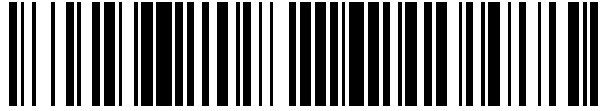


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 483**

51 Int. Cl.:

B01J 13/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2007 E 07822540 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2091643**

54 Título: **Método para la producción de una minisuspensión o suspensión de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura**

30 Prioridad:

14.11.2006 EP 06124078
06.02.2007 EP 07101775

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.04.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

DANNER, THOMAS;
SACHWEH, BERND y
VIERECK, SONJA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 566 483 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

Método para la producción de una minisuspensioemulsión o suspensión de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura.

5 La invención se refiere a un método para la producción de una minisuspensioemulsión o una suspensión de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura.

Las partículas submicrónicas de núcleo/envoltura son conocidas y denominan partículas de núcleo/envoltura con un diámetro exterior promedio inferior a 1 micrómetro.

10 Ellas son producidas en particular mediante síntesis en llama, precipitación, por ejemplo en el campo de la centrífuga o por molienda. Para diferentes aplicaciones es necesario llevar las partículas submicrónicas núcleo/envoltura a suspensión. Para ello hasta ahora se habían producido las partículas submicrónicas núcleo/envoltura primero según uno de los métodos indicados arriba y en el caso de un producto en forma de polvo, a continuación se había llevado a suspensión mediante la adición de un medio líquido. Es una desventaja que las partículas submicrónicas núcleo/envoltura así producidas tienden a la aglomeración, son mal dispersadas de nuevo y exhiben una falta de estabilidad en el largo plazo.

15 El documento US 2005/129946 divulga un método para la producción de microcápsulas, caracterizado porque se parte de una dispersión de una fase orgánica líquida en una fase acuosa, la cual en la fase orgánica líquida contiene partículas de colorante así como una resina, y porque las microcápsulas son producidas en la fase orgánica líquida mediante entrecruzamiento de las resinas. Las microcápsulas tienen una partícula con un tamaño promedio de 1 a 1000 μm y son empleadas entre dos electrodos para indicar una imagen.

20 Como suspensiones se denominan de manera conocida, mezclas que contienen una fase sólida dispersa en una fase líquida continua.

25 Se denominan como emulsiones los sistemas dispersos líquidos, que consisten en dos fases líquidas que no son mutuamente miscibles, de lo que una fase que es denominada como la fase interna o dispersa, está presente dispersa en forma de finas gotitas en la segunda fase denominada como fase homogénea o continua. Dependiendo de la polaridad de las fases, las emulsiones se denominan como emulsiones aceite en agua (O/W) o bien agua en aceite (W/O), en las que en el primer caso está presente en forma de gotitas finamente dispersas una fase oleosa, consistente en medios no polares, en una fase polar, consistente en una solución acuosa u otros compuestos que no son miscibles con la fase apolar. En el caso de la emulsión W/O está presente la fase polar inversa en forma de gotitas finamente dispersas en la fase oleosa. La proporción de esta fase dispersa en la totalidad de la emulsión
30 puede estar en el intervalo de $> 0\%$ a $< 100\%$.

El concepto "miniemulsión" es empleado para sistemas (emulsiones) de líquidos dispersos termodinámicamente inestables, estabilizados cinéticamente mediante efectos estéricos y/o electrostáticos y/o por uno o varios surfactantes y/o mediante otras sustancias auxiliares, cuya fase dispersa exhibe un diámetro promedio de gotita $\leq 5000\text{ nm}$ ($\leq 5\ \mu\text{m}$).

35 El concepto suspensioemulsión es usado para mezclas, que exhiben partículas de sólidos distribuidas en una emulsión, y de modo correspondiente como minisuspensioemulsión una miniemulsión con partículas de sólidos distribuidas en ella.

40 La producción de una miniemulsión puede ocurrir por ejemplo por aporte energía mecánica, por ejemplo en forma de energía de agitación, energía cinética turbulenta, ondas de ultrasonido, presión con subsiguiente alivio de la presión en una válvula de homogenización, por medio de un mezclador estático, micromezclador o membranas o bien en general por aplicación de corrientes laminares o turbulentas de corte y/o elongación y cavitación. El tipo de emulsión que se forma (emulsión W/O o emulsión O/W) es determinado por la elección del sistema de sustancias de las fases dispersa y continua, del o de los surfactantes y/o de las sustancias auxiliares empleadas.

