

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 729**

51 Int. Cl.:
C08J 3/215 (2006.01)
C08J 3/14 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09K 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06790841 .8**
96 Fecha de presentación: **13.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1943016**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2008**

54 Título: **Nanopartículas compuestas, nanopartículas y métodos para la producción de las mismas**

30 Prioridad:
14.10.2005 US 726184 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.11.2012

73 Titular/es:
VIVE CROP PROTECTION INC. (100.0%)
700 Bay St., Suite 1100
Toronto ON M5G 1Z6, CA

72 Inventor/es:
GOH, CYNTHIA M.;
DINGLASAN, JOSE AMADO;
GOH, JANE B.;
LOO, RICHARD y
VELETANLIC, EMINA

74 Agente/Representante:
PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 391 729 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nanopartículas compuestas, nanopartículas y métodos para la producción de las mismas

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a los métodos para producir nanopartículas compuestas que comprenden nanopartículas confinadas dentro de polímeros colapsados, reticulados, y nanopartículas *per se*; dichas nanopartículas compuestas, nanopartículas y nanopartículas recubiertas con carbón.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las nanopartículas son materiales de tamaño nanométrico, por ejemplo, metales, semiconductores, polímeros y similares, que poseen características únicas debido a su tamaño pequeño. Las nanopartículas en solventes acuosos y no acuosos pueden ser sintetizadas utilizando una variedad de métodos.

La conformación de un polímero en solución es dictada por diversas condiciones de la solución, incluyendo su interacción con el solvente, su concentración y la concentración de otras especies que pueden estar presentes. El polímero puede sufrir cambios conformacionales dependiendo del pH, la fuerza iónica, los agentes de reticulación, la temperatura y la concentración. Para los polielectrolitos, a alta densidad de carga, por ejemplo, cuando las unidades "monoméricas" del polímero están completamente cargadas, se adopta una conformación extendida debido a la repulsión electrostática entre las unidades monoméricas cargadas de forma similar. La disminución de la densidad de carga del polímero, ya sea a través de la adición de sales o un cambio de pH, puede dar como resultado una transición de las cadenas poliméricas extendidas a una conformación globular empaquetada más apretadamente, es decir, colapsada. La transición de colapso es impulsada por las interacciones atractivas entre los segmentos poliméricos que contrarresta las fuerzas de repulsión electrostática a densidades de carga suficientemente pequeñas. Puede ser inducida una transición similar al cambiar el ambiente del solvente del polímero. Este polímero colapsado es por sí mismo de dimensiones nanoescalares y por sí mismo, es una nanopartícula. En esta especificación y en las reivindicaciones el término "polímero colapsado" se refiere a una forma aproximadamente globular, en general como un esferoide, pero también como un polímero colapsado de conformación alargada o multilobulada, que tiene dimensiones nanométricas. Esta conformación colapsada puede convertirse en irreversible mediante la formación de enlaces químicos intramoleculares entre los segmentos del polímero colapsado, por ejemplo mediante reticulación.

Las macromoléculas, es decir, los polímeros con grupos funcionales apropiados pueden sufrir reacciones de reticulación inter o intramoleculares para producir nuevos materiales o nuevas moléculas con propiedades distintas, tales como por ejemplo, forma, solubilidad, estabilidad térmica y densidad. Estas reacciones son importantes en la elaboración de nuevos materiales y diversos esquemas para las reacciones químicas que conducen a la reticulación, que se describen en la literatura, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 5,783,626 - Taylor et al., expedida el 21 de julio de 1998, describe un método químico para reticular polímeros con grupo funcional alilo en la forma de látex, que contienen restos de enamina y grupos metacrilato sobresalientes, mediante una reacción de reticulación por radicales libres durante la formación de la película produciendo recubrimientos con resistencia superior al solvente y estabilidad térmica incrementada. La reticulación polimérica ha sido también utilizada para estabilizar nanopartículas de semiconductores y metálicas. La Patente de los Estados Unidos No. 6,872,450 - Liu et al, expedida el 29 de marzo del 2005, enseña un método para estabilizar nanopartículas semiconductoras recubiertas superficialmente, mediante autoensamblaje de los polímeros de dos bloques sobre el recubrimiento superficial y reticulando los grupos funcionales sobre el polímero de dos bloques. De forma similar, la Patente de los Estados Unidos No. 6,649,138 - Adams et al., expedida el 18 de noviembre del 2003, describe cómo pueden ser también reticulados los dispersantes anfifáticos ramificados, recubiertos sobre nanopartículas hidrofóbicas, para formar un recubrimiento superior cohesivo, permanente alrededor de la nanopartícula.

El medio químico de reticulación puede ser a través de reacciones por radicales de los grupos sobresalientes que contienen enlaces insaturados como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 5,783,626, antes mencionada. Otro método más es a través del uso de moléculas que tienen grupos multifuncionales que pueden reaccionar con los grupos funcionales del polímero como se describe en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 6,649,138 y 6,872,450, antes mencionadas. Como alternativa, la reticulación puede ser lograda a través de radiación de alta energía, tal como radiación gamma.

El método más común para preparar nanocristales semiconductores de calcogenuro es la síntesis TOP/TOPO (C.B. Murray, D.J. Norris, y M.G. Bawendi, "Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites," J. Am. Chem. Soc, 115: 8706-8715, 1993). No obstante, este método nuevamente implica múltiples pasos químicos y grandes volúmenes de precursores metálicos organometálicos costosos y tóxicos, y solventes orgánicos. Además, tales nanopartículas deben ser químicamente modificadas con el fin de hacerlas solubles en solución acuosa, lo cual es importante para un número de aplicaciones. Las nanopartículas de calcogenuro han sido también sintetizadas en

solución acuosa a baja temperatura utilizando tioles solubles en agua como agentes estabilizadores ((a) Rajh, O.L. Mičić, y A.J. Nozik, "Synthesis and Characterization of Surface-Modified Colloidal CdTe Quantum Dots," J. Phys. Chem., 97: 11999-12003, 1993. (b) A.L. Rogach, L. Ktsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller, y H. Weller, "Synthesis and Characterization of Thiol-Stabilized CdTe Nanocrystals," Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 100(11): 1772-1778, 1996. (c) A. Rogach, S. Kershaw, M. Burt, M. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmüller, y H. Weller, "Colloidally Prepared HgTe Nanocrystals with Strong Room-Temperature Infrared Luminescence," Adv. Mater. 11: 552-555, 1999. (d) Gaponik, N., D.V. Talapin, A.L. Rogach, K. Hoppe, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, "Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes," Journal of Physical Chemistry B, 2002, vol. 106, 39ª edición, pp. 7177-7185. (e) A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, y H. Weller, "Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals," J. Phys. Chem. B. 103: 3065-3069, 1999). No obstante, este método requiere en general el uso de una atmósfera inerte con múltiples pasos de procesamiento y producción de gases precursores. Otra síntesis basada en agua involucra la formación de subproductos indeseables que deben ser primeramente eliminados antes de que puedan ser obtenidas las partículas de semiconductores (H. Zhnag, Z. Hou, B. Yang, y M. Gao, "The Influence of Carboxyl Groups on the Photoluminescence of Mercaptocarboxylic Acid-Stabilized Nanoparticles," J. Phys. Chem. B, 107: 8-13, 2003).

Se sabe que los nanocristales de CdTe tienen luminiscencia sintonizable del verde al rojo y han demostrado un gran potencial en películas delgadas emisoras de luz (A.A. Mamedov, A. Belov, M. Giersig, N.N. Mamedova, y N.A. Kotov, "Nanorainbows: Graded Semiconductor Films from Quantum Dots," J. Am. Chem. Soc., 123: 7738-7739, 2001), cristales fotónicos (A. Rogach, A. Susa, F. Caruso, G. Sukhoukov, A. Kornowski, S. Kershaw, H. Möhwald, A. Eychmüller, y H. Weller, "Nano- and Microengineering: Three-Dimensional Colloidal Photonic Crystals Prepared from Submicrometer-Sized Polystyrene Latex Spheres Pre-Coated with Luminescent Polyelectrolyte/Nanocrystal Shells," Adv. Mater. 12: 333-337, 2000), y aplicaciones biológicas (N.N. Mamedova y N.A. Kotov, "Albumin-CdTe Nanoparticle Bioconjugates: Preparation, Structure, and Interunit Energy Transfer with Antenna Effect," Nano Lett., 1(6): 281-286, 2001). Los materiales de PbTe y HgTe muestran emisión sintonizable en el infrarrojo y parecen promisorias en la industria de las telecomunicaciones. Las nanopartículas de HgTe han sido incorporadas dentro de montajes más sofisticados, particularmente como componentes en dispositivos electroluminiscentes de película delgada ((a) A.L. Rogach, D.S. Koktysh, M. Harrison, y N.A. Kotov, "Layer-by-Layer Assembled Films of HgTe Nanocrystals with Strong Infrared Emission," Chem. Mater., 12: 1526-1528, 2000. (b) É. O'Conno, A. O'Riordan, H. Doyle, S. Moynihan, a. Cuddihy, y G. Redmond, "Near-Infrared Electroluminescent Devices Based on Colloidal HgTe Quantum Dot Arrays," Appl. Phys. Lett., 86: 201114-1-20114-3, 2005. (c) M.V. Kovalenko, E. Kaufmann, D. Pachinger, J. Roither, M. Huber, J. Stang, G. Hesser, F. Schäffler, y W. Heiss, "Colloidal HgTe Nanocrystals with Widely Tunable Narrow Band Gap Energies: From Telecommunications to Molecular Vibrations," J. Am. Chem. Soc., 128: 3516-3517, 2006) o celdas solares (S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariiciftci, J. Roither, M. Kovalenko, G. Pillwein, y W. Heiss, "Hybrid Solar Cells Using HgTe Nanocrystals and Nanoporous TiO₂ Electrodes," Adv. Funct. Mater. 16: 1095-1099, 2006). PbTe, por otra parte, puede ser cultivado en una variedad de vidrios a altas temperaturas para producir materiales compuestos para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos ((a) A.F. Craievich, O.L. Alves, y L.C. Barbosa, "Formation and Growth of Semiconductor PbTe Nanocrystals in a Borosilicate Glass Matrix," J. Appl. Cryst., 30: 623-627, 1997. (b) V.C.S. Reynoso, A.M. de Paula, R.F. Cuevas, J.A. Medeiros Neto, O.L. Alves, C.L. Cesar, y L.C. Barbosa, "PbTe Quantum Dot Doped Glasses with Absorption Edge in the 1.5 μm Wavelength Region," Electron. Lett., 31(12): 1013-1015, 1995).

La impurificación de CdTe con mercurio (Hg) da como resultado la formación de nanocristales compuestos de CdHgTe. Se observan desplazamientos al rojo en los espectros de absorbancia/fotoluminiscencia y PL mejorada, al aumentar el contenido de Hg (A.L. Rogach, M.T. Harrison, S.V. Kershaw, A. Kornowski, M.G. Burt, A. Eychmüller, y H. Weller, "Colloidally Prepared CdHgTe and HgTe Quantum Dots with Strong Near-Infrared Luminescence," *phys. stat. sol.*, 224(1): 153-158, 2001). Las aleaciones de Cd_{1-x}Hg_xTe son componentes populares en dispositivos utilizados para la tecnología de detectores del infrarrojo cercano. Ha sido desarrollada una variedad de métodos para crear estos materiales. La Patente de los Estados Unidos No. 7,026,228 - Hails et al, expedida el 11 de abril del 2006, describe un procedimiento para fabricar dispositivos y capas semiconductoras de HgCdTe en un proceso de epitaxial en fase de vapor orgánico, metálico (MOVPE, por sus siglas en inglés) con vapor de mercurio y compuestos volátiles de organoteluro y organocadmio. En un procedimiento diferente, la Patente de los Estados Unidos No. 7,060,243 - Bawendi et al, expedida el 13 de junio del 2006, describe la síntesis de nanocristales que contienen telurio (CdTe, ZnTe, MgTe, HgTe y sus aleaciones) por la inyección de materiales precursores organometálicos en los solventes orgánicos (TOP/TOPO) a altas temperaturas. La Patente de los Estados Unidos No. 6, 126,740 - Schulz, expedida el 3 de octubre del 2000, describe otro método no acuoso para preparar nanopartículas semiconductoras mixtas a partir de la reacción entre una sal metálica y la sal de calcogenuro en un solvente orgánico en presencia de un agente de recubrimiento volátil.

Las mezclas de CdTe y PbTe han sido también investigadas para la detección por IR en el intervalo espectral de 3 a 5 μm . No obstante, debido a que estos materiales tienen estructuras y propiedades tan fundamentalmente diferentes (S. Movchan, F. Sizov, V. Tetyorkin, "Photosensitive Heterostructures CdTe-PbTe Prepared by Hot-Wall Technique," Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2: 84-87, 1999. V), la preparación de la aleación es extremadamente difícil.

La Patente de los Estados Unidos No. 5,448,098 - Shinohara et al, expedida el 5 de septiembre de 1995, describe un dispositivo superconductor basado en semiconductores ternarios fotoconductores tales como PbCdTe o PbSnTe. La impurificación de líneas cuánticas de telururo, por ejemplo CdTe, con metales de transición, por ejemplo manganeso, ofrece la posibilidad de combinar propiedades ópticas y magnéticas en una nanopartícula simple ((a) S. Mackowski, T. Gurung, H. E. Jackson, L.M. Smith, G. Karczewski, y J. Kossut, "Exciton-Controlled Magnetization in Single Magnetic Quantum Dots," Appl. Phys. Lett. 87: 072502-1-072502-3, 2005. (b) T. Kümmel, G. Bacher, M.K. Welsch, D. Eisert, A. Forchel, B. König, Ch. Becker, W. Ossau, y G. Landwehr, "Semimagnetic (Cd,Mn)Te Single Quantum Dots-Technological Access and Optical Spectroscopy," J. Cryst. Growth, 214/215: 150-153, 2000). Desafortunadamente, estos materiales son principalmente fabricados utilizando tecnologías de película delgada tales como una deposición de vapor químico o de epitaxial de haz molecular, y la necesidad de un ambiente muy controlado durante el crecimiento, hace a estos materiales inaccesibles. Algunos telururos de metal mixto tales como CdHgTe (S.V. Kershaw, M. Burt, M. Harrison, A. Rogach, H. Weller, y A. Eychmüller, "Colloidal CdTe/HgTe Quantum Dots with High Photoluminescence quantum Efficiency at Room Temperature," Appl. Phys. Lett., 75: 1694-1696, 1999); y CdMnTe (N. Y. Morgan, S. English, W. Chen, V. Chernomordik, A. Russ, P.D. Smith, A. Gandjbakhche, "Real Time In Vivo Non-Invasive Optical Imaging Using Near-Infrared Fluorescent Quantum Dots," Acad. Radiol, 12(3): 313-323, 2005) las líneas cuánticas han sido preparadas en solución acuosa, lo cual es una adaptación de la técnica sintética descrita en Rajh, OL. et al. supra. No obstante, todos los métodos anteriormente mencionados involucran muchos pasos de procesamiento, equipo sofisticado o grandes volúmenes de precursores de metales organometálicos, costosos y tóxicos y solventes orgánicos.

Un método de reducción de telurito simple para preparar materiales de telururo de cadmio ha sido utilizado utilizando telurito de sodio (Na_2TeO_3) como una sal precursora de telurio con un agente reductor adecuado, tal como NaBH_4 con cationes M^{2+} (H. Bao, E. Wang, y S. Dong, "One-Pot Synthesis of CdTe Nanocrystals and Shape Control of Luminescent CdTe-Cystine Nanocomposites," small, 2(4): 476-480, 2006).

WO 01/90226 describe un proceso en el que se diluyen polímeros en solución, de modo que se separen y a continuación se hace que se contraigan para adoptar una conformación esferoidal que da como resultado partículas estabilizadas independientes.

US 7,129,293 describe un polímero reticulado que se puede proporcionar como nano o microesferas, obtenidas mediante la copolimerización de al menos un macromonomero que contiene polietilenglicol, un comonomero con cadenas laterales que contienen aminas terciarias y un agente reticulante.

US 6,632,671 describe un método para formar una dispersión estabilizada de micelas surfactantes en una composición acuosa que contiene un polímero hidrófilo, formando mecánicamente microgotas de las micelas surfactantes y precipitando el polímero hidrófilo para formar nanocápsulas.

US 6,616,869 describe un proceso de inversión de fases para preparar nano y micropartículas provocando la formación espontánea de micropartículas discretas en una mezcla de un polímero y un solvente al que se añade un compuesto no solvente.

US 6,846,345 describe un proceso para preparar nanopartículas metálicas calentando una composición precursora que comprende al menos un compuesto metálico y al menos un compuesto orgánico que contiene etileno.

En consecuencia, existe la necesidad en la técnica de desarrollar un método que no sea nocivo para el medioambiente, "en un solo recipiente", de bajo costo y generalizable, para producir directamente óxido metálico, metálico aleado, semiconductor, óxido y otras formas de partículas nanocompuestas que tienen funcionalidad efectiva en una pluralidad de disciplinas científicas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En diversos aspectos, la presente invención proporciona los métodos para producir una nanopartícula compuesta que comprende una nanopartícula confinada dentro de un material polimérico reticulado, colapsado, que es por sí mismo una nanopartícula.

El término "nanopartícula compuesta" en esta especificación, significa una nanopartícula sustancialmente confinada dentro de un material polimérico reticulado.

En diversos aspectos, la presente invención proporciona dichas nanopartículas compuestas cuando se elaboran mediante los métodos de la presente invención.

En diversos aspectos, la presente invención proporciona los métodos para proporcionar nanopartículas no encapsuladas a

partir de las nanopartículas compuestas anteriormente mencionadas.

En diversos aspectos, la presente invención proporciona los métodos para producir nanopartículas total o parcialmente recubiertas con carbono a partir de dichas nanopartículas compuestas.

En diversas realizaciones, las presentes invenciones enseñan la habilidad para elaborar una variedad más amplia de nanopartículas compuestas, incluyendo óxido, semiconductores, nanopartículas compuestas más complejas.

En diversos aspectos, la presente invención proporciona los métodos para producir una nanopartícula compuesta que comprende los pasos de:

- a) proporcionar una solución polimérica que comprende un material polimérico y un solvente;
- b) colapsar al menos una porción de material polimérico alrededor de uno o más restos precursores para formar un resto precursor compuesto que tiene un diámetro medio en el intervalo de aproximadamente 1 nm y aproximadamente 100 nm;
- c) la reticulación del material polimérico de dicho resto precursor compuesto; y
- d) la modificación de al menos una porción de dichos restos precursores de dicho resto precursor compuesto para formar una o más nanopartículas, y con esto formar una nanopartícula compuesta.

"Confinado" en esta especificación, significa que la nanopartícula está sustancialmente dentro de los límites de las dimensiones del polímero colapsado e incluye, pero no está limitada a, la situación en donde las porciones del polímero pueden estar interactuando fuertemente con la nanopartícula dentro de las dimensiones del polímero.

Tal como se utiliza en la presente, el término "resto precursor" se refiere a un compuesto o entidad, al menos una porción de la cual es un componente de la nanopartícula eventual formada, e incluye precursores de nanopartículas.

Un material polimérico de uso en la práctica de las presentes invenciones puede ser cualquier molécula capaz de colapsarse, que contenga unidades de monómeros, que pueda ser sintética o de origen natural y que pueda ser lineal, ramificada, hiperramificada o dendrímica. Los ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados son discutidos en los diversos ejemplos, los cuales incluyen, pero no están limitados a, poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDDA), y ácido poliacrílico (PAA), poli(ácido estiren-sulfónico) (PSS).

Éste puede ser también cualquier polímero que contenga restos ionizados o ionizables a lo largo de su longitud y sea de suficiente longitud tal que la forma colapsada tenga dimensiones nanométricas. La forma colapsada puede ser de diferentes morfologías, tales como, por ejemplo, esférica, alargada o multilobulada. Las dimensiones en cualquier dirección están en cualquier sitio desde 0.1 hasta 100 nm, y preferentemente de 1 a 50 nm.

Se puede utilizar una amplia variedad de solventes para formar una solución polimérica de uso en las presentes invenciones. En diversas realizaciones, la solución polimérica es preferentemente una solución acuosa.

En realizaciones preferidas de las presentes invenciones, un polímero elegido es disuelto en un solvente adecuado para formar una solución del polímero. El solvente puede ser agua, un solvente orgánico o una mezcla de dos o más de tales solventes. La adición a la solución del agente de colapso induce un colapso del polímero que rodea sustancialmente, por ejemplo, confina un resto precursor. El agente de colapso puede por sí mismo ser el resto precursor. El agente confinado elegido, por ejemplo un resto precursor puede ser, por ejemplo un ion orgánico o inorgánico cargado o una combinación de estos. Por ejemplo, el agente confinado puede ser un ion proveniente de una sal orgánica, una sal inorgánica, o una sal inorgánica que es soluble en agua donde la sal inorgánica soluble en agua es de la forma M_xA_y donde M es un catión metálico que pertenece a los Grupos I a IV de la Tabla Periódica, que posee una carga +y, y A es el ion contrario a M con una carga -x o una combinación de estos. El agente confinado podría comprender además una mezcla de iones provenientes de al menos dos sales inorgánicas.

Los agentes de colapso son usualmente sales inorgánicas solubles en agua, más preferentemente, aquellas que contienen cationes metálicos y sus aniones correspondientes, los cuales se sabe que inducen una transición de colapso para ciertos materiales poliméricos. Los ejemplos no limitantes son $Cd(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cu(SO_4)$, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $Ag(NO_3)$, $Mn(SO_4)$, $Ni(NO_3)_2$.

Se puede utilizar una variedad de técnicas para colapsar el material polimérico alrededor de un resto precursor. Por ejemplo, en diversas realizaciones puede ser utilizado un agente de colapso tal como un solvente diferente, una especie

iónica (por ejemplo, una sal) o combinaciones de estas. En diversas realizaciones, se prefiere que el mismo resto precursor sirva como un agente de colapso. Se pueden utilizar múltiples agentes de colapso.

5 En diversas realizaciones al menos un agente de colapso comprende preferentemente al menos una especie iónica. Preferentemente, en diversas realizaciones, al menos una especie iónica es un resto precursor.

10 En diversas realizaciones, el resto precursor comprende al menos un catión metálico, catión metálico complejoado, o anión metálico complejoado. En diversas realizaciones donde el resto precursor comprende un catión metálico, catión metálico complejoado o anión metálico complejoado, el paso de modificación (medio de producción) comprende el tratamiento del catión, el catión complejoado, o el anión complejoado con radiación γ o un agente seleccionado de un agente reductor o un agente oxidante para efectuar la producción de la nanopartícula que comprende metal elemental confinado dentro del material polimérico colapsado, reticulado.

15 En diversas realizaciones, el resto precursor comprende dos o más metales diferentes. En diversas realizaciones donde el resto precursor comprende dos o más metales diferentes, el paso de modificación comprende la formación de una aleación de dos o más de los dos o más metales.

20 En diversas realizaciones, el resto precursor comprende iones seleccionados de un catión, cationes complejoados, o aniones metálicos complejoados de una pluralidad de metales y el paso de modificación comprende el tratamiento de los cationes o los aniones complejoados, con radiación, por ejemplo, radiación γ , o un agente seleccionado de un agente reductor o un agente oxidante para efectuar la producción de la nanopartícula que comprende una aleación de dichos metales, confinados dentro del material polimérico colapsado, reticulado.

25 En diversas realizaciones, el resto precursor comprende un compuesto que contiene una especie metálica.

Por el término "compuesto que contiene especie metálica" se entiende un compuesto que contiene un metal o metaloide en cualquier estado de valencia.

30 En diversas realizaciones de las presentes invenciones, que tienen un metal elemental, aleación que comprende un metal, o un compuesto que contiene una especie metálica, el metal es preferentemente cadmio, zinc, cobre, plomo, plata, manganeso, níquel, oro, magnesio, hierro mercurio, platino o una combinación de estos.

35 En diversas realizaciones de las presentes invenciones que tiene un compuesto que contiene una especie metálica, dicho compuesto que contiene dicha especie metálica comprende preferentemente uno o más de un sulfuro, selenuro, telururo, cloruro, bromuro, yoduro, óxido, hidróxido, fosfato, carbonato, sulfato, cromato y una combinación de estos.

40 En diversas realizaciones, un resto precursor compuesto formado mediante un método de las presentes invenciones tiene un diámetro medio en el intervalo entre aproximadamente 1 nanómetro (nm) hasta aproximadamente 100 nm. En diversas realizaciones, el resto precursor compuesto tiene un diámetro medio en uno o más de los intervalos entre: (a) aproximadamente 1 nm hasta aproximadamente 10 nm; (b) aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 30 nm; (c) aproximadamente 15 nm hasta aproximadamente 50 nm; y (d) aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 100 nm). Se debe entender que el término "diámetro medio" no pretende implicar ninguna clase de simetría específica (por ejemplo, esférica, elipsoidal, etc.) de un resto precursor compuesto. Más bien, el resto precursor compuesto podría ser altamente irregular y asimétrico.

