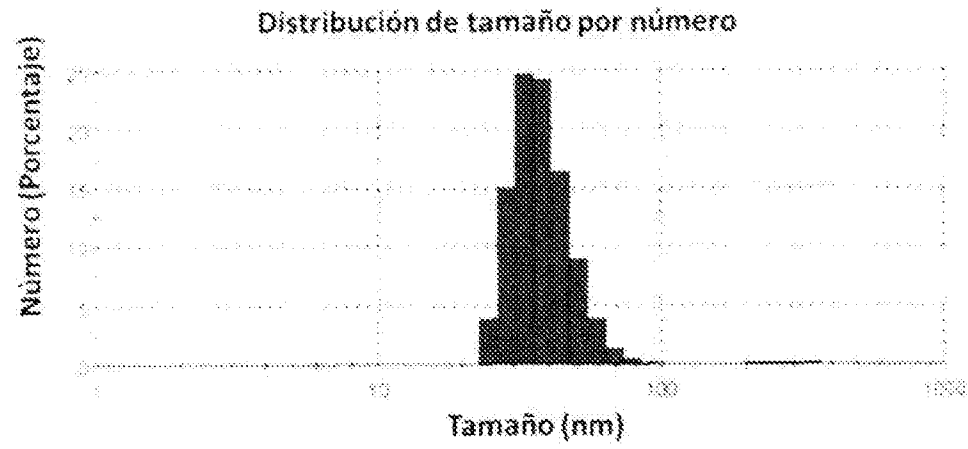


Figura 3

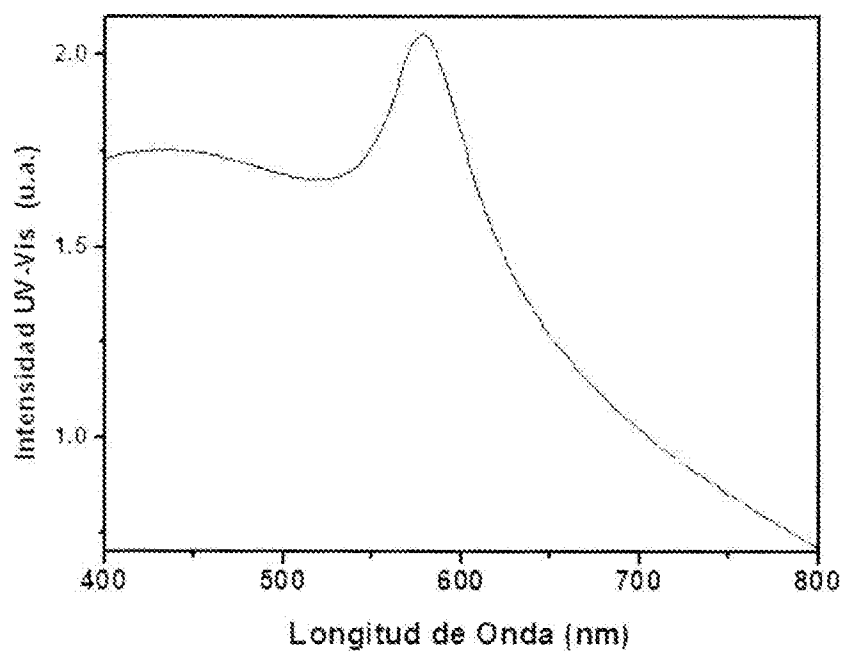


Figura 4

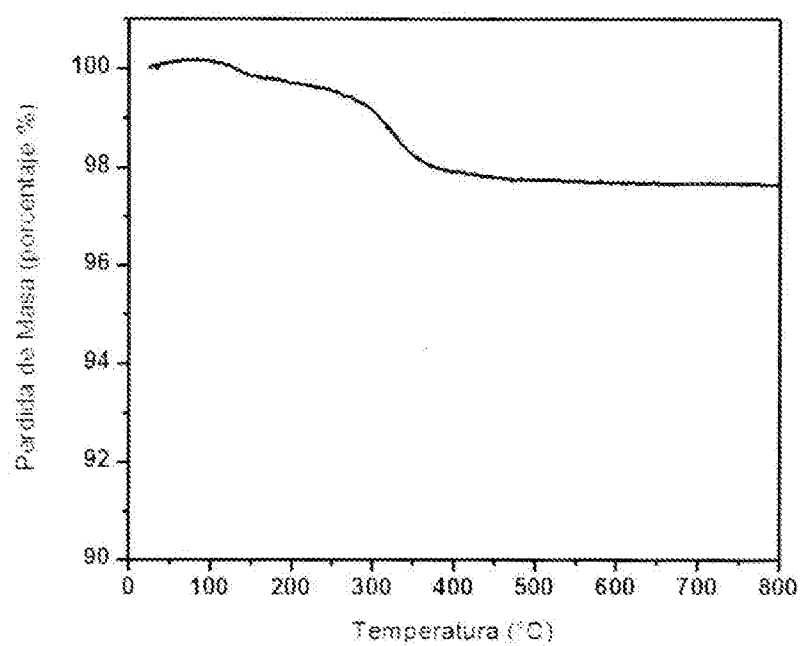


Figura 5

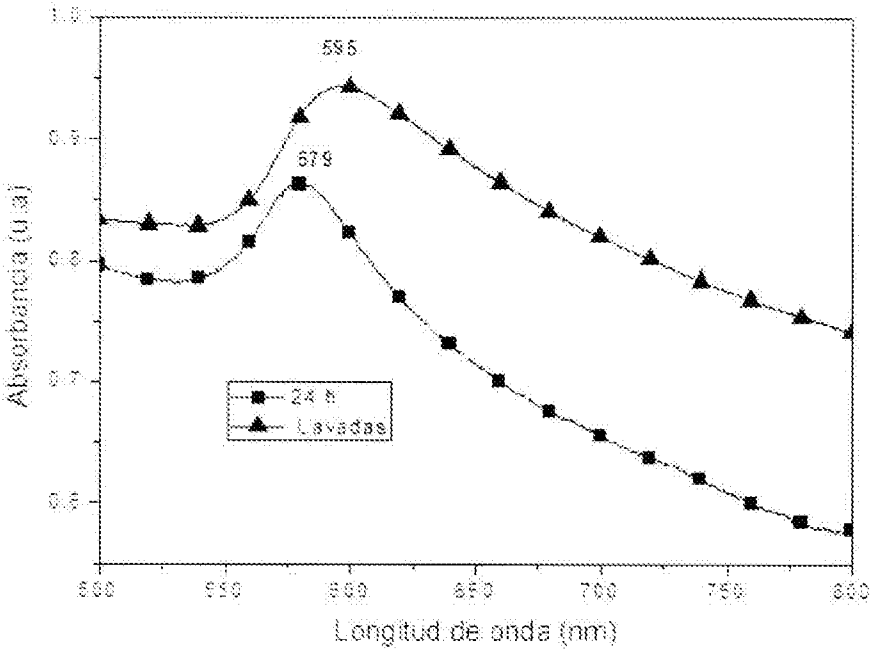


Figura 6

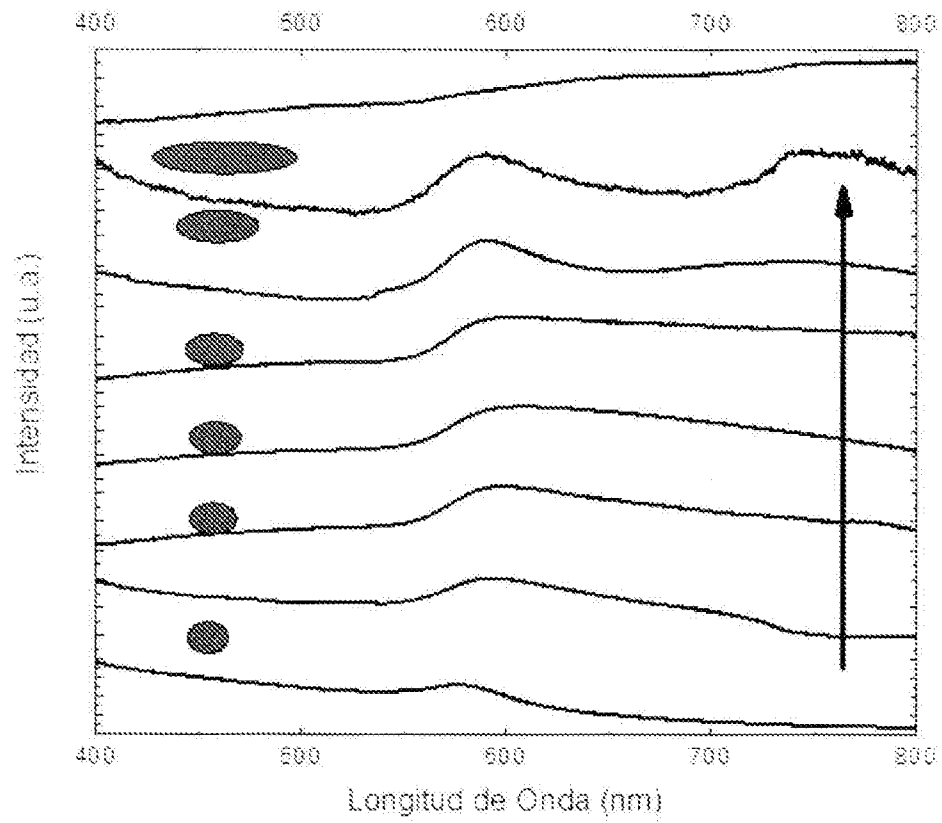


Figura 7

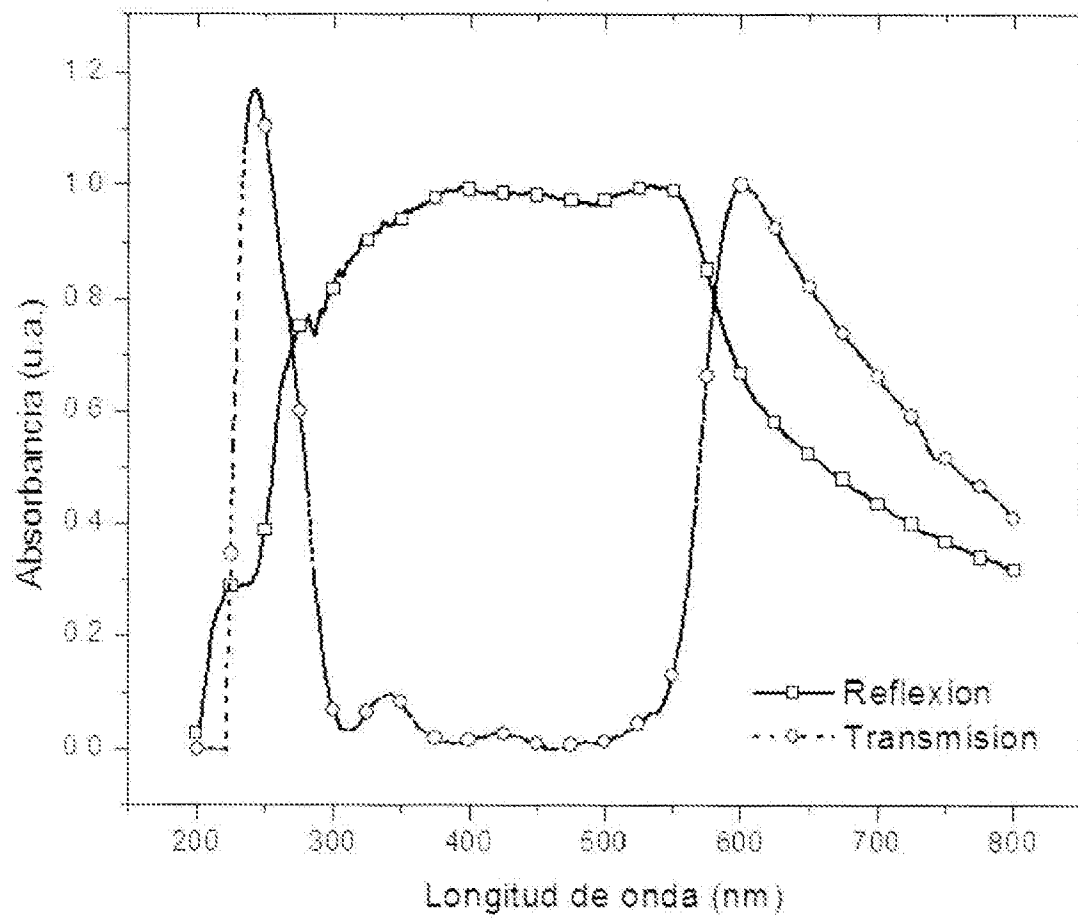


Figura 8

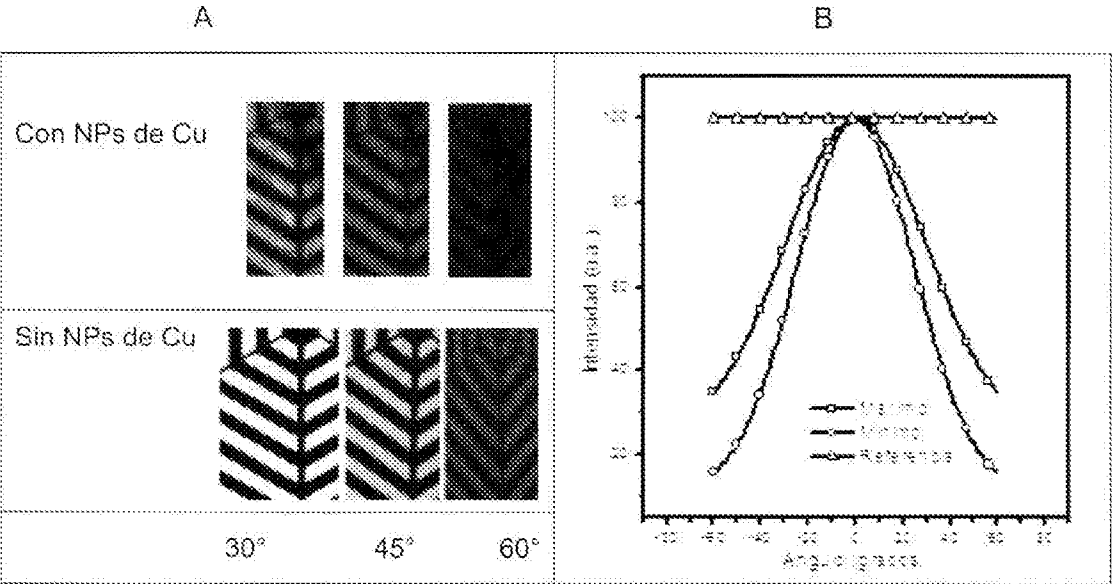
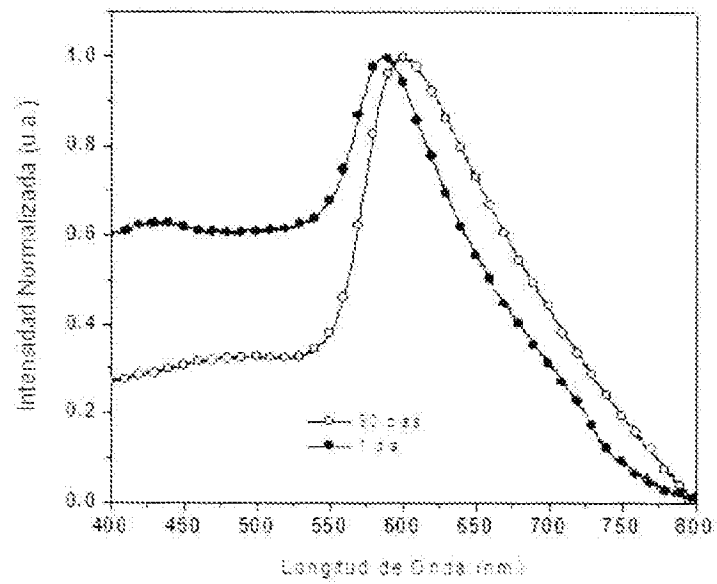


Figura 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2016/058110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(CIP) B22F1/00, 9/18, 9/24 (2017.01)

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) B22F1/00, 9/18, 9/24 (CPC) B22F1/00, 9/18, 9/24, 1/0022,1/ 0062,2998/00

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)

STN, Esp@cenet, USPTO, Thomson, Google, Dialog, Epoque, INAPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US2012037041 (A1) (BYK CHEMIE GMBH) 16/02/2012 all document document	1-18
A	US20100172997 (UNIV NORTH TEX) 08/07/2010 all document document	
A	BEN AISSA, M. et al. Copper nanoparticles of well-controlled size and shape: a new advance in synthesis and self-organization. Nanoscale, January 2015, 7: 3189-3195 DOI: 10.1039/c4nr06893a all document document	
A	WO2008048316 (PCHEM ASSOCIATES INC JABLONSKI GREGORY A) 24/4/2008 all document document	

☐ 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 application or patent 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 such 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

24 April 2017

Date of mailing of the international search report

27 April 2017

Name and mailing address of the ISA/

INAPI, Av. Libertador Bernardo

O'Higgins 194, Piso 17, Santiago, Chile

Facsimile No.