45 Es una premisa para la formación de una emulsión, que las gotas en la miniemulsión o en la suspensioemulsión sean suficientemente estables durante el tiempo de producción de partículas de núcleo/envoltura. Esto puede darse de por sí, dependiendo del sistema de sustancias, por carga superficial, por consiguiente por repulsión electrostática de las gotas. Si es necesaria una estabilización exterior de la fase de gotas mediante surfactantes, entonces esto puede ser causado por efectos electrostáticos y/o estéricos, que ocurren mediante agentes auxiliares adecuados de estabilización, o estabilizantes Pickering (partículas superficialmente activas), que están presentes
50 en la fase líquida, continua. También, para la estabilización de partículas y/o de la emulsión, en la fase dispersa líquida pueden estar presentes sustancias auxiliares. Las sustancias auxiliares para la estabilización de la miniemulsión o de la suspensión submicrónica incluyen también sustancias que cambian las propiedades reológicas de la fase continua, de modo que se impide o hace más lenta la separación o sedimentación de las gotas o de las partículas de la fase dispersa.

Como líquidas se entienden fases que, bajo las condiciones del método descrito, están presentes en el estado líquido de agregación.

5 Fue objetivo de la invención suministrar un método para la producción de una minisuspensioemulsión o una suspensión de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura, por el que pueda aplicarse de modo focalizado una capa hecha a la medida de envoltura, del mismo modo en particular sobre todas las partículas de núcleo, y que
 10 haga posible retener esencialmente la polidispersidad dada de la suspensión submicrónica de uno o varios de los sólidos que forman núcleo de las partículas submicrónicas de núcleo/envoltura y suministrar partículas submicrónicas núcleo/envoltura a escala industrial en una calidad comparable a la de la escala de laboratorio. La envoltura de las partículas submicrónicas de núcleo/envoltura puede ser abierta o cerrada, lo cual se expresa en un índice de cierre de envoltura (superficie ocupada/superficie de partícula de núcleo).

El objetivo es logrado mediante un método para la producción de una minisuspensioemulsión o una suspensión de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura, que se caracteriza porque

- se parte de una suspensioemulsión de una primera fase I líquida dispersa en una segunda fase II líquida continua, la cual
- 15 - en la primera fase I líquida dispersa contiene partículas submicrónicas de un sólido K que forma el núcleo, así como
- una sustancia precursora VS para la envoltura, disuelta de modo molecularmente disperso y dado el caso un reactivo R, y porque
- 20 - en la primera fase I líquida dispersa de la suspensioemulsión se producen las partículas submicrónicas núcleo/envoltura KS mediante transformación química o física de la sustancia precursora VS para la envoltura.

Bajo el concepto de partículas submicrónicas de un sólido K que forma el núcleo se entienden también partículas submicrónicas de uno o varios de los sólidos K que forman el núcleo. De modo análogo, por una sustancia precursora VS para la envoltura, disuelta en forma molecularmente dispersa, se entienden también varias sustancias precursoras VS para la envoltura disueltas dispersas molecularmente, y por una sustancia precursora
 25 VK para el núcleo disuelta en forma molecularmente dispersa se entienden también varias sustancias precursoras VK para el núcleo disueltas dispersas molecularmente.

Se encontró que es posible en las gotas de una primera fase I líquida, la cual contiene tanto el uno o varios sólidos que forman el núcleo como también la una o varias sustancias precursoras disueltas dispersas molecularmente del sólido que forma la envoltura, a partir de las sustancias precursoras disueltas dispersas molecularmente formar una envoltura sobre los núcleos de sólido. Al respecto, debido a sus pequeñas dimensiones, las gotas de la primera fase I líquida -se trata de una minisuspensioemulsión - y de modo correspondiente, como se definió al principio, de diámetro promedio de gotas de la fase dispersa $\leq 5 \mu\text{m}$, funcionan como minireactores que garantizan que se mantiene esencialmente la polidispersidad dada de la suspensión submicrónica de partida de los sólidos que forman el núcleo.

35 Para ello, se parte de una suspensioemulsión de una primera fase I líquida dispersa en una segunda fase II líquida continua, la cual en la primera fase I líquida dispersa contiene partículas submicrónicas de uno de los sólidos K que forman el núcleo así como una sustancia precursora VS para la envoltura disuelta en forma molecularmente dispersa.