45 La formación de los enlaces covalentes intramoleculares que efectúa la reticulación del material polimérico puede ser inducida ya sea por medios químicos o mediante irradiación. Los medios químicos de reticulación pueden ser también llevados a cabo a través del uso de moléculas multidentadas como reticuladores. Estas moléculas contienen grupos funcionales múltiples que son complementarios a, y por lo tanto, pueden formar enlaces covalentes con los grupos funcionales del material polimérico polielectrolito. Estas moléculas pueden ser lineales, ramificadas o dendrímicas. Por ejemplo, una molécula que contiene grupos amino múltiples, tales como 2,2'-etilendioxidietilamina puede efectuar la reticulación intramolecular del poli(ácido acrílico) colapsado. La reacción de reticulación en este caso es promovida por la adición de un agente activador, típicamente utilizado para la formación del enlace amida, tal como una carbodiimida.

50 La reticulación química puede ser llevada a cabo para derivatizar el polímero, tal que una fracción de los grupos ionizables se convierte en grupos que pueden ser reticulados a través de reacciones de radicales libres. Un ejemplo es convertir algunos de los grupos ácido carboxílico del poli(ácido acrílico) a ésteres de alilo. Los grupos alilo se pueden hacer luego reaccionar para formar enlaces intramoleculares a través de la química de radicales.

60 La reticulación por irradiación puede ser efectuada mediante la exposición de una solución del polímero colapsado a una fuente de radiación electromagnética. La fuente de radiación puede ser, por ejemplo, un láser excímero, una lámpara de

arco de mercurio, un yodo emisor de luz, una lámpara de radiación germicida UV o rayos gamma.

Puede ser utilizada una variedad de técnicas en las presentes invenciones para modificar al menos una porción de dichos restos precursores de dicho resto precursor compuesto, para formar una o más nanopartículas, y con esto formar una nanopartícula compuesta. Estas técnicas son también denominadas como "medio o medios de producción" en la presente, ya que éstos se utilizan en la producción de la nanopartícula.

Las técnicas adecuadas para modificar un resto precursor para formar la nanopartícula deseada incluyen, pero no están limitadas a, la exposición a radiación electromagnética, tratamiento químico y combinaciones de estas. Los ejemplos de exposición adecuada a la radiación electromagnética, incluyen, por ejemplo, radiación γ , radiación ultravioleta, radiación infrarroja, etc. En diversas realizaciones, la radiación electromagnética es radiación coherente, tal como es proporcionada, por ejemplo, por un láser, en otras ésta es incoherente, tal como la que es proporcionada, por ejemplo, por una lámpara. Los ejemplos de tratamientos químicos incluyen, pero no están limitados a, el contacto con un agente oxidante, el contacto con un agente reductor, la adición de al menos un ión contrario, un compuesto que contiene el ión contrario, o un precursor para el ión contrario, donde el ión contrario es un ión contrario con respecto al resto precursor o una porción de este. En general, la modificación de el resto precursor da como resultado la formación de una nanopartícula que ya no es soluble dentro del solvente de la solución polimérica.

La reacción ya sea mediante reducción u oxidación de los iones, restos precursores iónicos, dentro del material polimérico reticulado para formar las nanopartículas compuestas, puede ser efectuada a través de medios químicos, electroquímicos o fotoquímicos.

Las nanopartículas resultantes pueden ser, por ejemplo, cristales semiconductores, incluyendo pero no limitados a CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, PbS, PbSe, PbTe, CuI, HgS, HgSe, y HgTe. Las nanopartículas pueden también ser aleaciones metálicas.

En diversas realizaciones, una nanopartícula compuesta formada mediante un método de las presentes invenciones tiene un diámetro medio en el intervalo de entre aproximadamente 1 nanómetro (nm) hasta aproximadamente 100 nm. En diversas realizaciones, la nanopartícula compuesta tiene un diámetro medio en uno o más de los intervalos entre: (a) aproximadamente 1 nm hasta aproximadamente 10 nm; (b) aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 30 nm; (c) aproximadamente 15 nm hasta aproximadamente 50 nm; y (d) aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 100 nm). Se debe entender que no se pretende que el término "diámetro medio" implique ninguna clase de simetría específica (por ejemplo, esférica, elipsoidal, etc.) de una nanopartícula compuesta. Más bien, la nanopartícula compuesta podría ser altamente irregular y asimétrica.

En diversas realizaciones, la nanopartícula, formada a partir de un resto precursor, comprende una aleación de dos o más metales diferentes. En diversas realizaciones, donde el resto precursor comprende dos o más metales diferentes, el paso de modificación comprende la formación de una aleación de dos o más de los dos o más metales.

En diversas realizaciones, la nanopartícula, formada a partir de un resto precursor, comprende un compuesto que contiene una especie metálica. Por el término "compuesto que contiene especie metálica" se entiende un compuesto que contiene un metal o metaloide en cualquier estado de valencia.

En diversas realizaciones de las presentes invenciones, que tienen un metal elemental, aleación que comprende un metal, o un compuesto que contiene una especie metálica, el metal es preferentemente cadmio, zinc, cobre, plomo, plata, manganeso, níquel, oro, magnesio, hierro mercurio, platino o una combinación de estos.

En diversas realizaciones de las presentes invenciones que tienen un compuesto que contiene una especie metálica, dicho compuesto que contiene dicha especie metálica comprende preferentemente uno o más de un sulfuro, selenuro, telururo, cloruro, bromuro, yoduro, óxido, hidróxido, fosfato, carbonato, sulfato, cromato y una combinación de estos.

En diversos aspectos, las presentes invenciones proporcionan los métodos para producir un material nanoparticulado, que comprende los pasos de: (a) proporcionar una solución polimérica que comprende un material polimérico y un solvente; (b) el colapso de al menos una porción del material polimérico alrededor de uno o más restos precursores para formar un resto precursor compuesto; (c) la reticulación del material polimérico de dicho resto precursor compuesto; y (d) la modificación de al menos una porción de dichos restos precursores de dicho resto precursor compuesto para formar una o más nanopartículas que tienen un diámetro medio en el intervalo de aproximadamente 1 nm y aproximadamente 100 nm, y con esto formar una nanopartícula compuesta; y (e) la pirolisis de dicha nanopartícula compuesta para formar un material nanoparticulado. En diversas realizaciones, las condiciones de pirolisis son controladas tal que el material nanoparticulado formado comprende al menos una nanopartícula parcialmente recubierta con carbón.

En diversas realizaciones, las presentes invenciones proporcionan los métodos para producir una nanopartícula metálica,

que comprende la pirolisis de la nanopartícula compuesta preparada mediante un método de las presentes invenciones descritas aquí, en donde la nanopartícula metálica es un metal elemental, una aleación que comprende un metal con al menos otro metal, o un compuesto que contiene una especie metálica, a una temperatura efectiva para remover sustancialmente el material polimérico.

5

En diversas realizaciones, las presentes invenciones proporcionan los métodos para producir una nanopartícula metálica recubierta con carbono, que comprende la pirolisis incompleta de la nanopartícula compuesta, preparada mediante un método de las presentes invenciones descritas en la presente, en donde la nanopartícula metálica se selecciona de un metal elemental, una aleación que comprende metal con al menos otro metal, y un compuesto que contiene una especie metálica, a una temperatura para efectuar la producción de la nanopartícula metálica recubierta con carbono.

10

En diversos aspectos, las presentes invenciones proporcionan nanopartículas compuestas, cuando son elaboradas mediante un método o proceso de una de las invenciones descritas aquí.

15

En diversos aspectos, las presentes invenciones proporcionan nanopartículas metálicas no confinadas y total o parcialmente recubiertas con carbono, cuando son elaboradas mediante métodos de las presentes invenciones descritas aquí.

Diversas realizaciones de las presentes invenciones pueden ser de valor en la producción de nanopartículas semiconductoras, incluyendo, por ejemplo, puntos cuánticos tales como CdSe, CdS, CdTe y otros. Diversas realizaciones de las presentes invenciones pueden ser de valor en la producción de sales complejas, tales como LiFePO₄, y partículas de óxido, tales como Fe₂O₃.

20

En consecuencia, en diversas realizaciones, el resto precursor comprende al menos un catión metálico, catión metálico complejo o anión metálico complejo, y el medio de producción (paso de modificación) comprende el tratamiento del catión metálico, el catión complejo o el anión complejo con un ión contrario adecuado o un precursor de este para efectuar la producción de la nanopartícula compuesta que comprende un compuesto que contiene una especie metálica.

25

En diversas realizaciones, el resto precursor comprende un anión, y el paso de modificación (medio de producción) comprende el tratamiento del anión con un ión contrario metálico adecuado o un precursor de este, para efectuar la producción de la nanopartícula compuesta, que comprende un compuesto que contiene la especie metálica.

30

En diversos aspectos, el paso de modificación comprende el uso de un ión contrario adecuado o un precursor de este para efectuar la producción de una nanopartícula semiconductor o una nanopartícula compuesta.

35

En diversos aspectos, el paso de modificación comprende el uso de un ión contrario adecuado o precursor de este para efectuar la producción de una nanopartícula compuesta que comprende una sal compleja.

En diversos aspectos, el paso de modificación comprende el uso de un ión contrario adecuado o el precursor de este para efectuar la producción de una nanopartícula que comprende un hidróxido. En un aspecto preferido, el hidróxido puede ser subsecuentemente calentado para convertir el hidróxido a un óxido.

40

Las nanopartículas compuestas anteriormente mencionadas que comprenden un compuesto que contiene una especie metálica, una sal compleja, un hidróxido, u óxido, una entidad semiconductor, puede ser, en las diversas realizaciones, efectivamente pirolisado para eliminar sustancialmente material polimérico, o únicamente para eliminar parcialmente el material polimérico para producir, por ejemplo, una nanopartícula total o parcialmente recubierta con carbono.

45

De este modo, las diversas realizaciones de las presentes invenciones se refieren a los métodos de elaboración de nanopartículas compuestas y nanopartículas que pueden tener una amplia variedad de aplicaciones en una variedad de sectores, incluyendo, pero no limitadas a, la biología, química analítica y combinatoria, catálisis, energía y diagnóstico. Mediante la utilización de materiales de partida que son fácilmente solubles en agua, las presentes invenciones, en las diversas realizaciones, pueden proporcionar nanopartículas y nanopartículas compuestas que tienen características únicas aplicables en los sectores anteriormente mencionados, cuyas nanopartículas pueden ser solubles en agua.

50

Las rutas de síntesis de las diversas realizaciones de las presentes invenciones incluyen, pero no están limitadas a, síntesis en un sistema de "un solo recipiente" en un medio acuoso. El tamaño de partícula puede ser controlado, por ejemplo, mediante la variación del peso molecular del polímero, el grado de reticulación interna, las condiciones de solución y la cantidad de agente de colapso agregado. El recubrimiento polimérico puede ser elegido para tener grupos funcionales deseables que puedan impartir propiedades deseables, por ejemplo, que tengan una capacidad para el enlace a las moléculas, tales como las proteínas o para aumentar o disminuir la adherencia a sustratos.

55

En diversas realizaciones, la presente invención proporciona los métodos para elaborar nanopartículas compuestas dispersables en agua con grupos funcionales químicos inherentes que pueden hacerse reaccionar con grupos funcionales

60

complementarios sobre otras moléculas. Dispersable en agua, en este contexto, se refiere a la formación de las nanopartículas compuestas que pueden ser prevenidas de la agregación en solución acuosa a través del ajuste de las condiciones de solución.

5 En diversas realizaciones, los métodos de la presente invención proporcionan una nanopartícula compuesta que tiene al menos un agente confinado sustancialmente rodeado por un material polimérico, cuyo polímero puede ser ya sea un polianión o policatión lineal o ramificado, o una combinación de estos.

10 En realizaciones preferidas de las presentes invenciones, un polímero elegido es disuelto en un solvente adecuado para formar una solución del polímero. El solvente puede ser agua, un solvente orgánico o una mezcla de dos o más de tales solventes. La adición a la solución del agente de colapso incluye un colapso del polímero que rodea sustancialmente, por ejemplo, confina el agente en la presente. El agente confinado elegido puede ser un ión orgánico o inorgánico cargado o una combinación de estos. Por ejemplo, el agente confinado puede ser un ión proveniente de una sal orgánica, una sal inorgánica o una sal inorgánica que es soluble en agua donde la sal inorgánica soluble en agua es de la forma M_xA_y , donde M es un catión metálico que pertenece a los Grupos I al IV de la Tabla Periódica de los elementos, que posee una carga +y y A es el ión contrario a M con una carga -x, o una combinación de estos. El agente confinado podría comprender además una mezcla de iones provenientes de al menos dos sales inorgánicas.

20 En diversas realizaciones, para retener la conformación del polímero colapsado, la reticulación del polímero colapsado es lograda mediante la exposición del polímero a radiación γ o radiación UV. Preferentemente, la radiación UV es radiación de láser UV o radiación de lámpara de arco de UV. En diversas realizaciones, las reticulaciones intramoleculares del proceso de reticulación intramolecular son químicamente producidas, por ejemplo, con la química de la carbodiimida con un reticulador homobifuncional.

25 Una realización preferida de las presentes invenciones involucra la formación de nanopartículas compuestas por la adición de iones que inducen la formación de precipitados del agente confinado dentro del material polimérico colapsado, en donde el polímero colapsado es intramolecularmente reticulado. Como se utiliza en la presente "precipitación" de un ión confinado se refiere a la modificación del ión para un compuesto que es sustancialmente insoluble en el solvente de la solución polimérica.

30 Diversas realizaciones preferidas de los aspectos de las presentes invenciones incluyen, pero no están limitados a, el uso de polímeros disueltos en un solvente, usualmente agua, para hacer una solución diluida. Los polímeros con grupos ionizables, por ejemplo, NH_2 , RNH , y $COOH$ pueden ser elegidos debido a su solubilidad en agua bajo condiciones de solución apropiadas y su habilidad para sufrir una transición de colapso cuando se exponen a ciertas concentraciones de iones en solución, usualmente a través de la adición de una sal inorgánica. El colapso del polímero origina el confinamiento de algunos de los iones dentro de una estructura polimérica colapsada. Con el fin de hacer permanente la conformación colapsada de los polímeros, la formación de enlaces intramoleculares es facilitada ya sea a través de la exposición de la radiación, a través del uso de reticuladores químicos o ambos. En diversas realizaciones, el polímero reticulado intramolecular, colapsado, tiene algunos de los iones provenientes de una sal inorgánica confinada dentro de la estructura colapsada como la base para la formación de la nanopartícula compuesta. Los iones confinados, por ejemplo, pueden ser reducidos, oxidados y/o reaccionados (por ejemplo, mediante precipitación con un agente externo), que da como resultado la formación de la nanopartícula compuesta de la nanopartícula interna confinada dentro del material polimérico reticulado, intramolecular, colapsado. Los grupos ionizables sin reaccionar, por ejemplo, pueden servir como sitios futuros para la modificación química posterior, dictar la solubilidad de las partículas en diferentes medios, o ambos.

45 Una porción o grupo ionizable es cualquier grupo funcional químico que pueda ser cargado mediante el ajuste de las condiciones de solución, mientras que los restos ionizados se refieren a los grupos funcionales químicos que son cargados no obstante de las condiciones de solución. El resto o grupo ionizado o ionizable puede ser ya sea catiónico o aniónico y puede ser continuo a lo largo de una cadena completa como el caso de los polímeros regulares, o puede ser interrumpido por bloques que contienen diferentes grupos funcionales, como en el caso de los polímeros en bloque.

50 En diversas realizaciones, un grupo catiónico preferido es el grupo amino y los grupos aniónicos preferidos son ácido carboxílico, ácido sulfónico, fosfatos y similares. Para los polímeros catiónicos, los ejemplos son poli(alilamina), poli(etilenimina) poli(cloruro de dialildimetilamonio), y poli(lisina). Para los polímeros aniónicos, los ejemplos son poli(ácido acrílico), poli(ácido estiren-sulfónico), poli(ácido glutámico), etc. Los polímeros en bloque están constituidos de bloques de polímeros que tienen diferentes grupos funcionales. Los polímeros en bloque pueden ser constituidos de bloques de cualquiera de los polímeros aniónicos y catiónicos mencionados y otro polímero que imparte una propiedad deseable específica al polímero en bloque.

60 En diversas realizaciones, los grupos funcionales del material polimérico pueden ser utilizados para conjugar las nanopartículas compuestas a otras moléculas que contienen grupos funcionales complementarios. Estas moléculas pueden

5 ser cualquier miembro de los pares de enlace de afinidad, tales como antígeno-anticuerpo, ADN-proteína, ADN-ADN, ADN-ARN, biotina-avidina, hapteno-antihapteno, proteína-proteína, enzima-sustrato y combinaciones de estos. Estas moléculas pueden también ser proteína, ligando oligonucleótido, aptámero, carbohidrato, lípido u otras nanopartículas. Un ejemplo es la conjugación de las nanopartículas envueltas con poli(ácido acrílico) a las proteínas a través de la formación de enlaces amida entre los grupos amina sobre las proteínas y los grupos ácido carboxílico sobre el ácido poliacrílico (PAA).

10 Una fracción de los grupos funcionales del polímero polielectrolítico puede ser también modificada para convertirlos a otros grupos funcionales que pueden ser utilizados para la conjugación. Por ejemplo, una molécula hetero bifuncional que contiene un grupo amina y un grupo tiol latente se puede hacer reaccionar con las nanopartículas envueltas con poli(ácido acrílico) a través de la formación del enlace amida, con lo cual se convierte el ácido carboxílico a un grupo tiol. El grupo tiol puede ser utilizado para la conjugación a otras moléculas que contienen grupos reactivos al tiol.

15 La amplia variedad de aplicaciones potenciales para las nanopartículas compuestas y las nanopartículas, producidas mediante los métodos de la presente invención incluyen, pero no están limitadas a, la absorción de energía luminosa seleccionada del grupo que consiste de UV, luz visible y luz IR, en donde la nanopartícula compuesta o la nanopartícula son utilizadas como pigmentos o son incorporadas dentro de un dispositivo óptico. En diversas realizaciones, después de la absorción de la energía luminosa la nanopartícula compuesta puede ser capaz de emitir luz.

20 En diversas realizaciones de las presentes invenciones, se proporcionan los métodos en donde el material polimérico es conjugado a moléculas que contienen grupos funcionales para el enlace a socios de enlace complementarios, para formar un par de enlace de afinidad seleccionado del grupo que tiene un par enzima-sustrato, antígeno-anticuerpo, ADN-ADN, ADN-ARN, biotina-avidina, hapteno-antihapteno y combinaciones de estos. Preferentemente, las moléculas son seleccionadas del grupo que consiste de proteína, ligando, oligonucleótido, aptámero y otras nanopartículas.

25 En diversas realizaciones, una nanopartícula compuesta de las presentes invenciones puede ser utilizada, por ejemplo, para mejorar las técnicas espectroscópicas, incluyendo la espectroscopia vibracional.

30 En diversas realizaciones, se proporcionan los métodos en donde las nanopartículas compuestas son además ensambladas sobre una superficie de un sustrato utilizando el ensamblaje capa por capa o adicionalmente agregadas en sistemas tridimensionales de nanopartículas compuestas, con lo cual son creados sistemas tridimensionales sobre una superficie. En diversas realizaciones, este sustrato es una película.

35 En consecuencia, en diversos aspectos las presentes invenciones proporcionan un sustrato recubierto que tiene una pluralidad de capas de nanopartículas compuestas como se describe en la presente, intercaladas entre capas adyacentes de compuestos opuestamente cargados.

En diversas realizaciones, un sustrato recubierto como es descrito en la presente, está preferentemente recubierto, con una nanopartícula compuesta de CdS/PAA y el compuesto opuestamente cargado es clorhidrato de poli(alilamina) (PAH).

40 En diversas realizaciones, las presentes invenciones proporcionan el uso de una nanopartícula compuesta como se describe en la presente, en la producción de un sustrato recubierto de capas múltiples. Este sustrato podría ser de valor, por ejemplo, como uno o más de: (a) un sustrato sólido que comprende nanopartículas catalíticas o de otro modo reactivas; y (b) un filtro óptico o como un elemento en un dispositivo óptico donde las nanopartículas compuestas incorporadas tienen propiedades útiles.

45 En diversas realizaciones, los compuestos de acuerdo a las presentes invenciones podrían ser de valor como materiales semiconductores, por ejemplo, como puntos cuánticos.

50 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

El anterior y otros aspectos, realizaciones, objetivos, características y ventajas de las presentes invenciones pueden ser entendidos en más profundidad a partir de la siguiente descripción, en conjunto con las figuras anexas. En las figuras, los caracteres de referencia similares se refieren en general a características similares y elementos estructurales similares a lo largo de las diversas figuras. Las figuras no están necesariamente a escala, más bien se le da especial énfasis a la ilustración de los principios de las presentes invenciones, en donde:

La Figura 1 representa los espectros de absorción de UV-Vis de las nanopartículas compuestas de CdS/PAA preparadas de acuerdo al Ejemplo 13;

La Figura 2 representa los espectros de emisión de diferentes nanopartículas compuestas de CdS/PAA preparadas de acuerdo al Ejemplo 13;

- La Figura 3 representa una imagen de STEM de nanopartículas compuestas de CdS/PAA preparadas de acuerdo al Ejemplo 13;
- 5 La Figura 4 representa la absorción de UV-Vis y los espectros de emisión de las nanopartículas compuestas de CdSe/PAA preparadas de acuerdo al Ejemplo 14;
- La Figura 5 representa la absorción de uv-Vis y los espectros de emisión de las nanopartículas compuestas de (CdSe-CdS)/PAA preparadas de acuerdo al Ejemplo 15;
- 10 La Figura 6 representa la absorción de uv-vis y los espectros de emisión de las nanopartículas compuestas de CdTe/PAA preparadas de acuerdo al Ejemplo 16;
- La Figura 7 representa la absorción de uv-vis y los espectros de emisión de las nanopartículas compuestas de (CdTe-ZnS)/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 17;
- 15 Las Figuras 8a-8c representan STEM con análisis de EDX de las nanopartículas compuestas de LiFePO₄/PAA producidas de acuerdo al ejemplo 18;
- La Figura 9 representa un patrón de XRD de las nanopartículas compuestas de LiFePO₄/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 18;
- 20 Las Figuras 10a-10c representan STEM con análisis de EDX de las nanopartículas compuestas de Fe₂O₃/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 19;
- 25 La Figura 11 representa un patrón de difracción de rayos X XRD de las nanopartículas compuestas Fe₂O₃/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 19;
- La Figura 12 representa una imagen STEM de las nanopartículas compuestas de ZnO/PAA elaboradas de acuerdo al Ejemplo 20;
- 30 La Figura 13 representa los espectros de absorbancia y emisión de uv-vis de las nanopartículas compuestas de ZnO/PAA elaboradas de acuerdo al Ejemplo 20;
- La Figura 14 representa los espectros de emisión de las nanopartículas compuestas de CdS/PAA recubiertas y el poliestireno no recubierto preparado de acuerdo al Ejemplo 21;
- 35 La Figura 15 representa los espectros de absorción de uv-vis de las nanopartículas compuestas de Ag/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 22;
- 40 La Figura 16 representa una imagen de STEM de las nanopartículas compuestas de Ag/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 22;
- La Figura 17 representa los espectros de absorción de uv-vis de las nanopartículas compuestas de Au/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 23;
- 45 La Figura 18 representa la imagen de STEM de las nanopartículas compuestas de Au/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 23;
- La Figura 19 representa los espectros de uv-vis de las nanopartículas compuestas de (Au, Ag)/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 24;
- 50 Las Figuras 20a-20c representan STEM con la imagen de análisis de EDX de las nanopartículas compuestas de (Au, Ag)/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 24;
- 55 La Figura 21 representa los espectros de uv-vis y de emisión de las nanopartículas compuestas de CdS/PSS producidas de acuerdo al Ejemplo 27;
- La Figura 22 representa los espectros de uv-vis y de emisión de las nanopartículas compuestas de CdS/PDDA producidas de acuerdo al Ejemplo 28; y
- 60 La Figura 23 representa los espectros de absorbancia y emisión de las nanopartículas compuestas de CdPbTe/PAA

producidas de acuerdo al Ejemplo 36 de acuerdo a la presente invención;

La Figura 24 representa los espectros de absorbancia y emisión de las nanopartículas compuestas de CdZnTe/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 37 de acuerdo a la invención; y

La Figura 25 representa los espectros de absorbancia y emisión de las nanopartículas compuestas de CdMnTe/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 38 de acuerdo a la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, el término:

(a) M^{y+} /polímero se refiere al material polimérico colapsado con el catión metálico M^{y+} , en donde M es el metal establecido en el ejemplo; y

(b) A^{x-} /polímero se refiere al material polimérico colapsado, que es colapsado con el anión A^{x-} .