Authorized officer

SCHMIDT ACHARÁN, Paula Andrea

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2016/058110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO2015/132719 (A1) (P.V. NANO CELL LTD.) 11/09/2015 The whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2016/058110

Patent document cited in the application	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2012037041 (A1)	16-02-2012	KR101278939 (B1)	08-09-2011
		KR20110099731 (A)	08-09-2011
		CN102245333 (B)	16-11-2011
		CN102245333 (A)	16-11-2011
		DE102009015470(A1)	17-06-2010
		EP2358489 (A1)	24-08-2011
		JP2012511627 (A)	24-05-2012
		JP5833447 (B2)	24-05-2012
		US8870998 (B2)	16-02-2012
		WO2010066335 (A1)	17-06-2010
US20100172997	08-07-2010	Ninguna	
WO2008/048316	24-04-2008	WO2008048316 (A2)	24-04-2008
		WO2008048316 (A3)	24-04-2008
		AU2006350054 (A1)	24-04-2008
		AU2006350054 (B2)	24-04-2008
		CA2634457 (A1)	24-04-2008
		EP1973682 (A4)	01-10-2008
		EP1973682 (A2)	01-10-200
		JP2009521598 (A)	04-06-2009
		JP5394749 (B2)	04-06-2009
		JP2013254737 (A)	19-12-2013
NO2015/132719 (A1)	11-09-2015	US2007144305 (A1)	28-06-2007
		KR20160128370 (A)	07-11-2016
		EP3113897 (A1)	11-01-2017
		US2016368048 (A1)	22-12-2016

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/IB2016/058110

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

(CIP) B22F1/00, 9/18, 9/24 (2017.01)

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) B22F1/00, 9/18, 9/24 (CPC) B22F1/00, 9/18, 9/24, 1/0022, 1/ 0062, 2998/00

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)

STN, Esp@cenet, USPTO, Thomson, Google, Dialog, Epoque, INAPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	US2012037041 (A1) (BYK CHEMIE GMBH) 16/02/2012 Ver todo el documento	1-18
A	US20100172997 (UNIV NORTH TEX) 08/07/2010 Ver todo el documento	
A	BEN AISSA, M. et al. Copper nanoparticles of well-controlled size and shape: a new advance in synthesis and self-organization. Nanoscale, Enero 2015, 7: 3189-3195 DOI: 10.1039/c4nr06893a Ver todo el documento	
A	WO2008048316 (PCHEM ASSOCIATES INC JABLONSKI GREGORY A) 24/4/2008 Ver todo el documento	

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

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

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
24/04/2017 24/abril/2017

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
27/04/2017 27/abril/2017

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
SCHMIDT ACHARÁN, Paula Andrea

N° de fax

N° de teléfono 56-2-228870550 56-2-22880551

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/IB2016/058110

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	WO2015/132719 (A1) (P.V. NANO CELL LTD.) 11/09/2015 Ver todo el documento	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/IB2016/058110

Documento de patente citado en Informe de Búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de Familia	Fecha de Publicación
US2012037041 (A1)	16-02-2012	KR101278939 (B1) KR20110099731 (A) CN102245333 (B) CN102245333 (A) DE102009015470(A1) EP2358489 (A1) JP2012511627 (A) JP5833447 (B2) US8870998 (B2) WO2010066335 (A1)	08-09-2011 08-09-2011 16-11-2011 16-11-2011 17-06-2010 24-08-2011 24-05-2012 24-05-2012 16-02-2012 17-06-2010
US20100172997	08-07-2010	Ninguna	
WO2008/048316	24-04-2008	WO2008048316 (A2) WO2008048316 (A3) AU2006350054 (A1) AU2006350054 (B2) CA2634457 (A1) EP1973682 (A4) EP1973682 (A2) JP2009521598 (A) JP5394749 (B2) JP2013254737 (A) US2007144305 (A1)	24-04-2008 24-04-2008 24-04-2008 24-04-2008 24-04-2008 01-10-2008 01-10-200 04-06-2009 04-06-2009 19-12-2013 28-06-2007
WO2015/132719 (A1)	11-09-2015	KR20160128370 (A) EP3113897 (A1) US2016368048 (A1)	07-11-2016 11-01-2017 22-12-2016