En el caso de cationes o aniones múltiples utilizados para colapsar un polímero simple, los diferentes cationes metálicos y aniones serán separados por una coma "," en el caso de (M_1^{y1+} , M_2^{y2} , etc.)/polímero y (A_1^{x1-} , A_2^{x2-} , etc.)/Polímero (por ejemplo Cd²⁺/PAA, Cl⁻/PDDA, etc.). Las nanopartículas formadas a partir de iones metálicos serán designadas como $M_{1x1}A_{1y1}$ /Polímero (por ejemplo CdS/PAA, (CdS, PbS)/PAA, etc.). Las nanopartículas formadas a partir de los iones metálicos que han sido tratados con otro agente para formar un material diferente serán designados por un "-" como en ($M_{1x1}A_{1y1}-M_{2y2}A_{2y2}$)/Polímero (por ejemplo (CdSe-CdS)/PAA, (CdTe-ZnS)/PAA, etc.).

Ejemplo 1: Colapso del polication con anión (-1)

En un recipiente de plástico de 400 ml, se diluyeron 3.0 ml de cloruro de poli(diaildimetilamonio) (PDDA) [Sigma, peso molecular promedio 400-500K, al 20%p en agua] a 300 ml con agua desionizada. La solución se agitó por 10 minutos. Se obtuvieron alícuotas de 5 ml y se colocaron en frascos de cintilación de 20 ml. A cada uno de estos frascos se agregaron gota a gota con agitación vigorosa 5 ml de soluciones acuosas de cloruro de sodio de diferentes concentraciones (2 mM-60 mM) produciendo 10 ml de las soluciones de Cl⁻/PDDA con diferente [Cl⁻] entre 1 y 50 mM y una concentración final de PDDA de 1 mg/ml. La viscosidad relativa de cada solución fue medida con un viscosímetro de Ostwald. La viscosidad como una función de la concentración de cloruro de sodio cambió repentinamente a aproximadamente 10 mM; éste fue tomado como el punto de colapso de PDDA con Cl⁻, tal que a menores concentraciones, el PDDA está principalmente en una configuración extendida.

Ejemplo 2: Colapso del polication con anión (-2)

En un recipiente de plástico de 400 ml, se diluyeron 3.0 ml de cloruro de poli(diaildimetilamonio) (PDDA) [Sigma, peso molecular promedio 400-500K, al 20%p en agua] a 300 ml con agua desionizada. La solución se agitó por 10 minutos. Se obtuvieron alícuotas de 5 ml y se colocaron en frascos de cintilación de 20 ml. A cada uno de estos frascos se agregaron gota a gota con agitación vigorosa 5 ml de soluciones acuosas de Na₂SO₄ de diferentes concentraciones (2 mM-20 mM) produciendo 10 ml de las soluciones de SO₄²⁻/PDDA con diferente [SO₄²⁻] entre 1 y 10 mM y una concentración final de PDDA de 1 mg/ml. La viscosidad relativa de cada solución fue medida con un viscosímetro de Ostwald. La viscosidad como una función de la concentración de cloruro de sodio cambió repentinamente a aproximadamente 3 mM; éste fue tomado como el punto de colapso de PDDA con SO₄²⁻, tal que a menores concentraciones, el PDDA está principalmente en una configuración extendida.

Ejemplo 3: Colapso del polication con anión (-3)

En un recipiente de plástico de 400 ml, se diluyeron 15 ml de cloruro de poli(diaildimetilamonio) (PDDA) [Sigma, peso molecular promedio 400-500K, al 20%p en agua] a 300 ml con agua desionizada. La solución se agitó por 10 minutos. Se obtuvieron alícuotas de 5 ml y se colocaron en frascos de cintilación de 20 ml. A cada uno de estos frascos se agregaron gota a gota con agitación vigorosa 5 ml de soluciones acuosas de Na₃PO₄ de diferentes concentraciones (2 mM-50 mM) produciendo 10 ml de las soluciones de PO₄³⁻/PDDA con diferente [PO₄³⁻] entre 1 y 25 mM y una concentración final de PDDA de 5 mg/ml. La viscosidad relativa de cada solución fue medida con un viscosímetro de Ostwald. La viscosidad como una función de la concentración de cloruro de sodio cambió repentinamente a aproximadamente 2 mM; éste fue tomado como el punto de colapso de PDDA con PO₄³⁻, tal que a menores concentraciones, el PDDA está principalmente en una configuración extendida.

Ejemplo 4: Colapso del polianión con el catión (+1)

En un recipiente de plástico de 400 ml, 400 mg de (PAA) (Sigma, peso molecular promedio M_n, 1.2 millones) se disolvieron en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico se sumergió en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la

solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH fue ajustado a 6.8 utilizando NaOH 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando un papel pH de intervalo estrecho. Fueron obtenidas alícuotas de 5 ml del PAA con pH ajustado, y a cada uno se agregaron alícuotas de 5 ml, y se colocaron en frascos de cintilación de 20 ml. A cada uno se agregó gota a gota con agitación vigorosa 5 ml de soluciones acuosas de cloruro de sodio de diferentes concentraciones (0.2 mM-10.0 mM) produciendo 10 ml de soluciones de Na⁺/PDDA con diferente [Na⁺] entre 0.1 mM y 5.0 mM y una concentración final de PAA de 1 mg/ml. La viscosidad relativa de cada solución fue medida con un viscosímetro de Ostwald. La viscosidad como una función de la concentración de cloruro de sodio cambió repentinamente a aproximadamente 2 mM; éste fue tomado como el punto de colapso de PAA con Na⁺, tal que a menores concentraciones, el PAA está principalmente en una configuración extendida.

Ejemplo 5: Colapso del polianión con el catión (+2)

En un recipiente de plástico de 400 ml, 400 mg de (PAA) (Sigma, peso molecular promedio M_v 1.2 millones) se disolvieron en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico se sumergió en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH fue ajustado a 6.8 utilizando NaOH 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando un papel pH de intervalo estrecho. Fueron obtenidas alícuotas de 5 ml del PAA con pH ajustado, y a cada uno se agregaron alícuotas de 5 ml, y se colocaron en frascos de cintilación de 20 ml. A cada uno de estos frascos se agregó gota a gota con agitación vigorosa 5 ml de soluciones acuosas de Cd(NO₃)₂ de diferentes concentraciones (0.1 mM-6.0 mM) produciendo 10 ml de soluciones de Cd²⁺/PDDA con diferente [Cd²⁺] entre 0.1 mM y 3.0 mM y una concentración final de PAA de 1 mg/ml. La viscosidad relativa de cada solución fue medida con un viscosímetro de Ostwald. La viscosidad como una función de la concentración de Cd(NO₃)₂ cambió repentinamente a entre 1-2 mM; éste fue tomado como el punto de colapso de PAA con Cd²⁺, tal que a menores concentraciones, el PAA está principalmente en una configuración extendida. Se añadió más Cd(NO₃)₂ de modo que la concentración final >2 mM provocó que se formara un precipitado blanco. Las soluciones con una concentración final de 1.2 mM de Cd(NO₃)₂ y aproximadamente 0.7 mg/ml de PAA fueron luego preparadas para el uso en los ejemplos subsiguientes más adelante; esta solución es denominada como Cd²⁺/PAA en este trabajo.

Ejemplo 6: Colapso del polianión con el catión (+3)

En un recipiente de plástico de 400 ml, se disolvieron 400 mg de poli(ácido estirensulfónico) (PSS) (Alfa Aesar, peso molecular promedio de 1 millón) en 200 ml de agua desionizada. Se obtuvieron alícuotas de 5 ml de la solución de PSS, y se colocaron en frascos de cintilación de 20 ml. A cada uno de estos frascos se agregó gota a gota con agitación vigorosa, 5 ml de las soluciones acuosas que contenían FeCl₃ de diferentes concentraciones (0.2 mM-20.0 mM) produciendo 10 ml de las soluciones de Fe³⁺/PDDA con diferente [Fe³⁺] entre 0.1 mM y 10.0 mM y una concentración final de PSS de 1 mg/ml. La viscosidad relativa de cada solución fue medida con un viscosímetro de Ostwald. La viscosidad como una función de la concentración de FeCl₃ cambió repentinamente aproximadamente a 2 mM; éste fue tomado como el punto de colapso de PSS con Fe³⁺, tal que a menores concentraciones, el PSS está principalmente en una configuración extendida.

Ejemplo 7: Colapso del polianión con 2 cationes

En un recipiente de plástico de 400 ml, se disolvieron 400 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico fue sumergido en un baño de agua caliente (aproximadamente a 80-90°C) y fue vigorosamente agitado por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH fue ajustado a 6.8 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando un papel pH de intervalo estrecho. Se obtuvieron alícuotas de 5 ml, y se colocaron en frascos de cintilación de 20 ml. A cada uno de estos frascos se agregó gota a gota con agitación vigorosa, 5.0 ml de las soluciones acuosas que contenían FeCl₂ y LiCl a una proporción molar de (2:1) de diferentes concentraciones* (0.2 mM - 8.0 mM) produciendo 10 ml de las soluciones de (2Fe²⁺, Li⁺)/PAA con diferente [2Fe²⁺, Li⁺] entre 0.1 mM y 4.0 mM y una concentración final de PAA de 1 mg/ml. La viscosidad relativa de cada solución fue medida con un viscosímetro de Ostwald. La viscosidad como una función de la concentración de FeCl₂ y LiCl cambió repentinamente aproximadamente a 0.3 mM; éste fue tomado como el punto de colapso de PAA con 2Fe²⁺, Li⁺ tal que a menores concentraciones, el PAA está principalmente en una configuración extendida.

* Las concentraciones se refieren a la concentración total de ambos iones metálicos combinados.

Ejemplo 8: Preparación de nanopartículas compuestas reticuladas de Cd²⁺/PAA, de acuerdo a la invención utilizando lámpara de arco de mercurio

Se preparó una solución de Cd²⁺/PAA mediante la adición gota a gota de 10 ml de una solución de Cd(NO₃)₂ 0.005 M a 10 ml de una solución acuosa de 2 mg/ml de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones de PAA, pH ajustado a 6.8 con hidróxido de sodio 0.1 M). La solución fue expuesta a luz proveniente de una lámpara de arco de mercurio de 200 W por aproximadamente 1 hora para efectuar el colapso, mientras que sufría agitación vigorosa. La solución irradiada fue luego dializada contra agua desionizada por 3 horas. Se espera que la diálisis reduzca sustancialmente la concentración de los iones en solución, revirtiendo de este modo el colapso del polímero. No obstante, se encontró que la viscosidad de la solución permanece sin cambio (todavía baja), indicando que la configuración colapsada es conservada, y que el polímero

colapsado ha sido reticulado para permanecer en la configuración colapsada. Una alícuota de la solución se vació sobre mica y se dejó secar al aire. La formación de imagen por microscopía de fuerza atómica indicó la presencia de partículas de tamaño de 10-25 nm.

5 **Ejemplo 9: Preparación de nanopartículas compuestas reticuladas de Zn²⁺/PAA y Cd²⁺/TPAA de acuerdo a la invención utilizando irradiación con láser**

Se preparó una solución de Zn²⁺/PAA mediante la adición gota a gota de 10 ml de una solución de Zn(NO₃)₂ 0.005 M a 10 ml de una solución acuosa de 2 mg/ml de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones de PAA, pH ajustado a 6.8 con hidróxido de sodio 0.1 M) con agitación vigorosa. La solución fue expuesta a 5000 pulsos provenientes de una fuente de láser exímero (10 mJ/cm³) mientras que sufría agitación vigorosa. La solución irradiada con láser fue luego dializada contra agua desionizada por 3 horas, cambiando el depósito de agua desionizada cada hora. La viscosidad de la solución permaneció sin cambio por diálisis, indicando que la configuración colapsada es retenida.

15 Se preparó una solución de Cd²⁺/PAA mediante la adición gota a gota de 10 ml de una solución de Cd(NO₃)₂ 0.005 M a 10 ml de una solución acuosa de 2 mg/ml de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones de PAA, pH ajustado a 6.8 con hidróxido de sodio 0.1 M) con agitación vigorosa. La solución fue expuesta a 5000 pulsos provenientes de una fuente de láser exímero (10 mJ/cm³) mientras que sufría agitación vigorosa. La solución irradiada con láser fue luego dializada contra agua desionizada por 3 horas, cambiando el depósito de agua desionizada cada hora. La viscosidad de la solución permaneció sin cambio por diálisis, indicando que la configuración colapsada es retenida.

20 **Ejemplo 10: Preparación de nanopartículas compuestas reticuladas de Zn²⁺/PAA de acuerdo a la invención utilizando agentes de reticulación química**

La solución de Zn²⁺/PAA fue preparada de acuerdo al Ejemplo 9. Se colocaron 2.0 ml de Zn²⁺/PAA en un frasco de vidrio de 5 ml y 160 µl de una solución que fue de 26.4mg/ml en 1-etil-N'(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) y 33.45 mM en 2,2'-(etilendioxo)bis-(etilamina) (EDE) se agregó bajo agitación constante. La solución resultante fue agitada por 12 horas y luego fue dializada contra agua desionizada por 3 horas, cambiando el depósito de agua desionizada cada hora. El Zn²⁺/PAA que no fue tratado con la solución de EDC/EDE fue también dializado contra agua desionizada por 3 horas, cambiando el depósito de agua desionizada cada hora. Después de la diálisis, la viscosidad de la solución de Zn²⁺/PAA tratada con EDC/EDE fue mucho más baja que aquella de una solución de Zn²⁺/PAA no tratada. Esto indica que la configuración colapsada es conservada después de que Zn²⁺/PAA fue tratada con la solución de EDC/EDE.

35 **Ejemplo 11: Reticulación de ácido poliacrílico con radiación gamma para producir nanopartículas compuestas de Cd²⁺/PAA de acuerdo a la invención.**

20 ml de Cd²⁺/PAA, preparado como se describe en el Ejemplo 5, se colocaron en un frasco de cintilación de 20 ml. A ese se agregaron 200 µl de isopropanol (grado ACS). El frasco se selló con un tapón de caucho y se agitó en torbellino por 10 segundos. La solución se expuso a una dosis total de ~ 15 kGy de radiación gamma a una velocidad de dosis de 3.3 kGy/hora. La solución de irradiación fue luego dializada contra agua desionizada por 3 horas, cambiando el depósito de agua desionizada cada hora. De forma similar, el Cd²⁺/PAA que no fue expuesto a la radiación gamma fue también dializado de una manera similar. Después de la diálisis, la viscosidad de la solución dializada, irradiada, colapsada, fue mucho más baja que aquella de una solución no irradiada, colapsada. Na⁺/PAA preparada de acuerdo al Ejemplo 4, [Na⁺] = 2 mM, fue también expuesta a la misma dosis de radiación gamma, y de forma similar la viscosidad de la solución de Na⁺/PAA dializada, irradiada, colapsada fue mucho más baja que aquella de una solución no irradiada, colapsada.

45 **Ejemplo 12: Reticulación de ácido poliacrílico con 4 lámparas germicidas de G25T8 para producir nanopartículas compuestas de Cd²⁺/PAA de acuerdo a la invención.**

20 ml de Cd²⁺/PAA se prepararon de acuerdo al Ejemplo 5 y se colocaron en un recipiente de vidrio de 50.0 ml. La solución se expuso a 4 lámparas de UV germicida G25T8 (la energía aproximada es de 12 µW/mm²) por aproximadamente 1.5-2 horas bajo agitación vigorosa. La solución irradiada fue luego dializada contra agua desionizada por 3 horas, cambiando el depósito de agua desionizada cada hora. Cd²⁺/PAA que no fue expuesta a la lámpara de UV fue también dializada de una manera similar. La viscosidad de la solución de Cd²⁺/PAA dializada, irradiada, fue mucho más baja que aquella de una solución de Cd²⁺/PAA que no fue expuesta a la lámpara de UV. PAA colapsado con Zn(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Cd/Pb(NO₃)₂, Zn/Cd(NO₃)₂, FeCl₂, LiCl, FeCl₃, Co(SO₄), Cu(SO₄), Mn(SO₄), Ni(CH₃COOH), Zn(NO₃)₂/MgCl₂ fue también irradiada con UV de una manera similar, y la viscosidad de las soluciones dializadas, irradiadas, colapsadas, fueron mucho más bajas que aquellas de una solución no irradiada, colapsada. Estas soluciones fueron filtrables utilizando un filtro de jeringa de nailon de 0.2 µm.

55 **Ejemplo 13: Nanopartículas compuestas de CdS/PAA de acuerdo a la invención.**

20 ml de las nanopartículas compuestas de Cd²⁺/PAA reticuladas fueron preparadas de acuerdo al Ejemplo 12 y fueron colocadas en un recipiente de vidrio de 50 ml. Bajo agitación vigorosa, se agregaron 20.0 ml de una solución de Na₂S 0.60 mM, gota a gota a una velocidad de 2 ml/min utilizando una bomba de jeringa. La solución resultante fue de color amarillo. Los espectros de absorbancia y de emisión de la solución resultante se muestran en la Figura 1. La longitud de onda de

emisión máxima puede ser sintonizada a diferentes frecuencias al variar la proporción de Na_2S a la cantidad de iones Cd^{2+} presentes en la solución de $\text{Cd}^{2+}/\text{PAA}$. Esto se muestra en la Figura 2. Un desplazamiento al rojo en la Emisión $_{\text{máx}}$ es observada a medida que se agrega más Na_2S . Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de exploración de CdS/PAA se prepararon como se muestra en la Figura 3.

5

Ejemplo 14: Nanopartículas compuestas de CdSe/PAA de acuerdo a la invención.

300 ml de $\text{Cd}^{2+}/\text{PAA}$ se prepararon de acuerdo al Ejemplo 5. El pH de la solución se ajustó a ~ 8.5-9.0 con hidróxido de sodio 0.1 M y se burbujeó con $\text{N}_2(\text{g})$ por 30 minutos en un matraz de fondo redondo de 500 ml. 18.2 mg de 1,1'-dimetilselenourea se disolvieron en 5 ml de agua desionizada, desgaseificada, y se selló con un septo en un frasco de vidrio de 5 ml. Utilizando una jeringa de 5 ml, se agregaron 4.1 ml de esta solución de dimetilselenourea al $\text{Cd}^{2+}/\text{PAA}$ bajo atmósfera de nitrógeno. La solución resultante se agitó por 10 minutos y luego se calentó sobre un manto de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 80°C por 1 hora. Después de una hora, la solución se dejó enfriar. La solución resultante tiene un espectro de absorción y emisión mostrado en la Figura 4.

10

Ejemplo 15: Nanopartículas compuestas de $(\text{CdSe} - \text{CdS})/\text{PAA}$ de acuerdo a la invención.

150 ml de nanopartículas de CdSe/PAA producidas de acuerdo al Ejemplo 14, se colocaron en un matraz de fondo redondo de 250 ml. Se agregaron 125.0 ml de tioacetamida 0.30 M en agua al matraz que contenía las nanopartículas de CdSe/PAA . La mezcla resultante se agitó vigorosamente por 5 minutos, y luego se calentó a 80°C sobre un manto de calentamiento con agitación muy ligera por 24 horas. Los espectros de emisión y de absorción de las nanopartículas compuestas resultantes de $(\text{CdSe}-\text{CdS})/\text{PAA}$ se muestran en la Figure 5.

20

Ejemplo 16: Nanopartículas compuestas de CdTe/PAA de acuerdo a la invención.

Bajo condiciones ambientales, 300 ml de $\text{Cd}^{2+}/\text{PAA}$ producidas de acuerdo al Ejemplo 5 se colocaron en un matraz de fondo redondo de 500 ml. A esta solución, se agregaron 0.156 g de NaBH_4 y 0.312 g de citrato trisódico mientras que la solución estaba siendo agitada. Inmediatamente después de la adición del borohidruro y el citrato, se agregaron 12.5 ml de NaTeO_3 0.01 M. Después de la adición de la solución de NaTeO_3 , la solución desarrolla un color amarillo. La solución fue luego calentada a reflujo por aproximadamente 20 horas para permitir que se formaran las nanopartículas de CdTe/PAA . Los espectros de absorción y emisión de la solución resultante después de 20 horas de reflujo se muestran en la Figura 6.

25

Ejemplo 17: Nanopartículas compuestas de $(\text{CdTe}-\text{ZnS})/\text{PAA}$ de acuerdo a la invención.

En un tubo falcon de 50 ml, se agregaron 1.7 ml de cloruro de sodio 3M a 15 ml de nanopartículas de CdTe/PAA formadas de acuerdo al Ejemplo 16. La mezcla resultante fue agitada en torbellino por 10 segundos después de lo cual se agregaron 30 ml de etanol absoluto y se centrifugó a 8500 rpm por 15 minutos. Después de la centrifugación, la pella café formada en el fondo del tubo falcon fue enjuagada con 20 ml de etanol al 70%. La solución resultante fue centrifugada a 8500 rpm por 10 minutos. La pella café fue aislada y resuspendida en 15 ml de agua desionizada. A 10 ml de las nanopartículas de CdTe/PAA resuspendidas, se agregaron 278 μL de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 24 mM. La solución se agitó por 10 minutos, después de lo cual se agregaron 167 μL de Na_2S 39.5 mM. Después de 10 minutos de agitación, se agregó una segunda porción de 278 μL de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 24 mM. La solución se agitó por 10 minutos, después de lo cual se agregaron 167 μL de Na_2S 39.5 mM. Después de 10 minutos más de agitación, se agregó una tercera porción de 278 μL de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 24 mM. La solución se agitó por 10 minutos, después de lo cual se agregaron 167 μL de Na_2S 39.5 mM. La solución se dejó en un tubo falcon de 50 ml por al menos 3 días antes de tomar los espectros de emisión. Los espectros de absorción y emisión de la solución resultante, después de 3 días, se muestran en la Figura 7.

35

40

Ejemplo 18: Formación de las nanopartículas compuestas de $\text{LiFePO}_4/\text{PAA}$ de acuerdo a la invención.

Una solución de 20 ml de $(\text{Fe}^{2+}, \text{Li}^+)/\text{PAA}$ se preparó de acuerdo al Ejemplo 7 con algunas modificaciones. En resumen, en un recipiente de plástico de 400 ml, se disolvieron 400.0 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio de 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico fue sumergido en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió a temperatura ambiente, el pH se ajustó a 3.0 utilizando HNO_3 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando papel pH de intervalo estrecho. 10.0 ml de esta solución de PAA fueron tomados y colocados en un recipiente de vidrio de 50 ml al cual se agregaron gota a gota 10.0 ml de una solución que fue de 6.7 mM en FeCl_2 y LiCl con agitación vigorosa. La solución se reticuló por 1.5 horas bajo 4 lámparas germicidas G25T8. Se agregaron luego 5.0 ml de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 13 mM a la solución de $(\text{Fe}^{2+}, \text{Li}^+)/\text{PAA}$ expuesta a la luz UV. El solvente (agua) de la solución resultante fue eliminado utilizando un evaporador rotatorio. Cuando todo el solvente se eliminó, permaneció un residuo de color verde claro y fue luego secado al vacío por 12 horas. Este residuo verde claro fue colocado en un horno tubular y se calentó bajo una atmósfera de N_2 por 12 horas a 600°C. Después de 12 horas de calentamiento en el horno, el residuo verde claro se volvió negro. Las imágenes de STEM con el análisis de EDX de las nanopartículas compuestas de $\text{LiFePO}_4/\text{PAA}$ se muestran en la Figura 8. La Figura 8a es una imagen de STEM de $\text{LiFePO}_4/\text{PAA}$ preparado de acuerdo a la presente invención, y en donde la Figura 8b muestra la abundancia en sección transversal del fósforo a lo largo de la línea explorada en la Figura 8a adquirida utilizando rayos x dispersivos de electrones; y la Figura 8c muestra la abundancia en sección transversal del hierro a lo largo de la línea explorada en la Figura 8a adquirida utilizando rayos x dispersivos de electrones.

50

55

60

El patrón de XRD para las nanopartículas compuestas de $\text{LiFePO}_4/\text{PAA}$ se muestran en la Figura 9.

Ejemplo 19: Formación de nanopartículas compuestas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ de acuerdo a la invención.

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ se forma siguiendo exactamente el Ejemplo 17 únicamente con una modificación. El pH del PAA debe ser ajustado a pH 6.8 en vez de pH 3.0 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M antes de agregar la solución de FeCl_2 y LiCl . El resto del procedimiento sigue siendo el mismo. Sorprendentemente, esta única modificación simple conduce a la formación de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ en vez de $\text{LiFePO}_4/\text{PAA}$. Las imágenes de STEM con análisis de EDX de las partículas nanocompuestas de $\text{LiFePO}_4/\text{PAA}$ se muestran en la Figura 10. La Figura 10a es una imagen STEM del nanocompuesto de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ preparado de acuerdo a la presente invención, y en donde la Figura 10b muestra la abundancia en sección transversal del hierro a lo largo de la línea explorada en la Figura 10a, adquirida utilizando rayos x dispersivos de electrones; y la Figura 10c muestra la abundancia en sección transversal del fósforo a lo largo de la línea explorada en la Figura 10a adquirida utilizando rayos x dispersivos de electrones. El patrón de XRD se muestra en la Figura 11, en donde H es hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y M es la estructura espinal defectuosa de la magnetita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemita. Cabe destacar que aunque las imágenes de EDX muestran la presencia de fosfato, el patrón de XRD sugiere que Fe_2O_3 está presente y no LiFePO_4 .

Ejemplo 20: Formación de nanopartículas compuestas de ZnO/PAA de acuerdo a la invención.

Una solución de 20 ml de $\text{Zn}^{2+}/\text{PAA}$ se preparó mediante la adición gota a gota de 10 ml de una solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.005 M a 10 ml de una solución acuosa a 2 mg/ml de PAA (Sigma, peso molecular promedio de 1.2 millones de PAA, pH ajustado a 6.8 con hidróxido de sodio 0.1 M) con agitación vigorosa. La solución se expuso a radiación de UV por 1.5 horas bajo 4 lámparas germicidas G25T8 como en el Ejemplo 12. El pH de $\text{Zn}^{2+}/\text{PAA}$ expuesto a UV se ajustó a pH 11.0 con hidróxido de sodio 0.1 M, y luego se calentó a reflujo por 1 hora. Después del reflujo, la solución se volvió ligeramente turbia. Los espectros de absorbanza y emisión y la imagen de STEM se muestran en la Figura 12, y los espectros de absorbanza y la emisión se muestran en la Figura 13.

Ejemplo 21: Incorporación de nanopartículas compuestas de CdS/PAA de acuerdo a la invención en películas delgadas capa por capa.

Sustratos de poliestireno fueron sonicados en dodecilsulfato de sodio 0.01 M + una solución de HCl 0.1 M por 3 minutos, enjuagada con agua destilada, y secada con nitrógeno. Se formaron películas delgadas capa por capa (LbL, por sus siglas en inglés) al sumergir el sustrato en 1 mg/ml de PAH (clorhidrato de poli(alilamina)) en cloruro de sodio 0.1 M por 5 minutos, seguido por un enjuague de 5 minutos en cloruro de sodio 0.1 M, luego se sumergió en una solución de nanopartículas de CdS/PAA (preparada de acuerdo al Ejemplo 13) por 5 minutos, luego se enjuagó en solución de cloruro de sodio 0.1 M por 5 minutos. Este proceso se repitió 100 veces. Los espectros de emisión del sustrato de poliestireno recubierto con películas delgadas capa por capa de las nanopartículas compuestas de $\text{PAH}:\text{CdS}/\text{PAA}$ se muestran en la Figura 14.

Ejemplo 22: Nanopartículas compuestas de Ag/PAA de acuerdo a la invención.

20 ml de Ag^+/PAA se elaboraron de acuerdo al Ejemplo 4. En resumen, en un recipiente de plástico de 400 ml, se disolvieron 400.0 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio de 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico se sumergió en un baño de agua caliente (aproximadamente a $80\text{-}90^\circ\text{C}$) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH se ajustó a 6.8 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M. Fueron realizadas mediciones de pH utilizando papel pH de intervalo estrecho. 10.0 ml de esta solución de PAA se colocaron en un frasco de cintilación de 20 ml y a éste se agregaron gota a gota 10 ml de solución de AgNO_3 4.0 mM bajo agitación constante. A la mezcla se agregaron 0.5 ml de 2-propanol. El volumen de solución final de 20 ml. Los frascos se sellaron con tapones de caucho y se sometieron a irradiación de ^{60}Co utilizando una celda gamma tipo G.C.220 con una proporción de dosis de 3.3 kGy/hora, a una dosis total de 15 kGy. Los espectros de UV-vis y las imágenes de STEM de las nanopartículas compuestas de Ag/PAA resultantes se muestran en las Figuras 15 y 16, respectivamente.

Ejemplo 23: Nanopartículas compuestas de Au/PAA de acuerdo a la invención.

Se elaboraron 20 ml de $\text{Au}^{3+}/\text{PAA}$ de acuerdo al Ejemplo 4. En resumen, en un recipiente de plástico de 400 ml, se disolvieron 400.0 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio de 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico se sumergió en un baño de agua caliente (aproximadamente $80\text{-}90^\circ\text{C}$) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se hubiera disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH se ajustó a 6.8 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando papel pH de intervalo estrecho. 10.0 ml de esta solución de PAA se colocaron en un frasco de cintilación de 20 ml, a éste se agregaron 10 ml de HauCl_3 4.0 mM gota a gota bajo agitación constante. A la mezcla se agregaron 0.5 ml de 2-propanol. El volumen de solución final fue de 20 ml. Los frascos fueron sellados con tapones de caucho y sometidos a irradiación con ^{60}Co utilizando una celda gamma tipo G.C. 220 con una proporción de dosis de 3.3 kGy/hora, a una dosis total de 15 kGy. Los espectros de UV-vis y las imágenes de STEM de las nanopartículas compuestas de Au/PAA resultantes se muestran en las Figuras 17 y 18, respectivamente.

Ejemplo 24: Nanopartículas compuestas de (Au, Ag)/PAA de acuerdo a la invención.

Se elaboraron 20 ml de (Ag^+ , Au^{3+})/PAA de acuerdo al Ejemplo 4. En resumen, en un recipiente de plástico de 400 ml, se disolvieron 400.0 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio de 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico se sumergió en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se hubiera disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH se ajustó a 6.8 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando papel pH de intervalo estrecho. 10.0 ml de esta solución de PAA se colocaron en un frasco de cintilación de 20 ml, a éste se agregaron 5 ml de HauCl_3 4.0 mM gota a gota bajo agitación constante. Esto fue seguido por la adición gota a gota de 5.0 ml de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 4 mM, y finalmente la adición de 0.5 ml de 2-propanol. El volumen de solución final fue de 20 ml. La solución fue expuesta a 4 lámparas de UV germicidas G25T8 (energía de aproximadamente $12 \mu\text{W}/\text{mm}^2$) por aproximadamente 1.5-2 horas bajo agitación vigorosa. Después de la irradiación, la solución cambió de incolora a púrpura claro. Los espectros de UV-vis y las imágenes de STEM de las nanopartículas compuestas resultantes de (Au,Ag)/PAA se muestran en las Figuras 19 y 20, respectivamente. La Figura 20a es un nanocompuesto de imagen de STEM de (Au, Ag)/PAA preparado de acuerdo a la presente invención; y en donde la Figura 20b muestra la abundancia en sección transversal de la plata a lo largo de la línea explorada en la Figura 20a adquirida utilizando rayos x dispersivos de electrones; y la Figura 20c muestra la abundancia en sección transversal del oro a lo largo de la línea explorada en la Figura 20a, adquirida utilizando rayos x dispersivos de electrones.

Ejemplo 25: Formación del conjugado de CdSePAA-fluoresceína de acuerdo a la invención.

En un tubo para microcentrífuga de 1.5 ml, se combinaron 400 μL de CdSePAA ($\sim 0.2 \text{ mg}/\text{ml}$ en ddH_2O) con 4.9 mg de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC) y 6 mg de N-hidroxisuccinimida (NHS) en 500 μL de ddH_2O . Se agregaron 100 μL de ácido 2-morfolinoetansulfónico 250 mM (MES) (pH ~ 6.5). Y finalmente, se agregaron también 20 μL de 5 mg/mL de fluoresceína en N,N-dimetilformamida (DMF). El tubo que contenía esta mezcla fue envuelto en papel aluminio y colocado sobre la mesa giratoria por ~ 20 horas a temperatura ambiente. La mezcla resultante fue colocada en una bolsa de diálisis de MWCO de 10 kDa y dializada contra ddH_2O . La solución de diálisis (\sim una dilución de 200 veces cada vez) fue cambiado cinco veces en un periodo de ~ 24 horas. La solución remanente en la bolsa de diálisis fue recuperada y centrifugada por 10 minutos a 15,000 RCF. Se encontró una pella café después de la centrifugación. El sobrenadante fluorescente fue transferido a un nuevo tubo para microcentrífuga y purificado aún más mediante precipitación con la adición de $\sim 1/10$ volumen del acetato de sodio 3M (pH ~ 5.5) y un volumen 2X de etanol absoluto. El precipitado fluorescente resultante fue luego aislado mediante centrifugación por 10 minutos a 15,000 RCF y resuspendido en 200 μL de ddH_2O .

La presencia de la fluoresceína conjugada a CdSePAA fue confirmada mediante cromatografía de permeación en gel utilizando un detector de fluorescencia (excitación a 480 nm y emisión a 515 nm).

Ejemplo 26: Formación del conjugado de CdSePAA-BSA de acuerdo a la invención.

En un tubo para microcentrífuga de 1.5 ml, se combinaron 900 μL de CdSe/PAA ($\sim 0.2 \text{ mg}/\text{mL}$ en ddH_2O) con 5.3 mg de EDC y 10.8 mg de NHS en 100 μL de MES 250 mM (pH ~ 6.5). Y finalmente, se agregaron también 5.1 mg de albúmina sérica bovina (BSA). El tubo que contenía esta mezcla fue colocado sobre una mesa giratoria por ~ 19 horas a temperatura ambiente. La mezcla resultante se centrifugó por 10 minutos a 15,000 RCF. $\sim 500 \mu\text{L}$ del sobrenadante se transfirieron a un filtro de centrífuga MWCO de 100 kDa y se centrifugaron por 12 minutos a 14,000 RCF. El filtrado resultante fue desechado, y el retenido fue resuspendido en 500 μL de ddH_2O en el mismo filtro y centrifugado nuevamente. Esto se repitió tres veces más. El retenido final fue recuperado para la caracterización.

La eliminación del BSA no conjugado utilizando el filtro MWCO de 100 kDa fue confirmado mediante cromatografía de permeación en gel. Y la presencia de BSA conjugada a CdSe/PAA remanente en el contenido fue confirmada mediante el ensayo con el reactivo proteico BioRad.

Ejemplo 27: Nanopartículas compuestas de CdS/PSS de acuerdo a la invención.

400 mg de la sal sódica del Poli(ácido estirensulfónico) (Alfa Aesar, peso molecular promedio de 1 millón) se disolvió en 200.0 ml de agua desionizada. Se colocaron 20.0 ml de esta solución en un frasco de 80 ml y a ésta se agregaron gota a gota 20.0 ml de una solución $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 4.8 mM gota a gota con agitación vigorosa. La solución se expuso a 4 lámparas de UV germicidas G25T8 (la energía de UV aproximada es de $12 \mu\text{W}/\text{mm}^2$) por 1 hora bajo agitación vigorosa. Se formó CdS mediante la adición de 0.5 ml de Na_2S 1.4 mM a 0.5 ml de la solución de Cd^{2+} /PSS irradiada. Los espectros de absorbancia y emisión de UV-visible se muestran en la Figura 21.

Ejemplo 28: Nanopartículas de CdS/PDDA.

15.0 ml de poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDDA) [Sigma, peso molecular promedio 400-500K, 20% en peso de agua] se diluyó a 300 ml con agua desionizada. La solución se agitó por 10 minutos. 5.0 ml de esta solución se diluyeron a 25.0 ml con agua desionizada en un recipiente de vidrio de 80 ml. A esta solución se agregaron gota a gota 25.0 ml de Na_2S 4 mM con agitación vigorosa. La solución se expuso a 4 lámparas de UV germicidas G25T8 (la energía aproximada de UV es de $12 \mu\text{W}/\text{mm}^2$) por 1 hora bajo agitación vigorosa. Se formó CdS/PDDA mediante la adición de 0.50 ml de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 2.68 mM a 0.50 ml de S^{2-} /PDDA irradiado. Los espectros de absorbancia y emisión de UV-visible se muestran en la figura 22.

Ejemplo 29: Colapso del polianión con los cationes Cd²⁺/Pb²⁺

En un recipiente de plástico de 400 ml se disolvieron 400 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico fue sumergido en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH se ajustó a 6.8 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando papel pH de intervalo estrecho. 25 ml de una solución de Cd_xPb_{1-x}(NO₃)₂ se preparó mediante la adición de Cd(NO₃)₂ 5 mM y Pb(NO₃)₂ 5 mM, como soluciones salinas en diversas proporciones, donde x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, ..., 1. La concentración total de los iones metálicos en la solución final fue de 5 mM. 20 ml de PAA ajustado al pH y 25 ml de agua desionizada se obtuvieron y se colocaron en un recipiente de 100 ml. 15 ml de la solución metálica fueron luego agregados gota a gota bajo agitación vigorosa para producir 60 ml de una solución de Cd_x²⁺Pb_{1-x}²⁺/PAA con una concentración de una solución de [Cd_x²⁺Pb_{1-x}²⁺] final de 1.25 mM y concentración final de PAA de 0.67 mg/ml.

Ejemplo 30: Colapso del polianión con los cationes Cd²⁺-Mg²⁺

En un recipiente de plástico de 400 ml se disolvieron 400 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico fue sumergido en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH se ajustó a 6.8 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando papel pH de intervalo estrecho. 25 ml de una solución de Cd_{0.9}Mg_{0.1}(NO₃)₂ se preparó mezclando 22.5 ml y 2.5 ml de soluciones de Cd(NO₃)₂ 5 mM y Mg(NO₃)₂ 5 mM, respectivamente. La concentración total de los iones metálicos en la solución fue de 5 mM. 20 ml de PAA ajustado al pH y 25 ml de agua desionizada se obtuvieron y se colocaron en un recipiente de 100 ml. 15 ml de la solución metálica fueron luego agregados gota a gota bajo agitación vigorosa para producir 60 ml de una solución de Cd_{0.9}Mg_{0.1}²⁺/PAA con una concentración de una solución de [Cd_{0.9}Mg_{0.1}²⁺] final de 1.25 mM y concentración final de PAA de 0.67 mg/ml.

Ejemplo 31: Colapso del polianión con los cationes Cd²⁺-Zn²⁺ (90%)

En un recipiente de plástico de 400 ml se disolvieron 400 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico fue sumergido en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH se ajustó a 6.8 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando papel pH de intervalo estrecho. 10 ml de una solución de Cd_{0.1}Zn_{0.9}(NO₃)₂ se preparó mezclando 1 ml y 9 ml de soluciones de Cd(NO₃)₂ 5 mM y Zn(NO₃)₂ 5 mM, respectivamente. La concentración total de los iones metálicos en la solución fue de 5 mM. 10 ml de PAA ajustado en pH se obtuvieron y se colocaron en un recipiente de 50 ml, seguido por la adición gota a gota de 10 ml de la solución de la sal metálica bajo agitación vigorosa para producir 20 ml de una solución de Cd_{0.1}Zn_{0.9}²⁺/PAA con una concentración final de [Cd_{0.1}Zn_{0.9}²⁺] de 2.5 mM y una concentración final de PAA de 1 mg/ml.

Ejemplo 32: Colapso del polianión con los cationes Cd²⁺-Zn²⁺ (10%)

En un recipiente de plástico de 400 ml se disolvieron 400 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico fue sumergido en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH se ajustó a 6.8 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando papel pH de intervalo estrecho. 6 ml de una solución de Cd_{0.9}Zn_{0.1}(NO₃)₂ se preparó mezclando 5.4 ml y 0.6 ml de soluciones de Cd(NO₃)₂ 5 mM y Zn(NO₃)₂ 5 mM, respectivamente. La concentración total de los iones metálicos en la solución fue de 5 mM. 10 ml de PAA ajustado en pH y 4 ml de agua desionizada se obtuvieron y se colocaron en un recipiente de 50 ml, seguido por la adición gota a gota de 6 ml de la solución de la sal metálica bajo agitación vigorosa para producir 20 ml de una solución de Cd_{0.9}Zn_{0.1}²⁺/PAA con una concentración final de [Cd_{0.9}Zn_{0.1}²⁺] de 1.5 mM y una concentración final de PAA de 1 mg/ml.

Ejemplo 33: Colapso del polianión con los cationes Cd²⁺/Mn²⁺ (1%)

En un recipiente de plástico de 400 ml se disolvieron 400 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico fue sumergido en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH se ajustó a 6.8 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando papel pH de intervalo estrecho. 25 ml de una solución de Cd_{0.99}Mn_{0.01}(NO₃)₂ se preparó mezclando 24.75 ml y 0.25 ml de soluciones de Cd(NO₃)₂ 5 mM y Mn(NO₃)₂ 5 mM, respectivamente. La concentración total de los iones metálicos en solución fue de 5 mM. Se obtuvieron 20 ml del PAA ajustado en pH y 25 ml de agua desionizada y se colocaron en un recipiente de 100 ml. 15 ml de la solución metálica fueron luego agregados gota a gota bajo agitación vigorosa para producir 60 ml de una solución de Cd_{0.99}Mn_{0.01}²⁺/PAA con una concentración final de [Cd_{0.99}Mn_{0.01}²⁺] de 1.25 mM y una concentración final de PAA de 0.67 mg/ml.

Ejemplo 34: Colapso del polianión con los cationes Cd²⁺/Hg²⁺ (50%)

En un recipiente de plástico de 400 ml se disolvieron 400 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico fue sumergido en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH se ajustó a 6.8 utilizando hidróxido de sodio 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando papel pH de intervalo estrecho. 25 ml de una solución de Cd_{0.5}Hg_{0.5}(NO₃)₂ se preparó mezclando de 12.5 ml y 12.5 ml de las soluciones de Cd(NO₃)₂ 5 mM y Hg(NO₃)₂ 5 mM, respectivamente. La concentración total de los iones metálicos en solución fue de 5 mM. 20 ml de PAA ajustada en pH y 25 ml de agua desionizada se obtuvieron y se colocaron en un recipiente de 100 ml. Se agregaron luego 15 ml de la solución metálica gota a gota bajo agitación vigorosa para producir 60 ml de una solución de Cd²⁺_{0.5}Hg²⁺_{0.5}/PAA con una concentración final de [Cd²⁺_{0.5}Hg²⁺_{0.5}] de 1.25 mM y una concentración final de PAA de 0.67 mg/ml.

Ejemplo 35: Reticulación del ácido poliacrílico con 4 lámparas germicidas G25T8

Se prepararon 60 ml de Cd_x²⁺Pb_{1-x}²⁺/PAA de acuerdo al Ejemplo 29 y se colocaron en un recipiente de vidrio de 150.0 ml. La solución se expuso a 4 lámparas de UV germicidas G25T8 (la energía aproximada es de 12 μW/mm²) por aproximadamente 30 minutos bajo agitación vigorosa. La solución irradiada fue luego dializada contra agua desionizada por 3 horas, cambiando el depósito de agua desionizada cada hora. El PAA colapsado con Cd_xZn_{1-x}(NO₃)₂, Cd_xMn_{1-x}(NO₃)₂, Cd_xMg_{1-x}(NO₃)₂... fue irradiado con UV de una manera similar por aproximadamente 1 hora. La viscosidad de las soluciones dializadas, irradiadas, colapsadas, fue mucho más baja que aquella de las soluciones no irradiadas, colapsadas. Estas soluciones fueron filtrables utilizando un filtro de jeringa de nailon de 0.2 μm.

Ejemplo 36: Nanopartículas de Cd_{0.5}Pb_{0.5}Te/PAA

Bajo condiciones ambientales, 20 ml de Cd_x²⁺Pb_{1-x}²⁺/PAA producido de acuerdo al Ejemplo 29, se colocaron en un matraz de fondo redondo de 100 ml. El pH fue ajustado a 11 utilizando hidróxido de sodio 1.1 M. Fueron realizadas mediciones de pH utilizando papel pH de intervalo estrecho. A esta solución, se agregaron 20.4 mg de NaBH₄ y 28.3 mg de citrato trisódico mientras que la solución estaba siendo agitada. Inmediatamente después de la adición del borohidruro y el citrato, se agregaron 0.625 ml de Na₂TeO₃ 0.01 M. La solución desarrolla un color amarillo después de la adición de la sal que contiene telurio. La solución fue luego calentada a reflujo por aproximadamente una hora bajo atmósfera de nitrógeno, para permitir que se formaran nanopartículas de CdPbTe/PAA. Los espectros de absorbancia y emisión de la solución resultante después de una hora de reflujo se muestran en la Figura 23. Desafortunadamente, las soluciones coloidales fueron extremadamente inestables después de la exposición al aire, y esto fue marcado por una rápida desaparición de los espectros de absorbancia y emisión característicos que se muestran en la Figura 23.

Ejemplo 37: Nanopartículas de Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te/PAA

Bajo condiciones ambientales, 8 ml de Cd_{0.9}Zn_{0.1}²⁺/PAA producida de acuerdo al Ejemplo 32 se colocaron en un matraz de fondo redondo de 25 ml, y se reticuló utilizando la lámpara permitida como se describió anteriormente. A esta solución se agregaron 15 mg de NaBH₄ y 30 mg de citrato trisódico mientras que la solución estaba siendo agitada. Inmediatamente después de la adición del borohidruro y el citrato, se agregaron 0.3 ml de Na₂TeO₃ 0.01. La solución desarrolla un color durazno después de la adición de la sal que contiene telurio. La solución fue calentada a reflujo luego por aproximadamente 2 horas para permitir que se formaran nanopartículas de CdZnTe/PAA. Los espectros de absorbancia y emisión de la solución resultante después de dos horas de reflujo, se muestran en la Figura 24.

Ejemplo 38: Nanopartículas de Cd_{0.99}Mn_{0.01}Te/PAA

Bajo condiciones ambientales, 10 ml de Cd_{0.99}Mn_{0.01}²⁺/PAA producida de acuerdo al Ejemplo 33 se colocaron en un matraz de fondo redondo de 25 ml, y se reticuló utilizando la lámpara permitida como se describió anteriormente. A esta solución se agregaron 20 mg de NaBH₄ y 37 mg de citrato trisódico mientras que la solución estaba siendo agitada. Inmediatamente después de la adición del borohidruro y el citrato, se agregaron 0.313 ml de Na₂TeO₃ 0.01. La solución desarrolla un color durazno después de la adición de la sal que contiene telurio. La solución fue calentada a reflujo luego por aproximadamente una hora para permitir que se formaran nanopartículas de CdMnTe/PAA. Los espectros de absorbancia y emisión de la solución resultante después de una hora de reflujo, se muestran en la Figura 25.

Ejemplo 39: Nanopartículas de Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te/PAA

Bajo condiciones ambientales, 10 ml de Cd_{0.5}Hg_{0.5}²⁺/PAA producida de acuerdo al Ejemplo 34 se colocaron en un matraz de fondo redondo de 25 ml, y se reticuló utilizando la lámpara permitida como se describió anteriormente. A esta solución se agregaron 16 mg de NaBH₄ y 29 mg de citrato trisódico mientras que la solución estaba siendo agitada. Inmediatamente después de la adición del borohidruro y el citrato, se agregaron 0.313 ml de Na₂TeO₃ 0.01. La solución permanece incolora después de la adición de la sal que contiene telurio. La solución fue calentada a reflujo luego por aproximadamente una hora para permitir que se formaran nanopartículas de CdHgTe/PAA. No obstante, la solución calentada a reflujo no fue fluorescente.

Ejemplo 40: Formación de nanopartículas de azul de metileno/PAA

5 En un recipiente de plástico de 400 ml, se disolvieron 400.0 mg de PAA (Sigma, peso molecular promedio 1.2 millones) en 200 ml de agua desionizada. El recipiente de plástico fue sumergido en un baño de agua caliente (aproximadamente 80-90°C) y se agitó vigorosamente por al menos 30 minutos o hasta que todo el PAA sólido se había disuelto. Una vez que la solución se enfrió hasta temperatura ambiente, el pH fue ajustado a 6.8 con hidróxido de sodio 0.1 M. Las mediciones de pH fueron realizadas utilizando papel pH de intervalo estrecho. 20.0 ml de esta solución de PAA se colocaron en un recipiente de vidrio y a éste se agregó gota a gota 20.0 ml de una solución acuosa de azul de metileno 5.0 mM, gota a gota bajo agitación vigorosa. Después de que toda la solución de azul de metileno se había agregado, se observó que la viscosidad de la mezcla era mucho menor que la solución de PAA original. La solución resultante fue expuesta a radiación UV utilizando 4 lámparas de UV germicidas G25T8 por 1.5 horas. La viscosidad de la solución de azul de metileno/PAA irradiada con UV fue menor que la viscosidad de la solución no expuesta a la radiación UV.

10 Los encabezados de cada sección utilizados aquí son con fines de organización únicamente y no deben ser considerados como limitantes de la materia de interés descrita, de ninguna manera.

15 Mientras que la presente invención ha sido descrita en conjunto con diversas realizaciones y ejemplos, no se pretende que la presente invención esté limitada a tales realizaciones o ejemplos. Por el contrario, la presente invención abarca diversas alternativas, modificaciones y equivalentes, como serán apreciadas por aquellos de experiencia en la técnica. En consecuencia, las descripciones, métodos y diagramas no deben ser considerados como limitantes al orden descrito de elementos, a menos que se indique lo contrario.

20 Aunque esta descripción ha descrito e ilustrado ciertas realizaciones preferidas de la invención, se debe entender que la invención no está restringida a esas realizaciones particulares. Más bien, la invención incluye todas las realizaciones que son funcional o mecánicamente equivalentes de las realizaciones específicas y las características que han sido descritas e ilustradas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una nanopartícula compuesta, que comprende los pasos de:
- proporcionar una solución polimérica que comprende un material polimérico y un solvente;
 - colapsar al menos una porción de material polimérico alrededor de uno o más restos precursores para formar un resto precursor compuesto que tiene un diámetro medio en el intervalo de 1 nm y 100 nm;
 - la reticulación del material polimérico de dicho resto precursor compuesto; y
 - la modificación de al menos una porción de dicho restos precursores de dicho resto precursor compuesto para formar una o más nanopartículas, y con esto formar una nanopartícula compuesta.
- Exponiendo dicho resto precursor compuesto a radiación electromagnética para conseguir que se forme la nanopartícula a partir de dicho resto precursor; y/o
- sometiendo dicho resto precursor compuesto a un tratamiento químico.
2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicha nanopartícula compuesta tiene un diámetro medio en el intervalo de 1 nm y 100 nm.
3. El método de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en donde dicho paso de colapso comprende la adición de un agente de colapso a la solución polimérica.
4. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho resto precursor es un agente de colapso; en donde dicho resto precursor es un agente de colapso que comprende al menos un especie iónica; o en donde dicho resto precursor es un agente de colapso que comprende al menos un especie iónica y dicha especie iónica es una sal y comprende una o más sales inorgánicas, sales orgánicas o una combinación de estas.
5. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho paso de modificación comprende la exposición de dicho resto precursor compuesto a radiación electromagnética, para efectuar la formación de la nanopartícula a partir de dicho resto precursor.
6. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho tratamiento químico comprende someter a dicho resto precursor compuesto a un tratamiento químico en donde dicho tratamiento químico da como resultado la reducción u oxidación del resto precursor, o someter a dicho resto precursor compuesto a un tratamiento químico en donde dicho tratamiento químico comprende la adición de un ión contrario a un resto precursor de un resto precursor compuesto o precursor de dicho ión contrario para efectuar la formación de la nanopartícula a partir de dicho resto precursor.
7. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho solvente es una solución acuosa.
8. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde uno o más restos precursores son uno o más de un catión metálico, catión metálico complejo o anión metálico complejo.
9. El método de conformidad con la reivindicación 8, en donde al menos una porción de dichos restos precursores comprenden dos o más metales diferentes; y en donde la nanopartícula formada por el paso de modificación, comprende una aleación de dos o más de los dos o más metales.
10. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicho material polimérico comprende segmentos lineales o ramificados que comprende poliiones, comprendiendo los poliiones uno o más aniones, cationes o combinaciones de estos.
11. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicho material polimérico comprende uno o más grupos funcionales.
12. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicho material polimérico está covalentemente enlazado a las moléculas capaces de enlazarse a los socios de enlace complementarios, para formar pares de enlace de afinidad; en donde dicho material polimérico está covalentemente enlazado a las moléculas capaces de enlazarse a los socios de enlace complementarios, para formar pares de enlace de afinidad en donde el par de enlace de afinidad se selecciona del grupo que consiste en proteína-proteína, proteína-ADN, enzima-sustrato, antígeno-anticuerpo, ADN-ADN, ADN-ARN, biotina-avidina, hapteno-antihapteno y combinaciones de estos; o en donde dicho material polimérico está covalentemente enlazado a las moléculas capaces de enlazarse a los socios de enlace complementarios, para formar

pares de enlace de afinidad en donde moléculas covalentemente enlazadas a dicho material polimérico son seleccionadas del grupo que consiste de proteína, ligando de ADN, oligonucleótido, aptámero, sus nanopartículas y combinaciones de estos.

- 5 13. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el paso de reticulación reticula internamente el material polimérico de dicho resto precursor compuesto.
- 10 14. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la o las nanopartículas tienen un diámetro medio en el rango de entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 100 nm; y el método comprende además:
e) someter a pirólisis dicha nanopartícula compuesta para formar un material de nanopartículas.
- 15 15. El método de conformidad con la reivindicación 14, en donde la pirólisis elimina sustancialmente el material polimérico de la nanopartícula compuesta.
- 15 16. El método de conformidad con la reivindicación 14 o la reivindicación 15, en donde las condiciones de pirólisis son controladas tal que el material de nanopartícula formado comprende al menos una nanopartícula parcialmente recubierta con carbono.
- 20 17. Una nanopartícula compuesta cuando es elaborada mediante un método de conformidad con la reivindicación 2.
- 20 18. Una nanopartícula al menos parcialmente recubierta con carbono, cuando es elaborada mediante un método de conformidad con la reivindicación 16.
- 25 19. Un método para producir un sustrato recubierto con un material que comprende nanopartículas compuestas como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque comprende los pasos de:
a) proporcionar un primer material de nanopartícula compuesta en una primera solución, de conformidad con el método de la reivindicación 1;
b) proporcionar un segundo material de nanopartícula compuesta en una segunda solución, de conformidad con el método de la reivindicación 1;
c) poner en contacto un sustrato con al menos una porción del primer material nanoparticulado compuesto, para formar una primera capa sobre al menos una porción del sustrato;
d) poner en contacto al menos una porción de la primera capa con la solución que contiene un primer compuesto cargado, para formar una segunda capa, el compuesto cargado tiene una carga sustancialmente opuesta a aquella del primer material nanoparticulado compuesto; y
e) poner en contacto un sustrato con al menos una porción del segundo material nanoparticulado compuesto, para formar una tercera capa sobre al menos una porción de la segunda capa.
- 30 35 20. El método de conformidad con la reivindicación 19, en donde la primera solución y la segunda solución son la misma solución.
- 40 21. El método de conformidad con la reivindicación 19 o la reivindicación 21, en donde el sustrato es una película delgada.
- 45 22. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en donde al menos uno de los materiales nanoparticulados compuestos comprende CdS/PAA y al menos uno de los compuestos cargados es poli(alilamina).
23. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, en donde una o más de las capas del sustrato forman un material ópticamente activo.

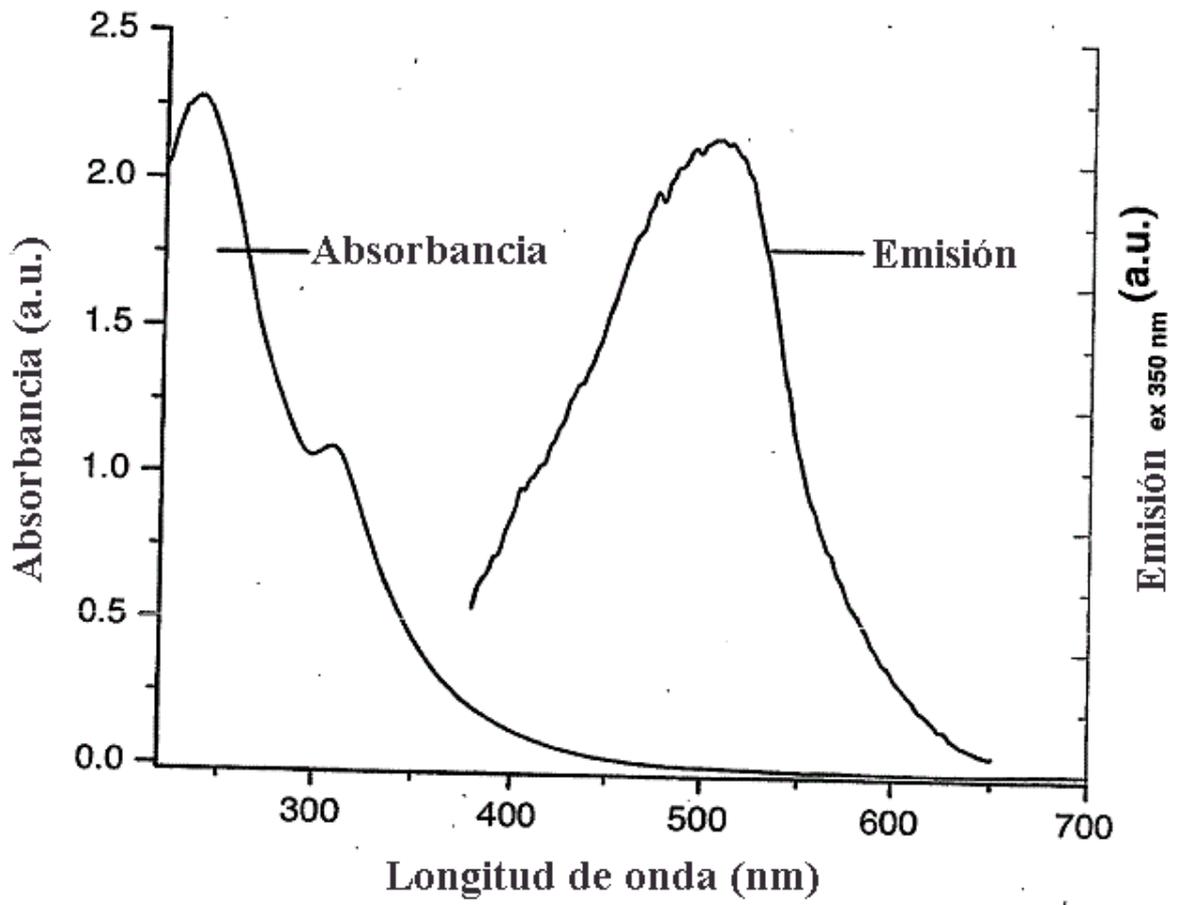


Fig.1

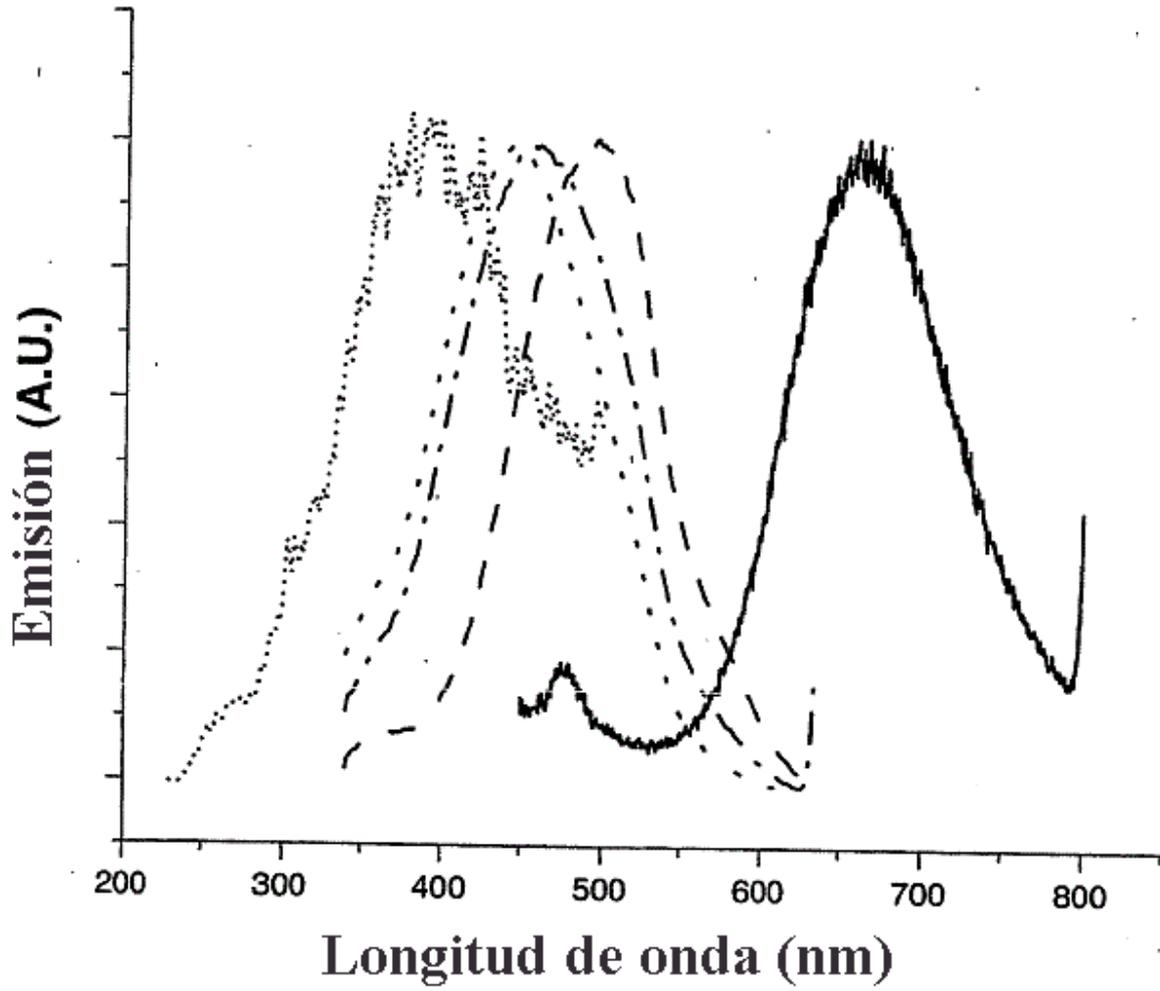


Fig.2

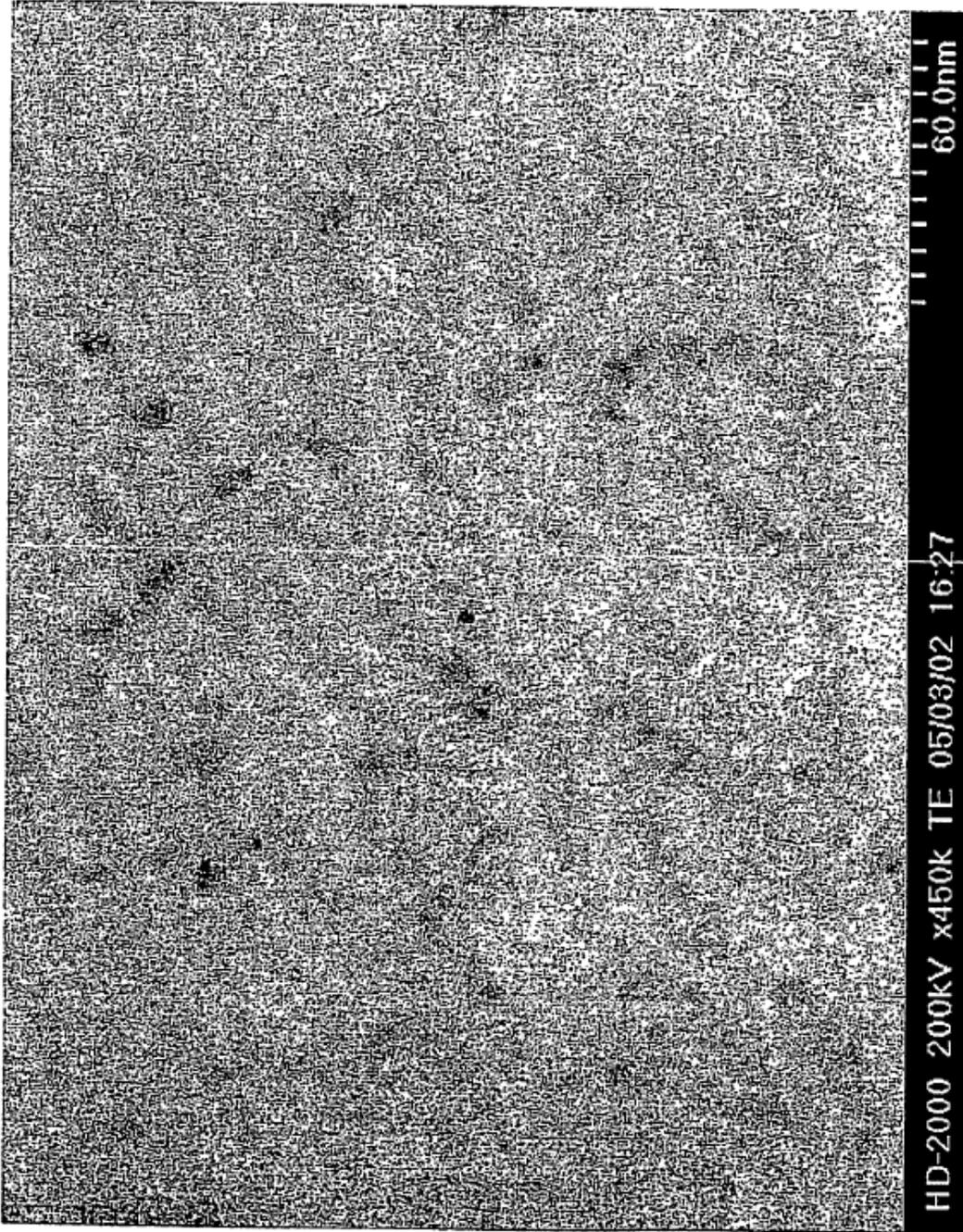


Fig.3

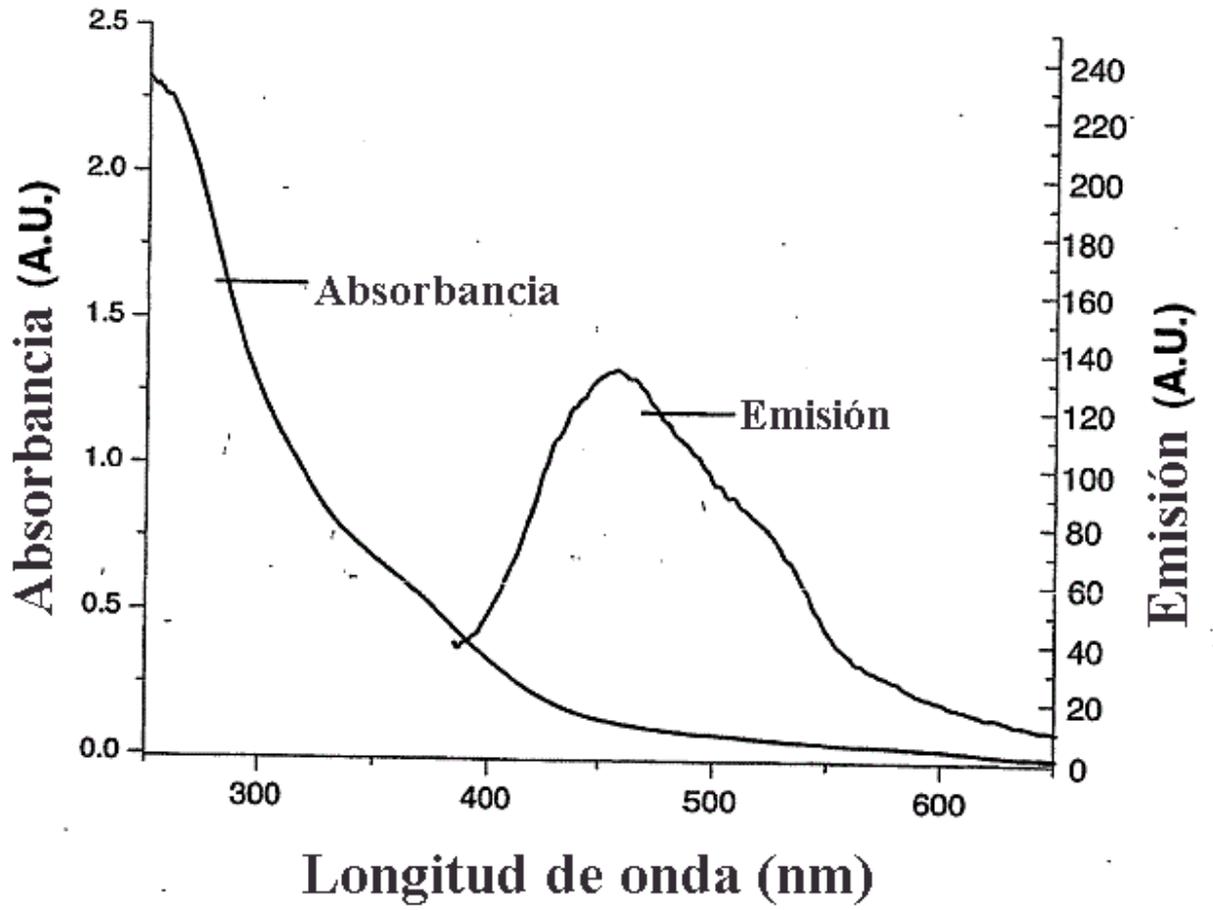


Fig.4

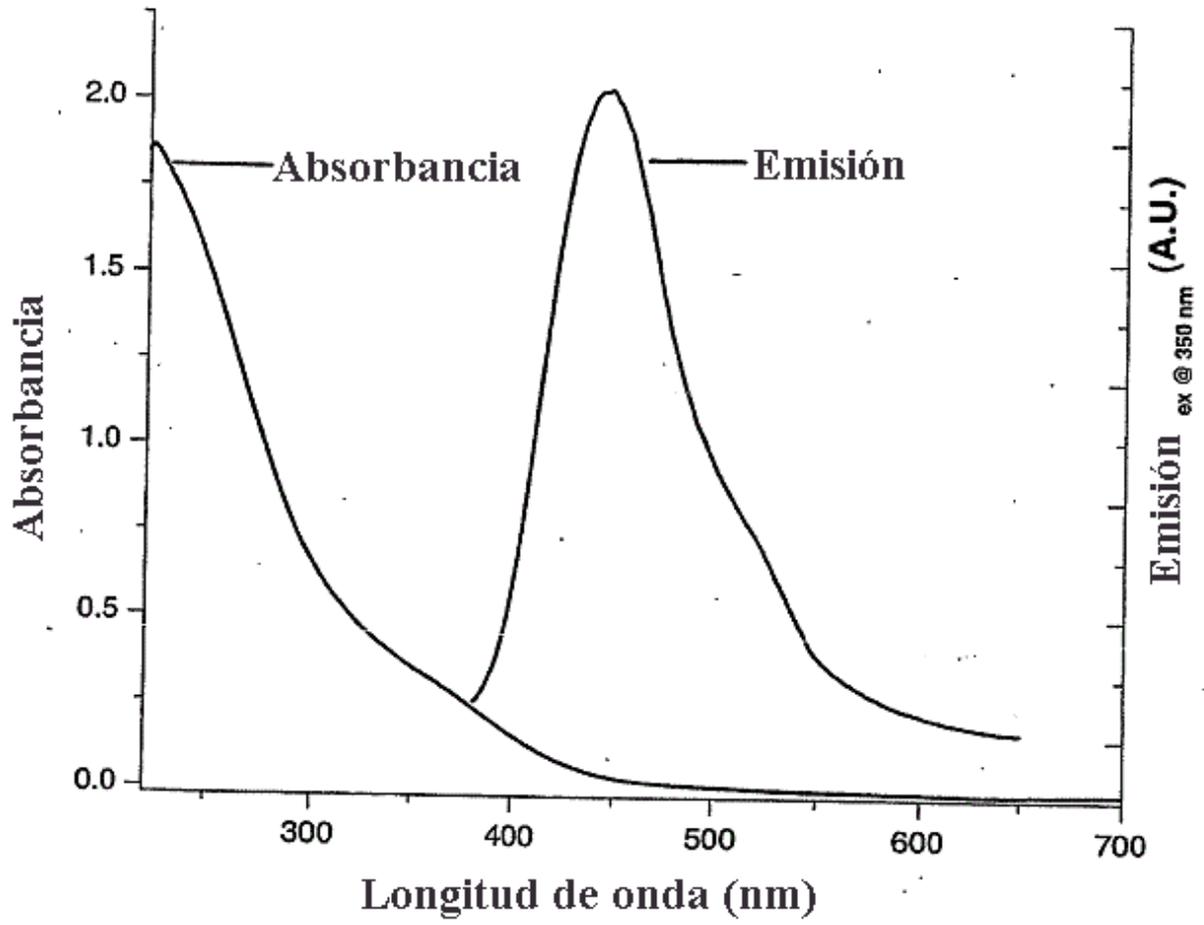


Fig.5

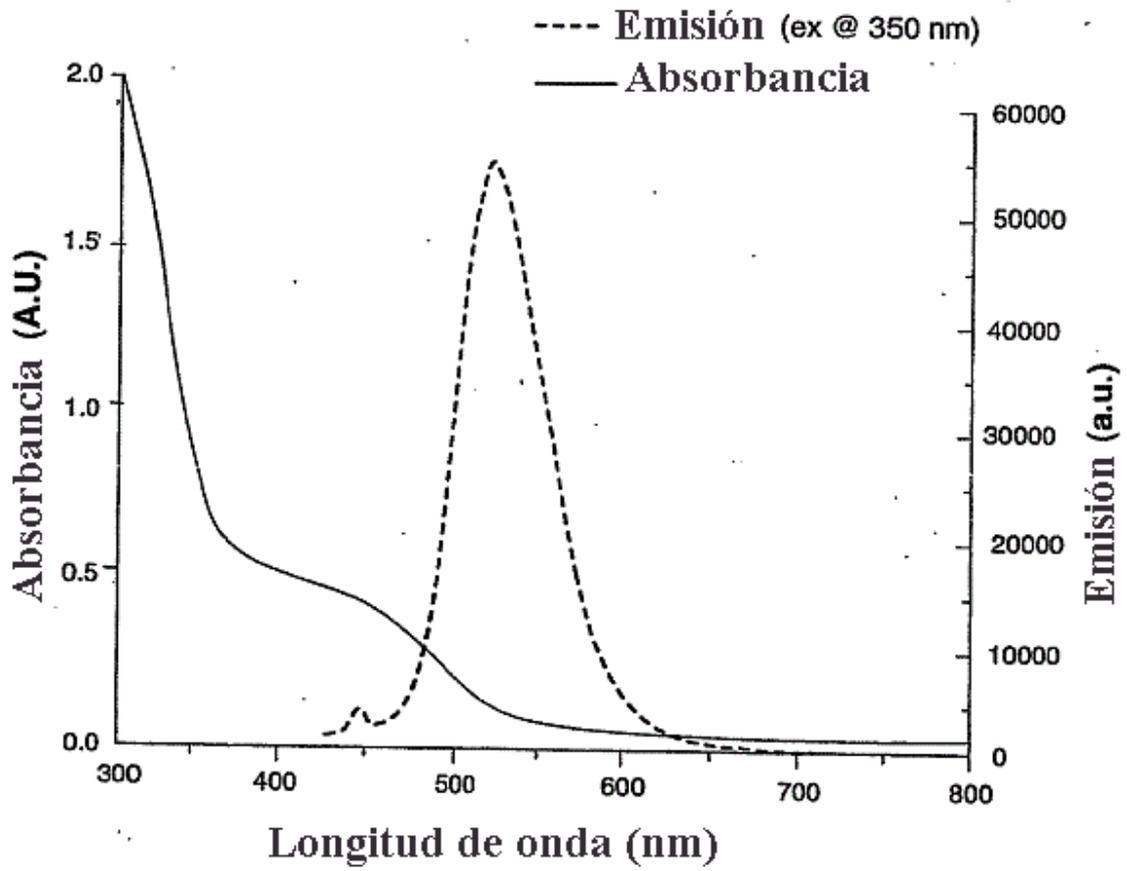


Fig.6

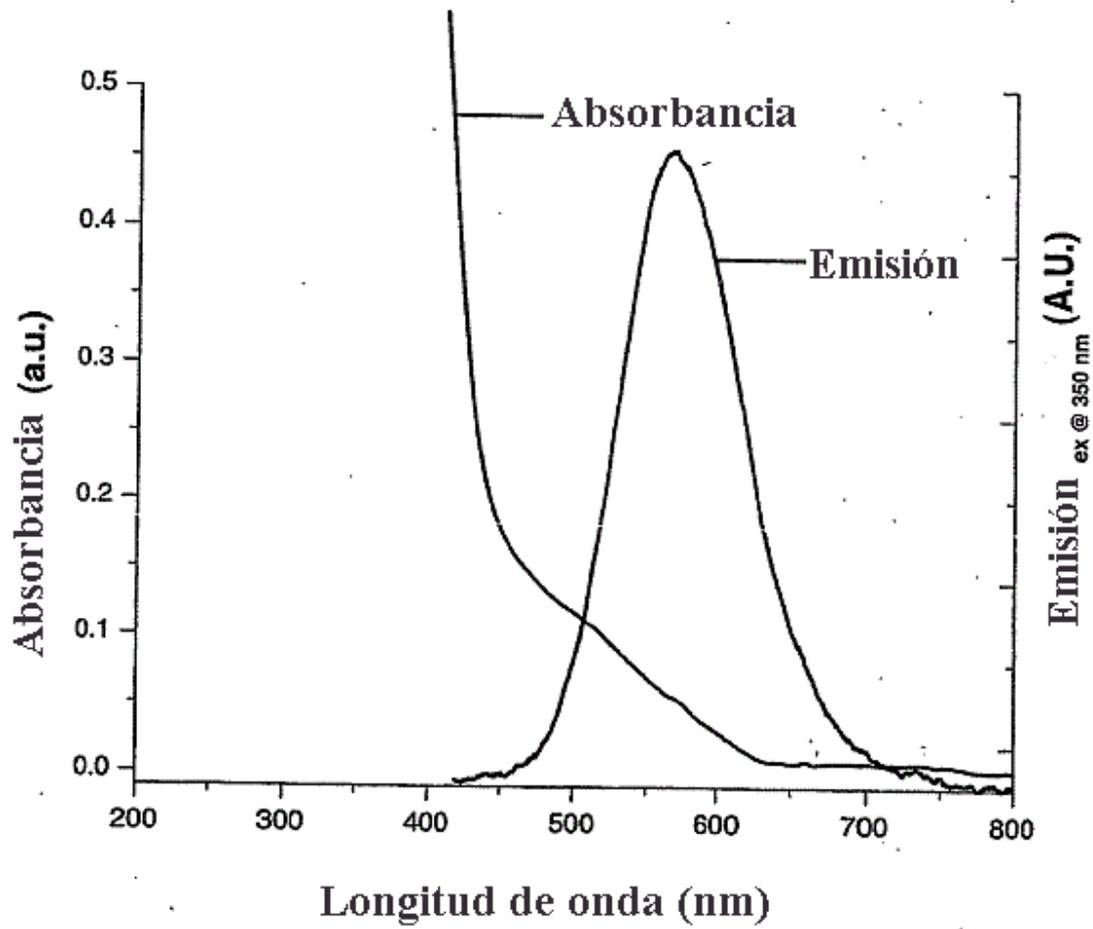


Fig.7

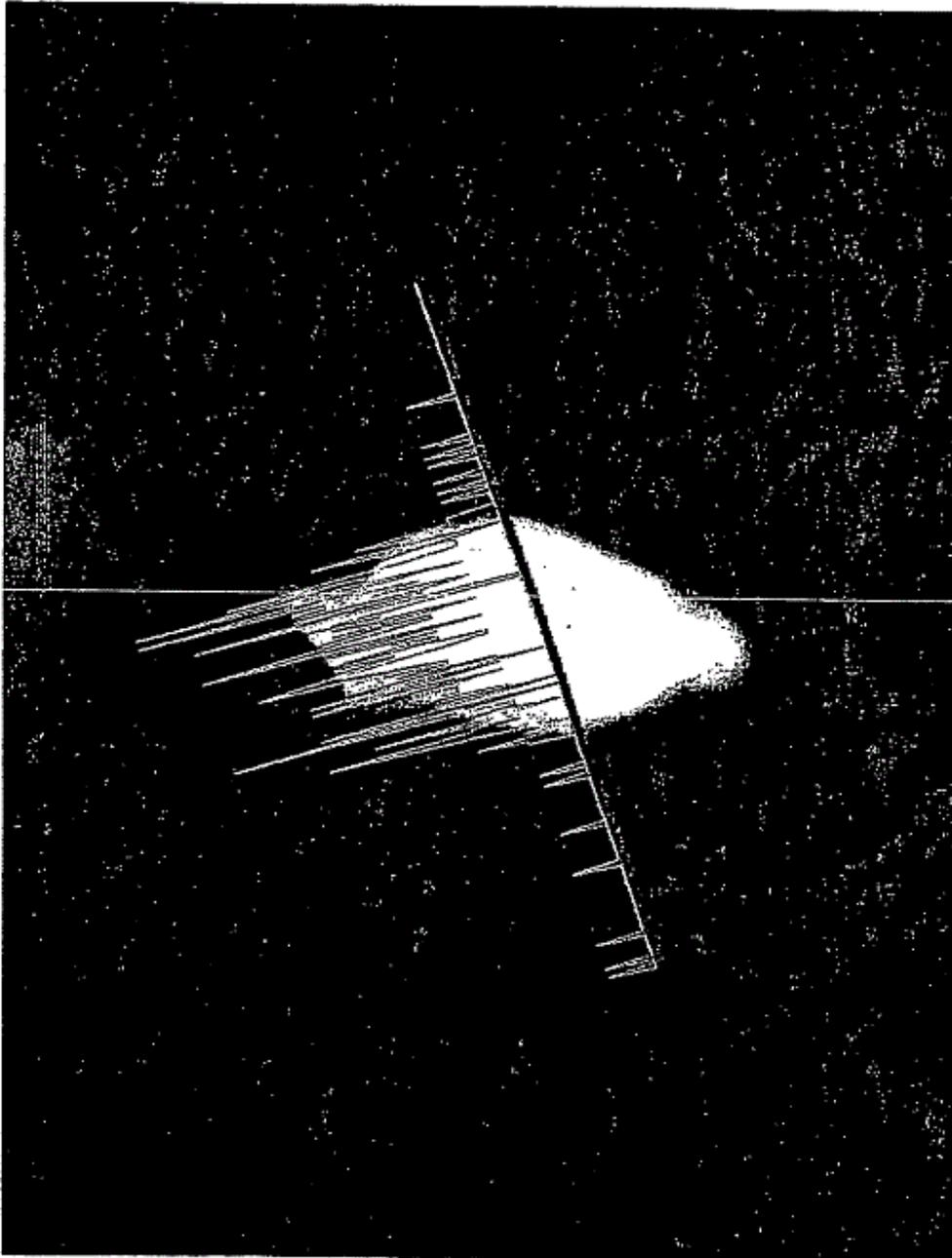
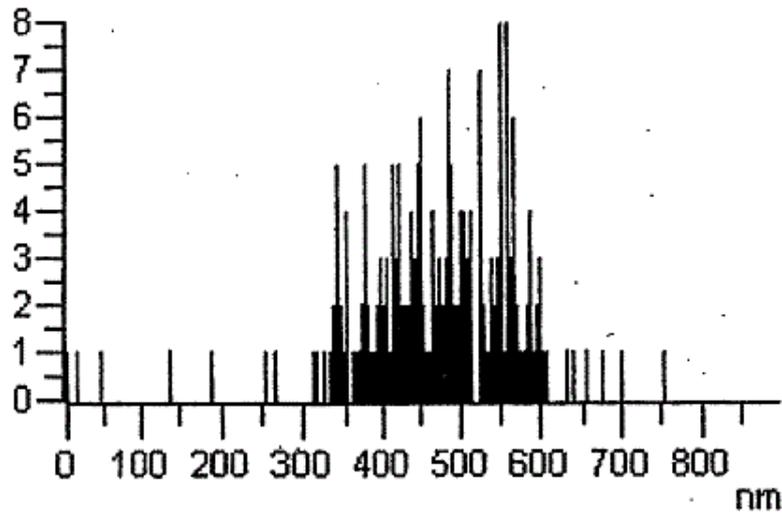


Imagen electrónica 1

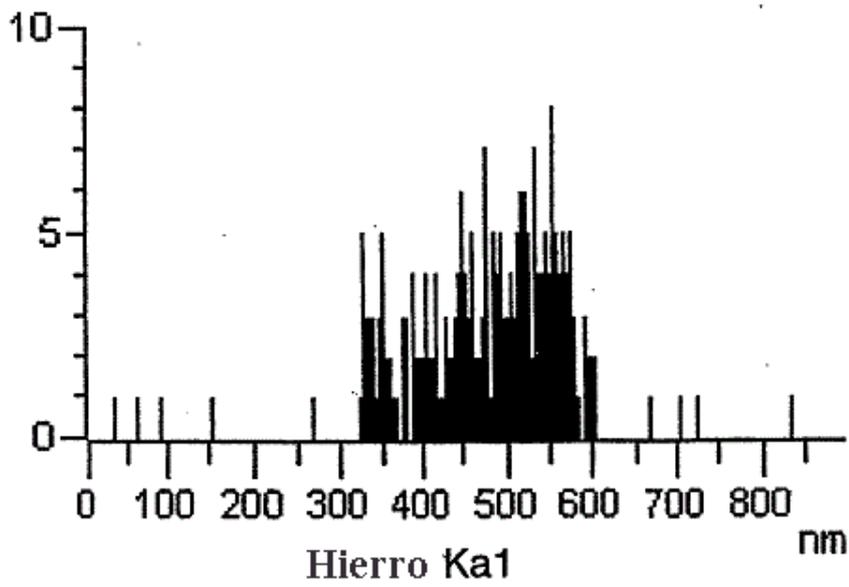
700nm

Fig.8



Fósforo Ka1

Fig.8b



Hierro Ka1

Fig.8c

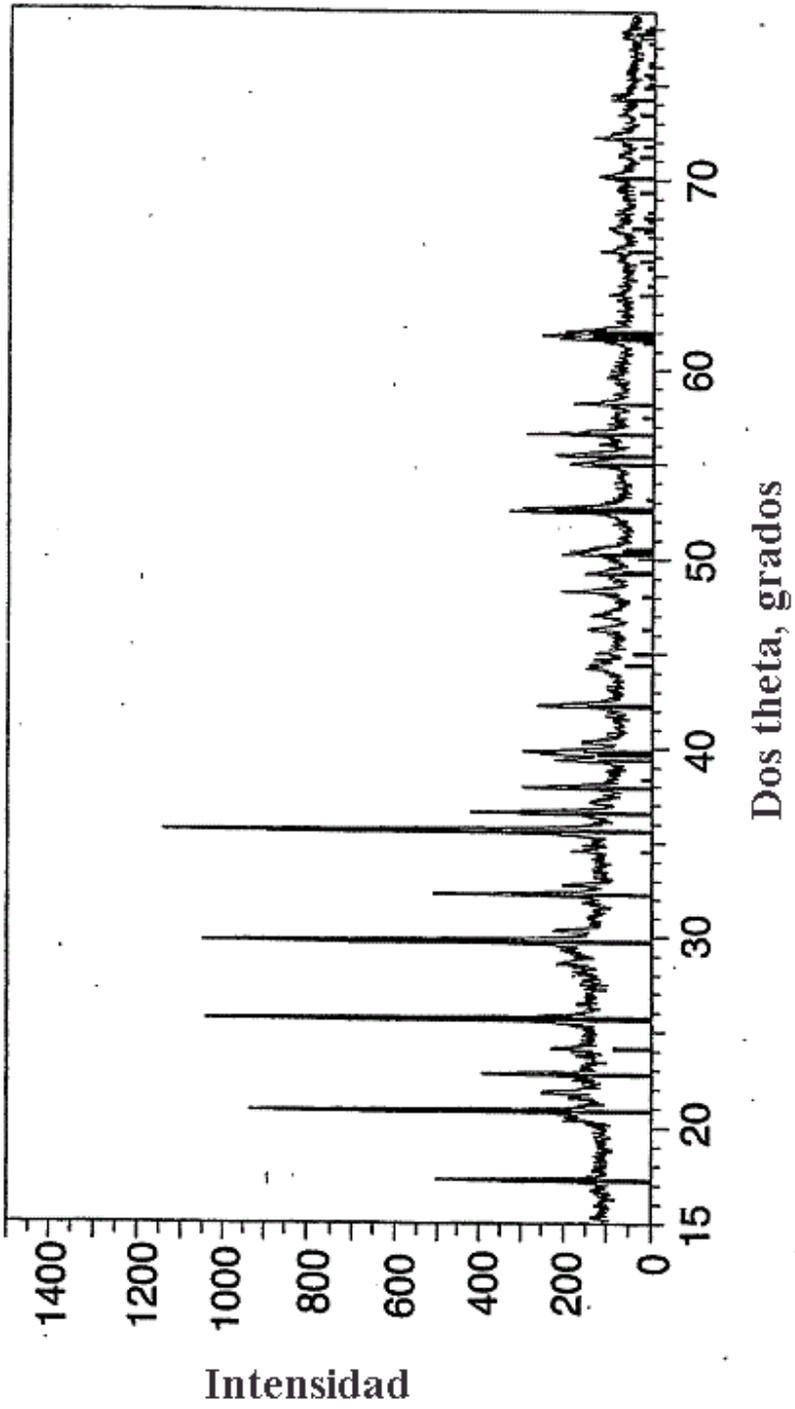


Fig.9

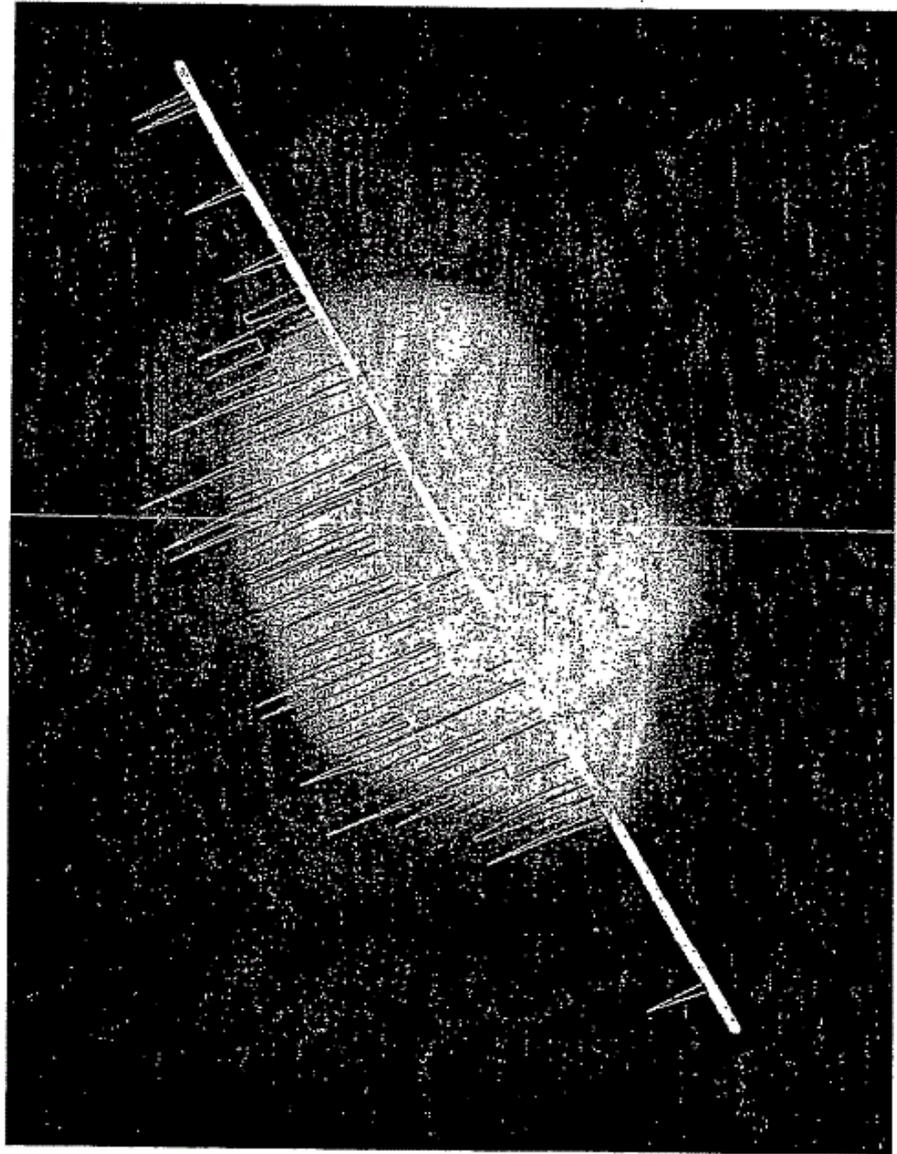


Imagen electrónica 1 Fig.10a

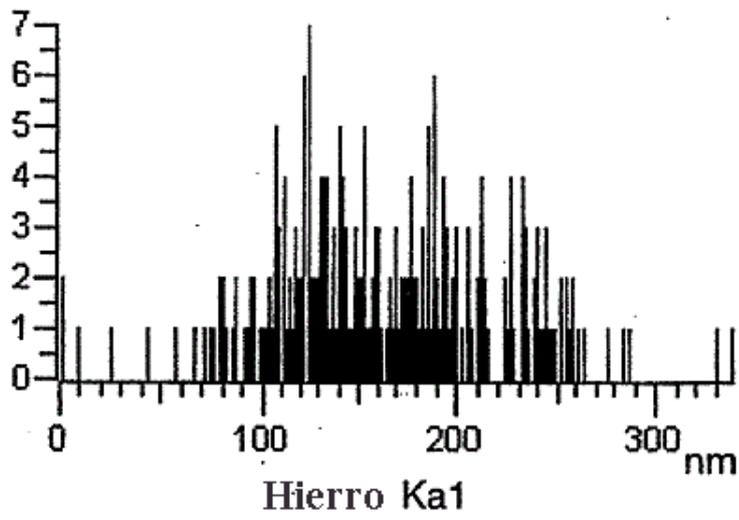


Fig.10b

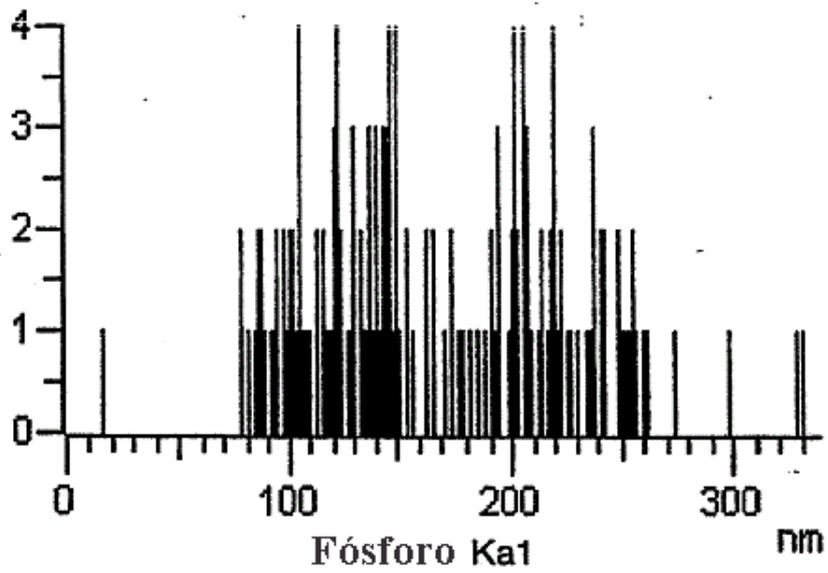


Fig.10c

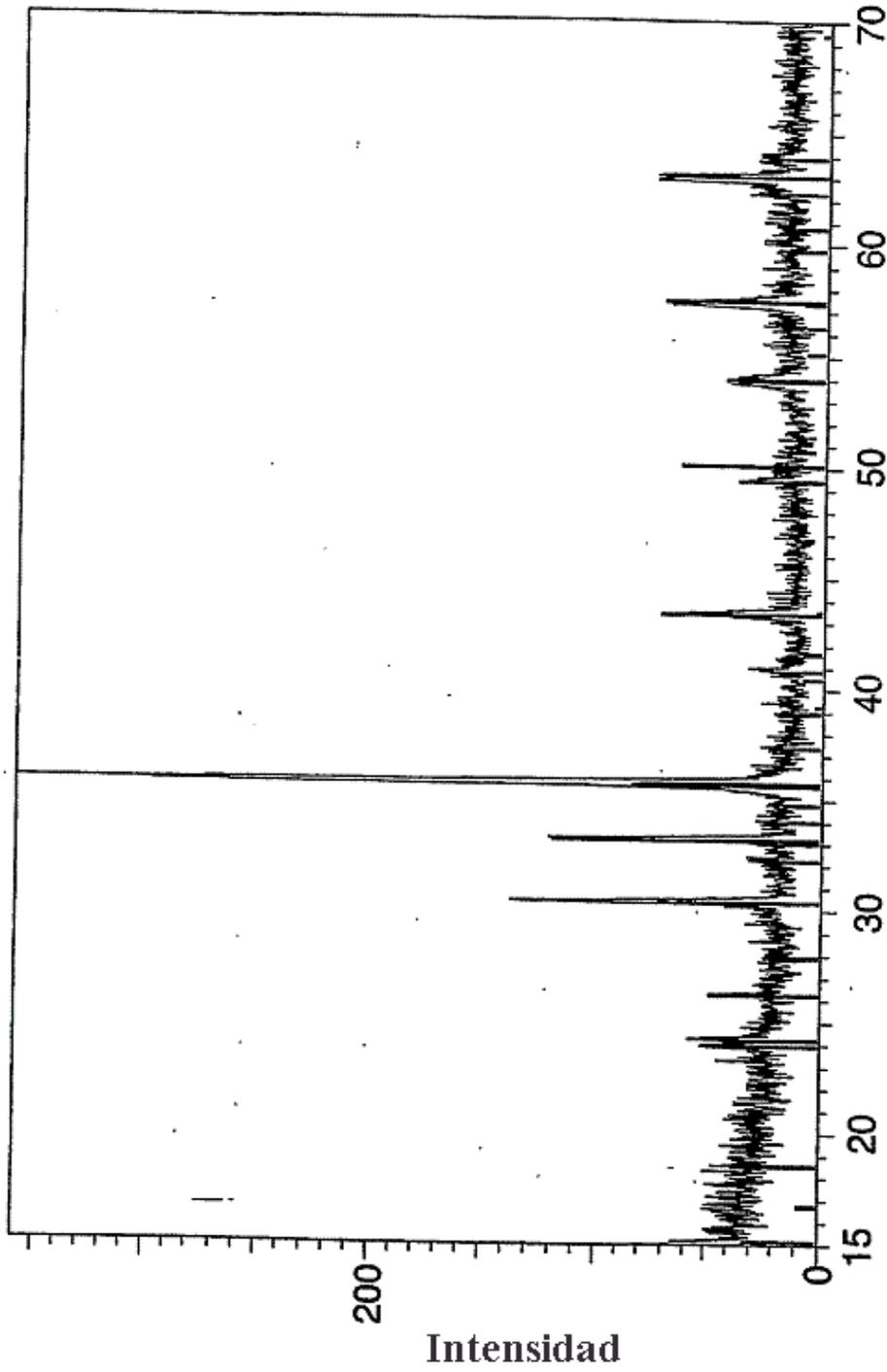


Fig.11

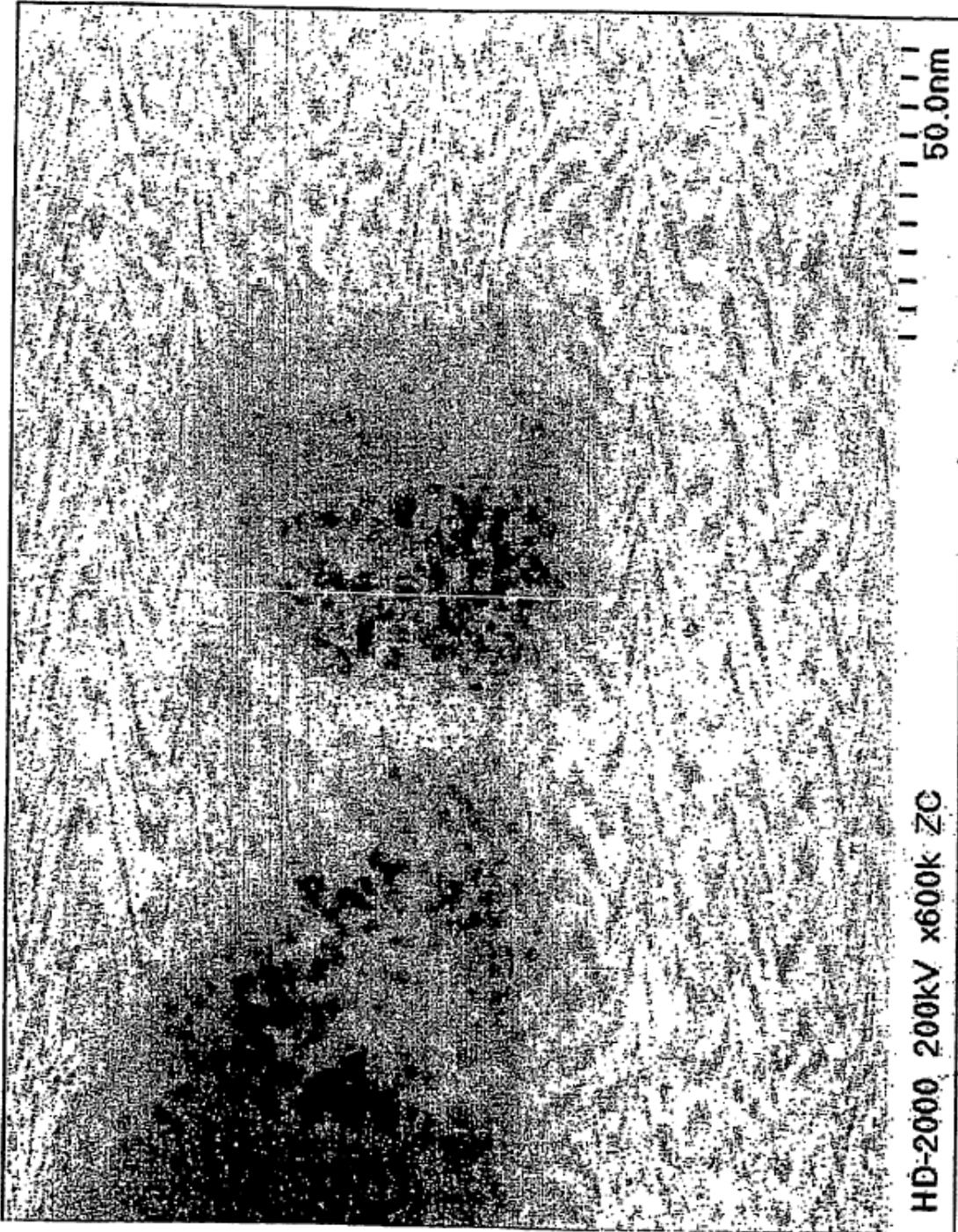


Fig.12

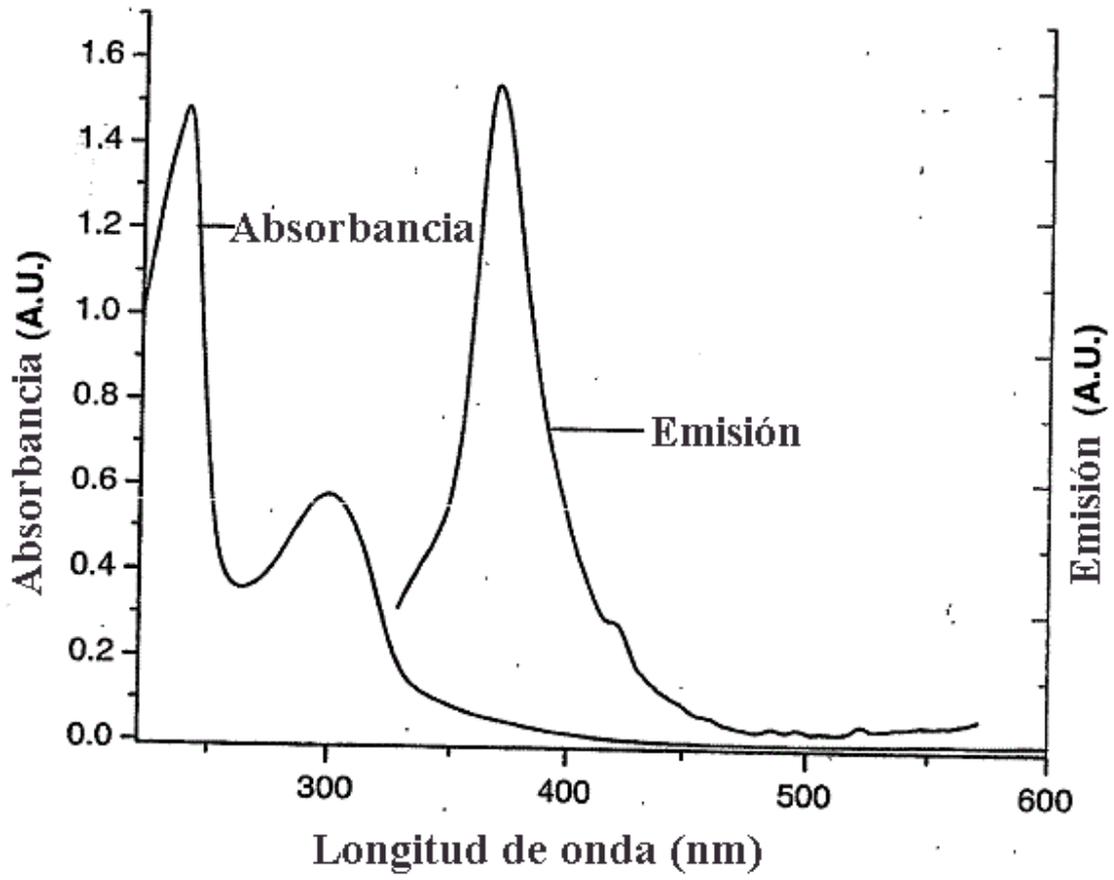


Fig.13

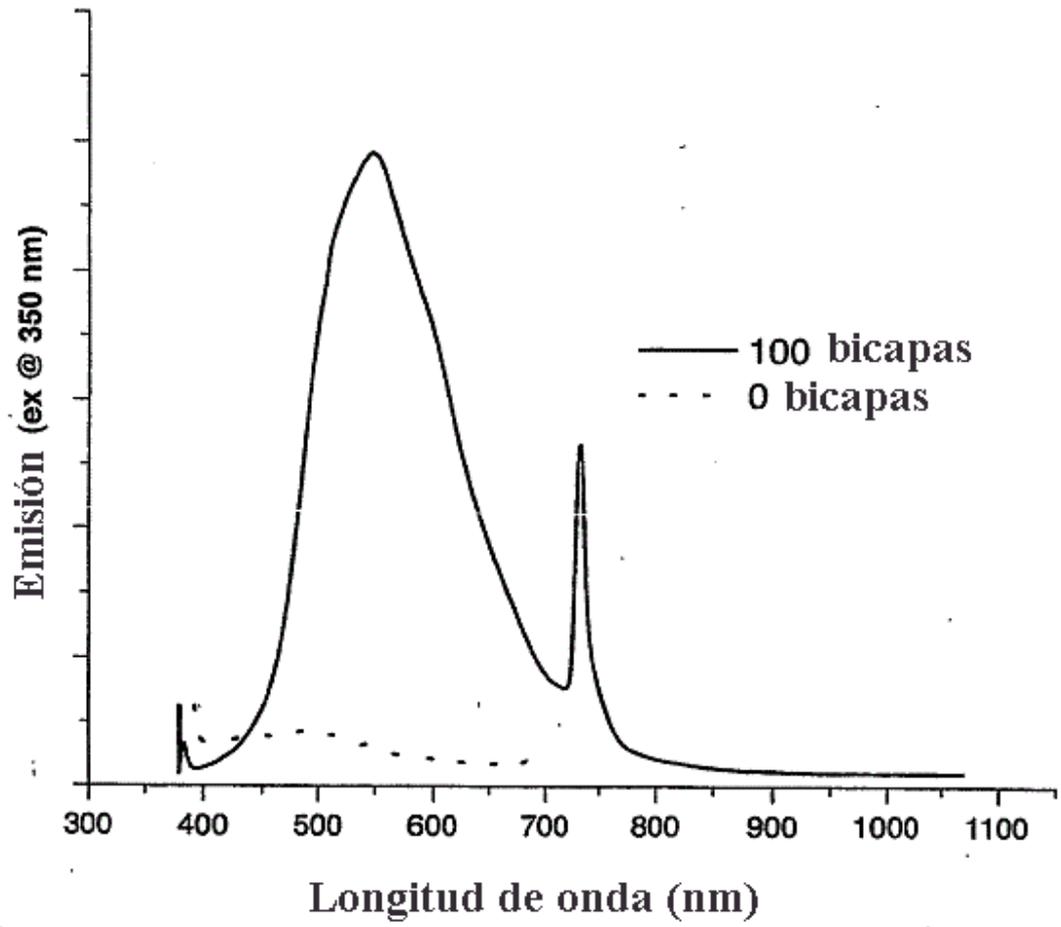


Fig.14

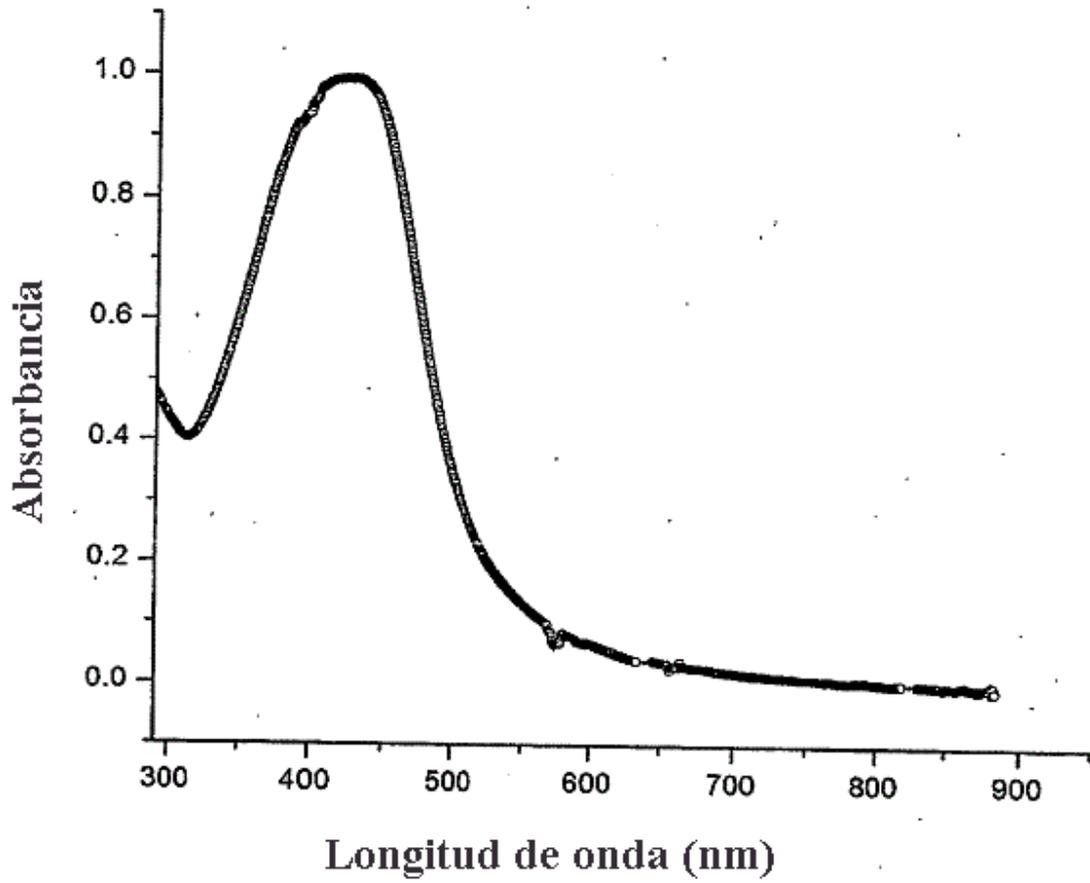


Fig.15

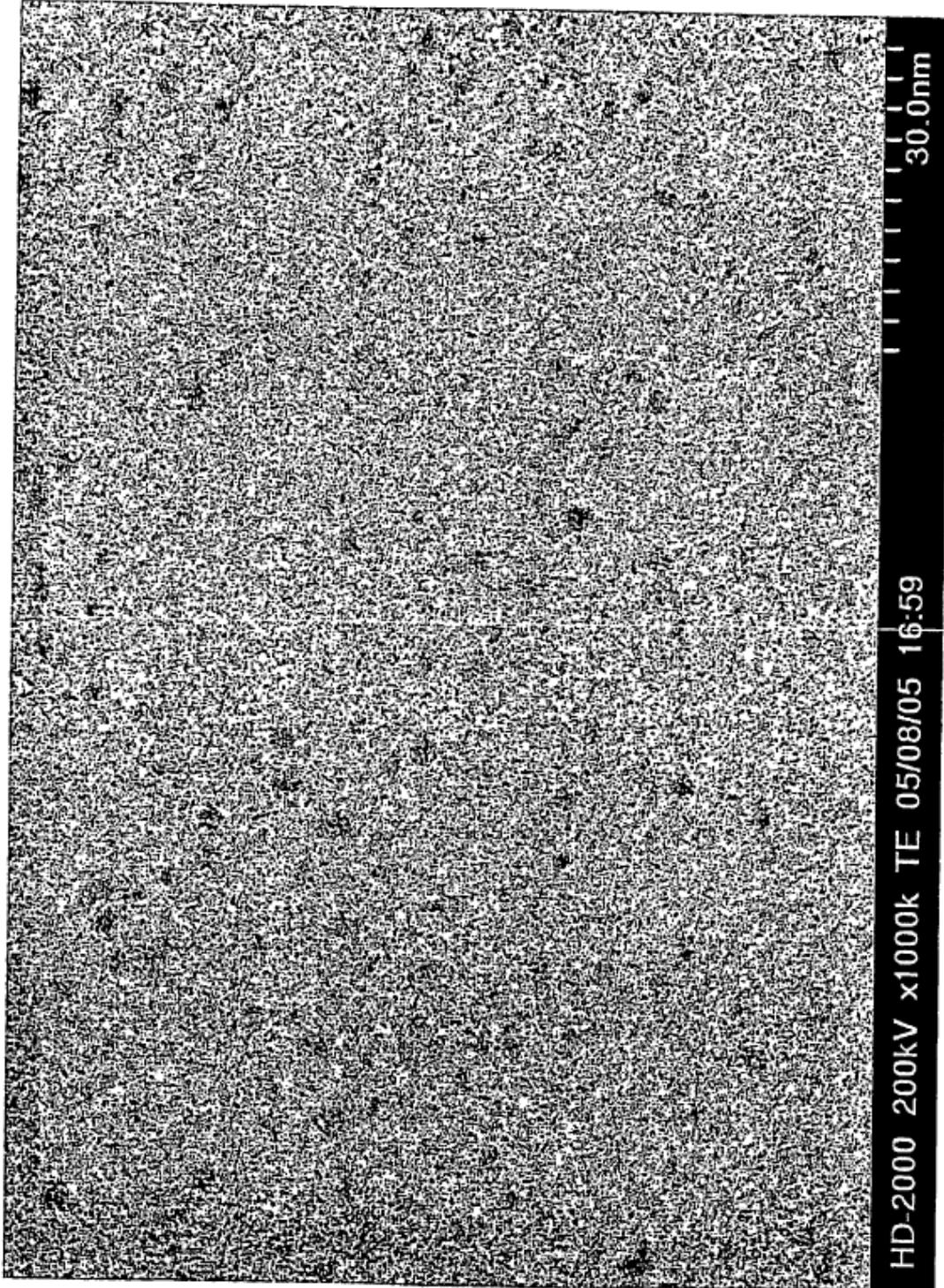


Fig.16

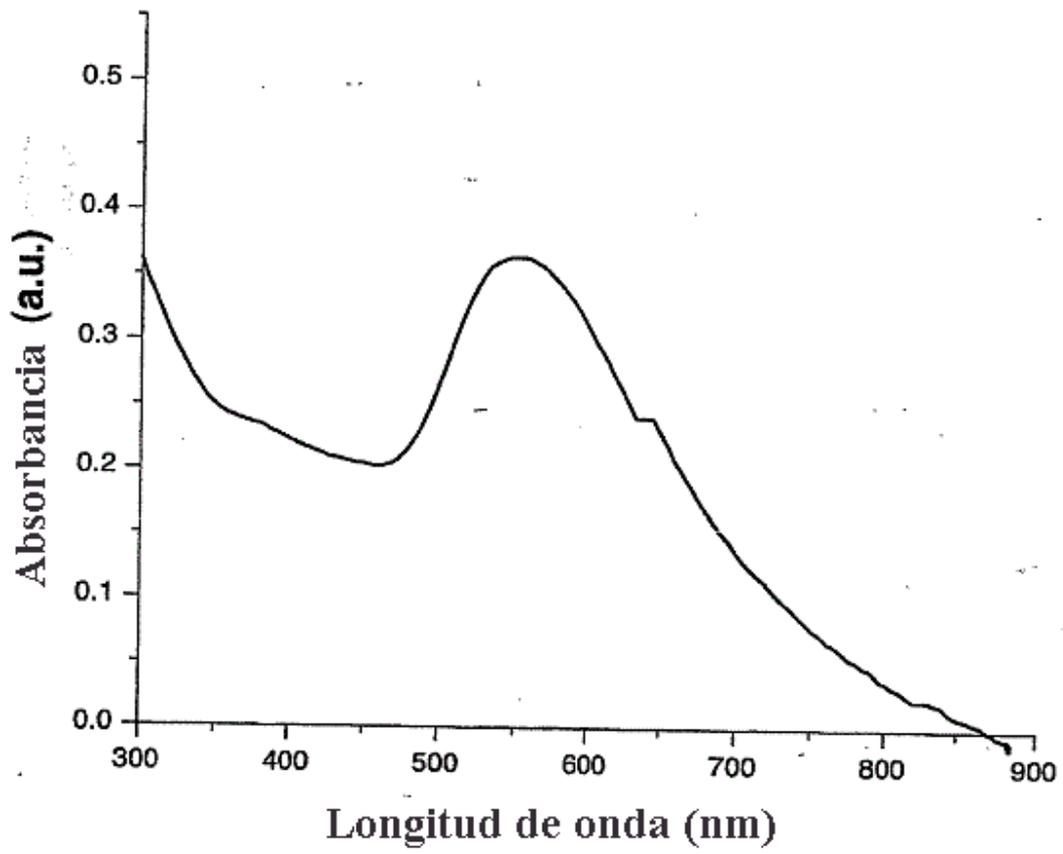


Fig.17

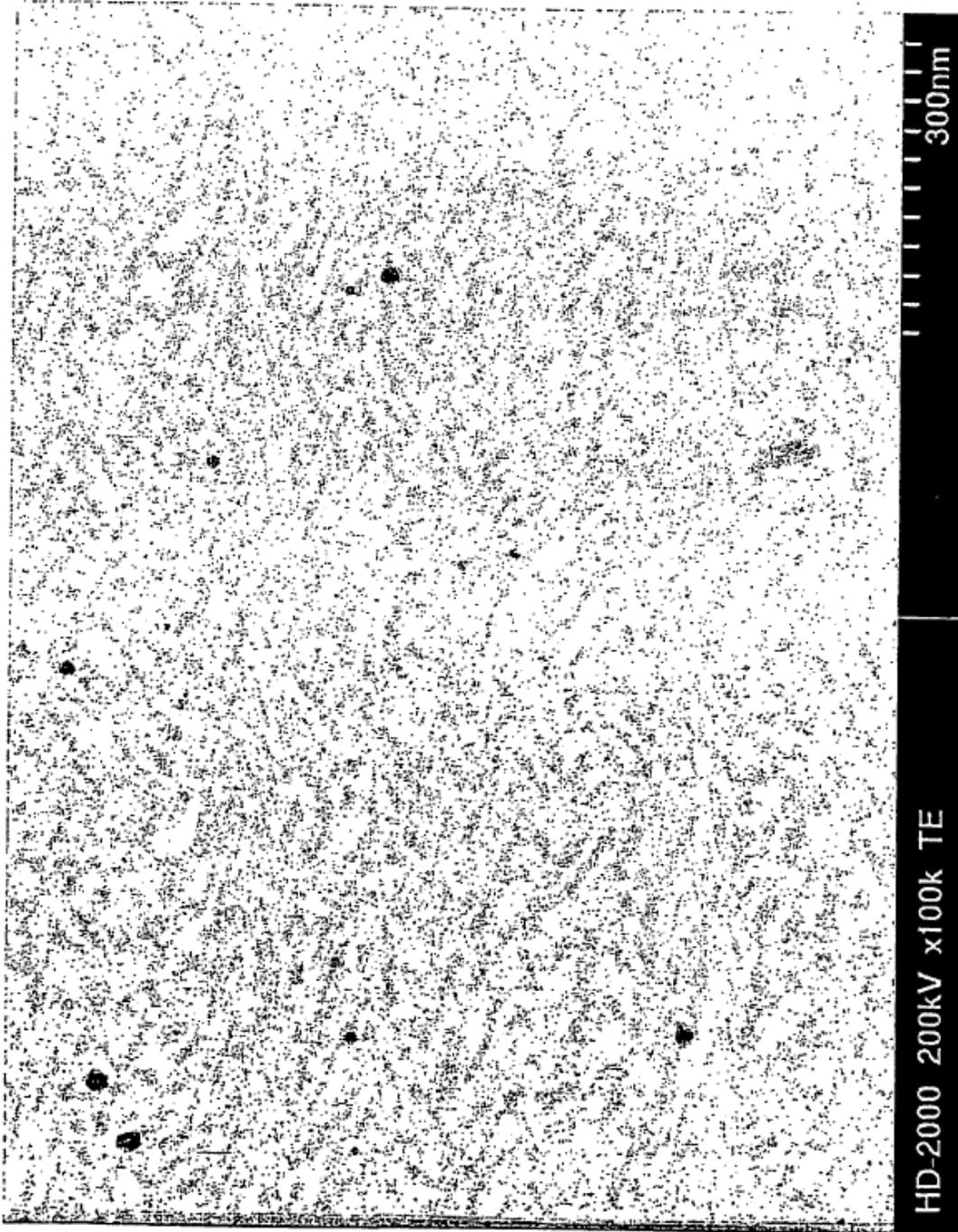


Fig.18

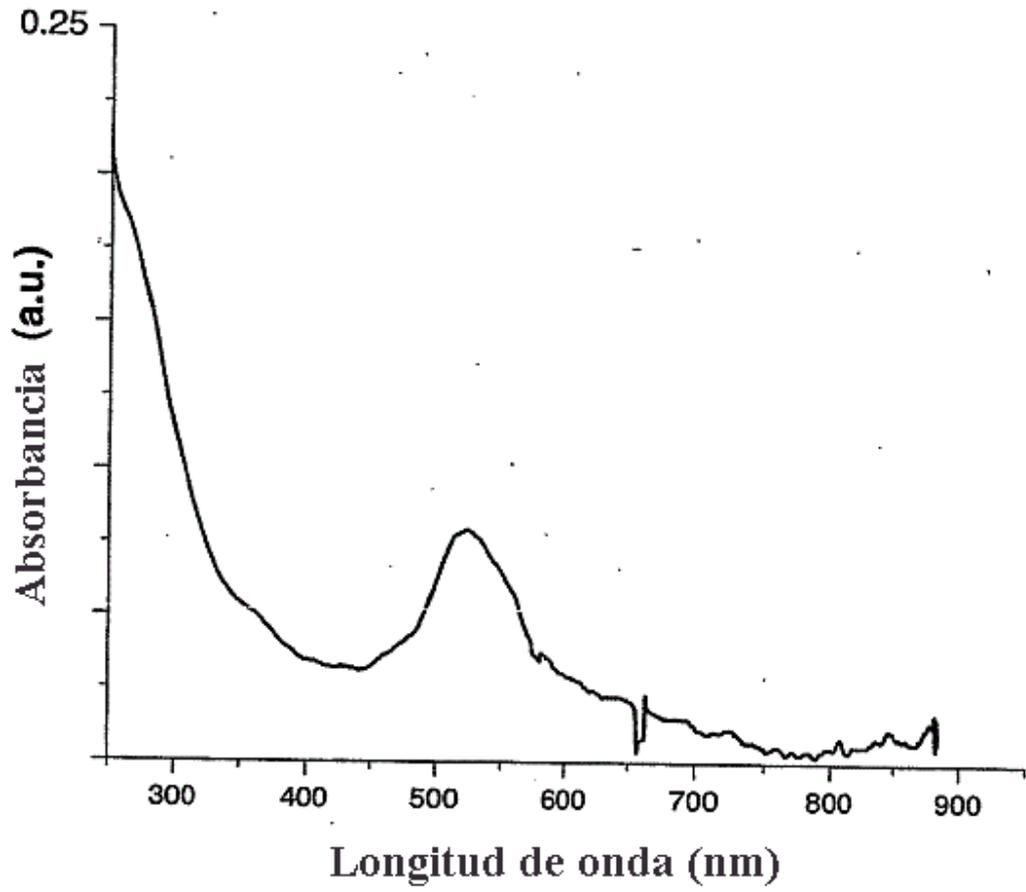


Fig.19

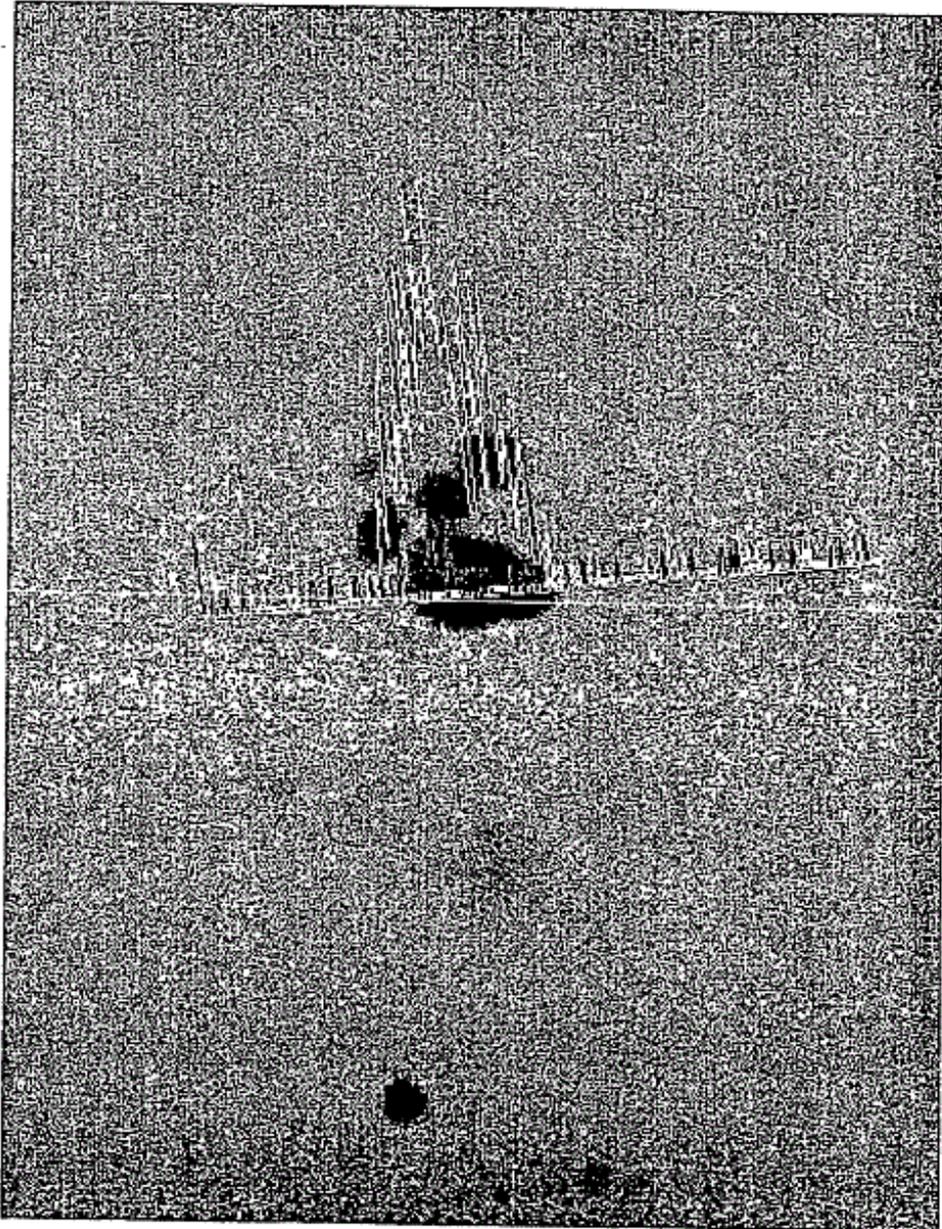


Imagen electrónica 1 Fig.20a

80nm

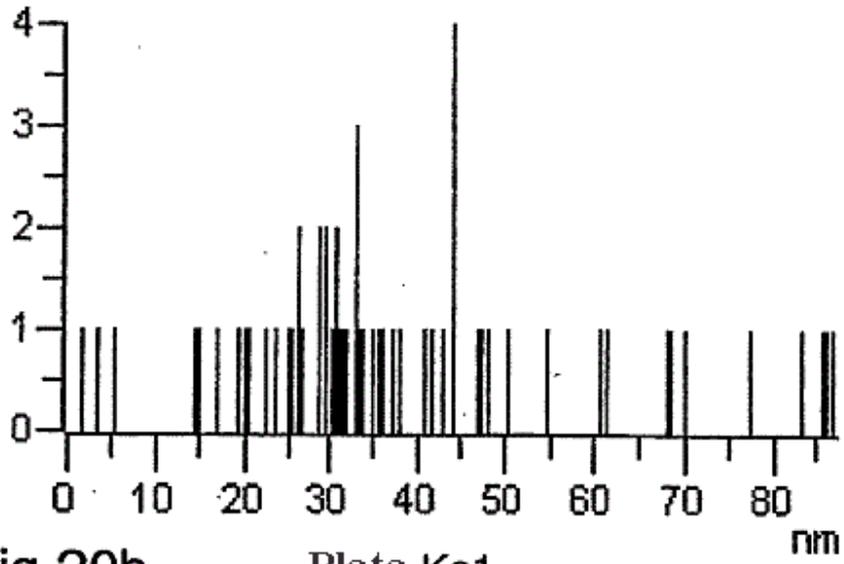


Fig.20b Plata Ka1

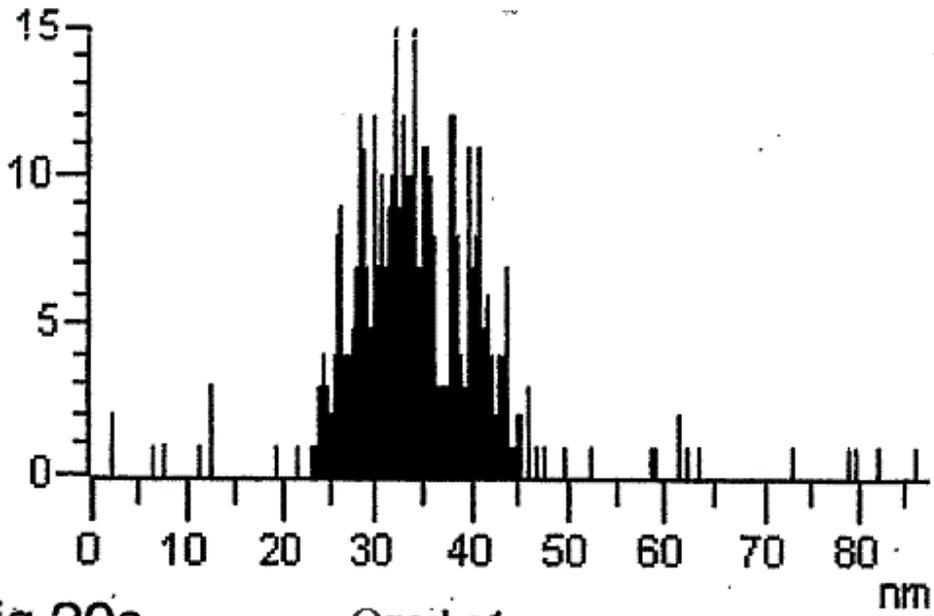


Fig.20c Oro La1

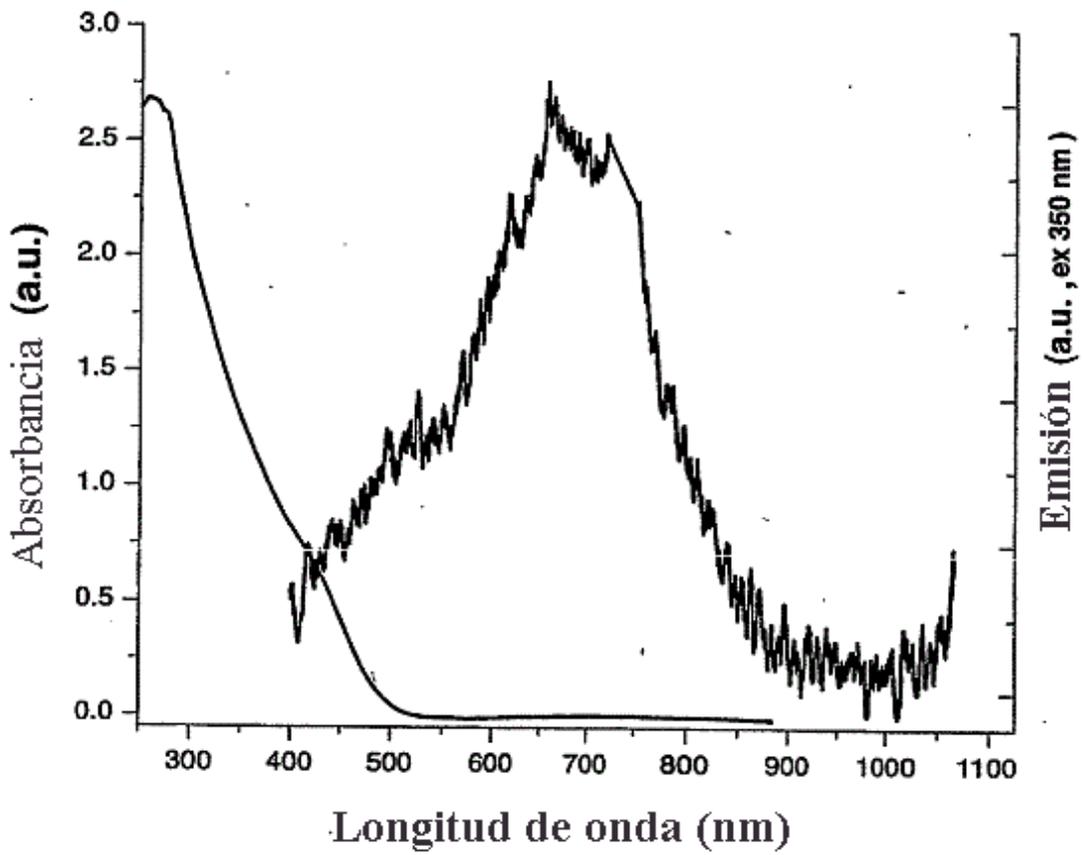


Fig.21

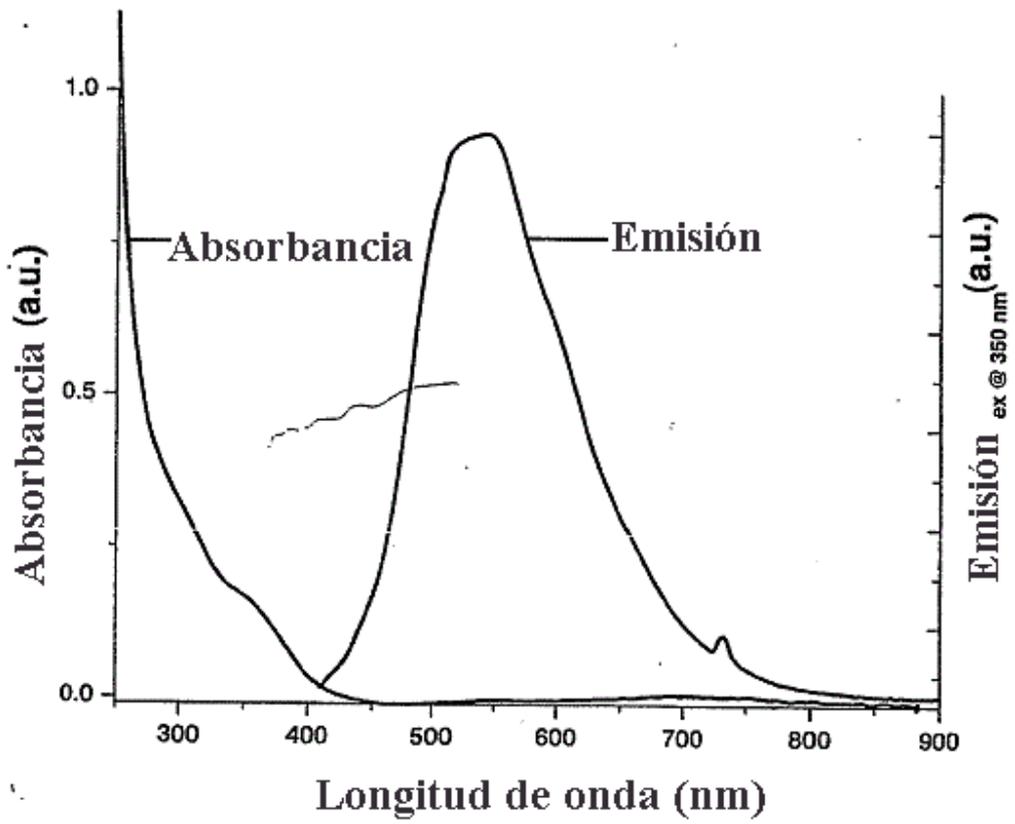


Fig.22

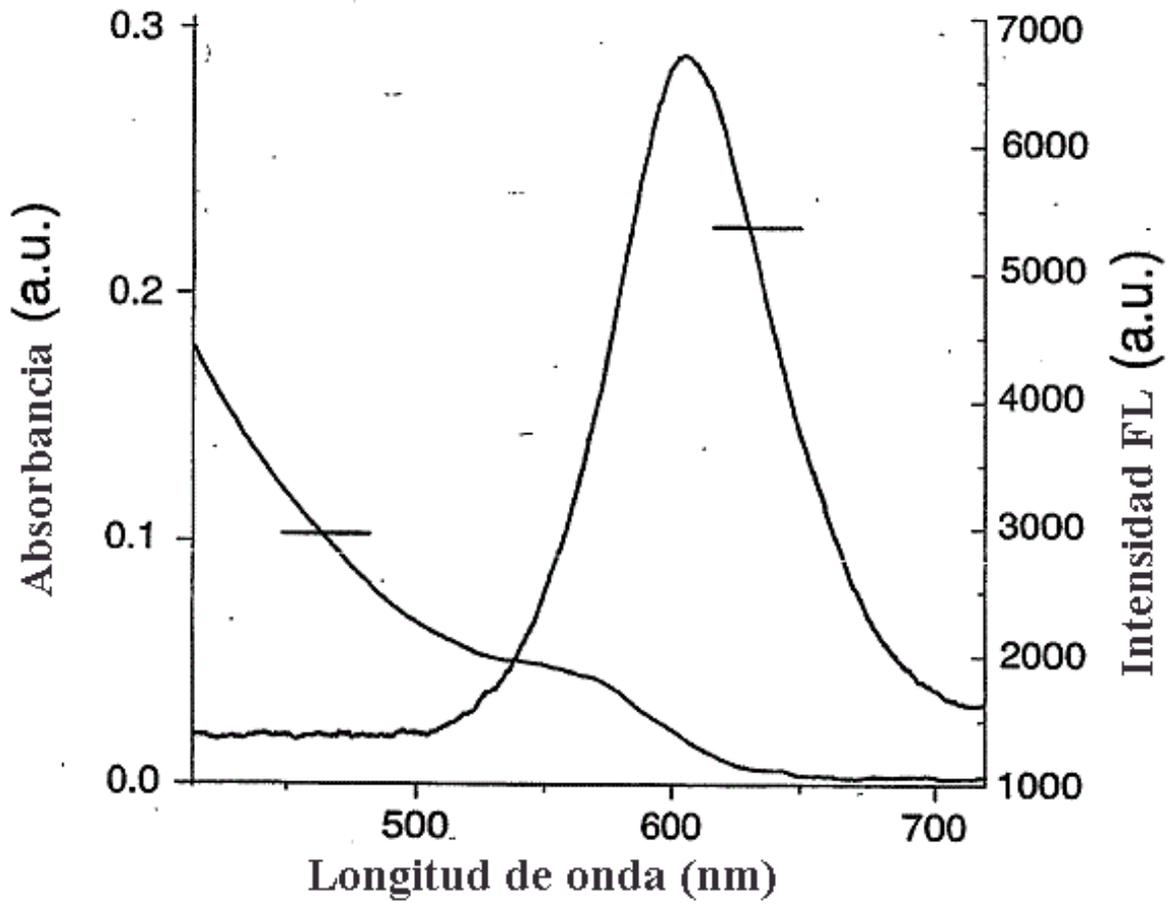


Fig.23

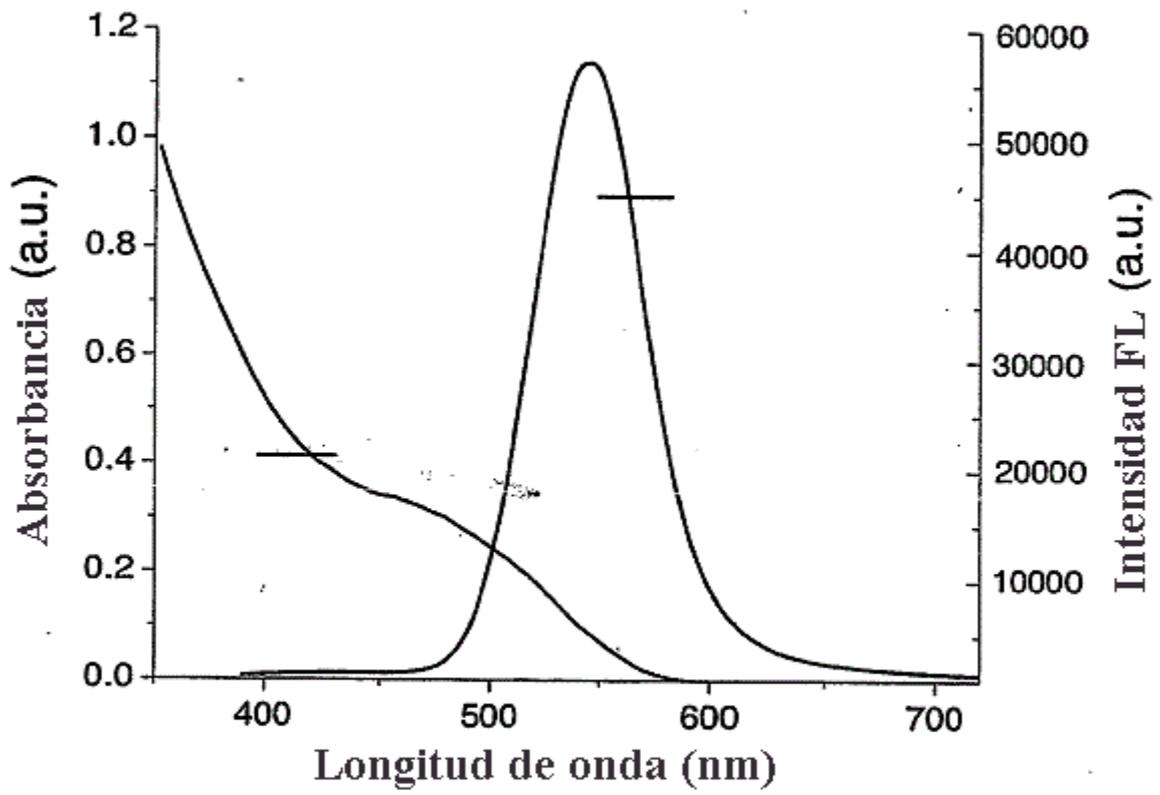


Fig.24

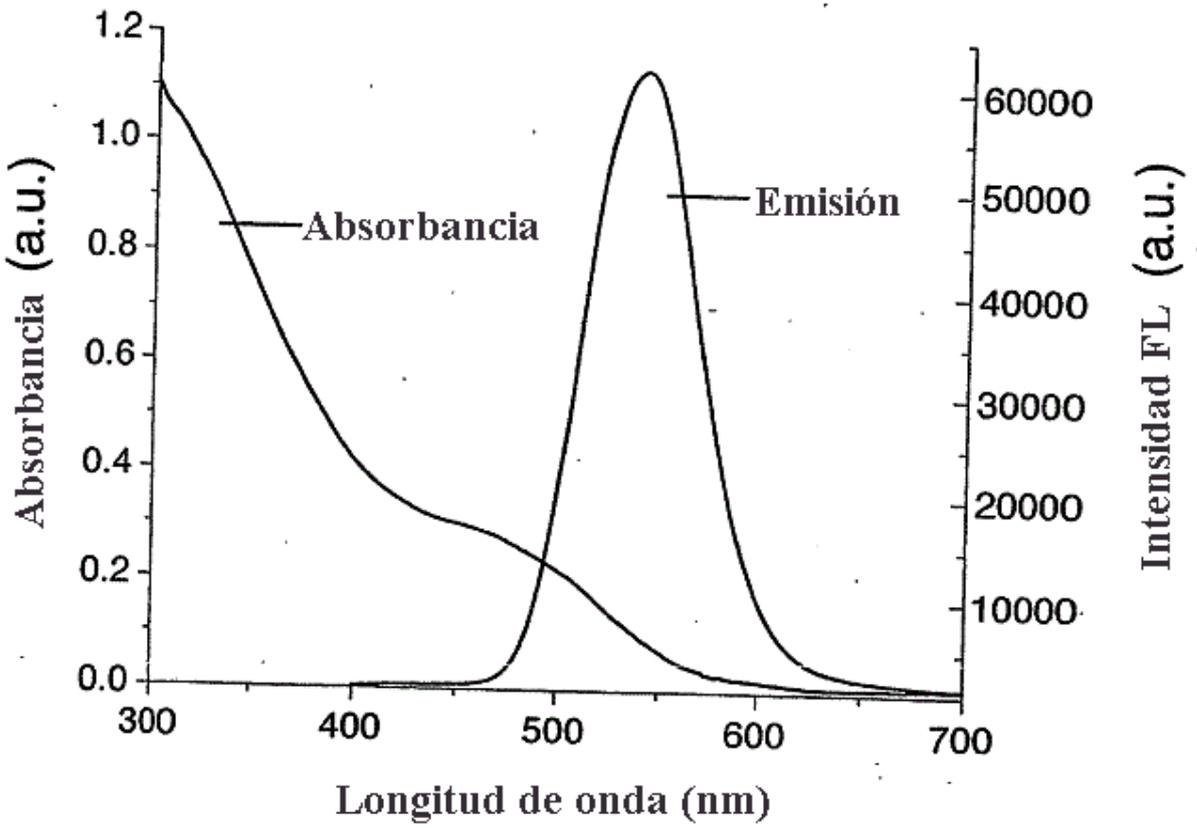


Fig.25