En una forma de operar, la suspensioemulsión de arriba contiene adicionalmente un reactivo R.

- 40 La suspensioemulsión descrita arriba puede ser producida en una primera forma de operación, en la cual
- se parte de una suspensión en la primera fase I líquida de partículas submicrónicas del sólido K que forman el núcleo,
 - para ello se añade la sustancia precursora VS de la envoltura, disuelta en forma molecularmente dispersa y a continuación
 - 45 - se añade la segunda fase II líquida y con aporte de energía se forma la emulsión con la primera fase I líquida.

En otra forma de operar se produce la suspensioemulsión de arriba, en lo cual

- se parte de una suspensioemulsión de partículas submicrónicas de un sólido K que forma el núcleo en la primera fase I líquida como fase dispersa, en la segunda fase II líquida como fase continua,
- se incorpora la sustancia precursora VS de la envoltura en una tercera fase III líquida, que es miscible con la

primera fase I líquida pero sin embargo no es miscible con la segunda fase II líquida, y

- con aporte de energía se forma una emulsión de la tercera fase III líquida, que contiene la sustancia precursora VS, con una cuarta fase IV líquida que es miscible con la segunda fase II líquida pero sin embargo no es miscible con la primera y la tercera fase III líquidas, y

- 5 - mediante aporte de energía se llevan a la coalescencia las gotas de la primera fase I líquida y las gotas de la tercera fase III líquida.

Con ello, en esta forma de operar, se lleva a la fuerza hasta la coalescencia la fase dispersa de una primera suspensoemulsión que contiene en las gotas de la fase dispersa las partículas submicrónicas del sólido que forma el núcleo, con la fase dispersa de una segunda emulsión que contiene en las gotas de la fase dispersa la sustancia precursora VS de la envoltura.

10

En otra forma de operar se suministra la suspensoemulsión que, adicionalmente a las partículas submicrónicas del sólido K que forma el núcleo y a la sustancia precursora VS de la envoltura, disuelta en forma molecularmente dispersa, en las gotas de la fase dispersa contiene un reactivo R. Para esto

- 15 - se parte de una suspensoemulsión de partículas submicrónicas de un sólido K que forma el núcleo así como de una sustancia precursora VS de la envoltura, disuelta en forma molecularmente dispersa en la primera fase I líquida como fase dispersa, en la segunda fase II líquida como fase continua,

- después de lo cual se añade un reactivo R a la segunda fase II líquida continua y se hace la incorporación por difusión en las gotas de la primera fase I líquida dispersa o

- 20 - se añade en otra fase V líquida, la cual es miscible con la primera fase I líquida dispersa, pero sin embargo no lo es con la segunda fase II líquida continua

- con incorporación de energía se forma una emulsión a partir de la otra fase V líquida, que contiene el reactivo R con una fase VI líquida adicional y las gotas de la misma

- con las gotas de la primera fase I líquida dispersa, que contiene el sólido K que forma el núcleo así como la sustancia precursora VS de la envoltura, son llevadas hasta forzar la coalescencia.

- 25 En otra forma de operar se produce la suspensoemulsión de arriba, que adicionalmente a las partículas submicrónicas del sólido K que forma el núcleo y de la sustancia precursora VS de la envoltura disuelta en forma molecularmente dispersa contiene el reactivo R, mediante coalescencia forzada de las gotas de una suspensoemulsión, que contiene las partículas submicrónicas del sólido K y el reactivo R, con las gotas de otra emulsión, que en las gotas de la fase dispersa contiene la sustancia VS precursora de la envoltura.

- 30 La producción de la suspensoemulsión, que contiene las partículas submicrónicas del sólido K que forma el núcleo en la primera fase I líquida dispersa, con la segunda fase II líquida como fase continua, puede ocurrir de modo análogo al método de producción descrito arriba para la suspensoemulsión, que en las gotas de la fase dispersa contiene la partícula submicrónica de sólido K que forma el núcleo, la sustancia precursora VS de la envoltura disuelta en forma molecularmente dispersa y dado el caso el reactivo y R. Para esto, en una primera forma de operación

35

- se parte de una miniemulsión que contiene una sustancia precursora VK del sólido que forma el núcleo de la primera fase I líquida dispersa, en la que la segunda fase II líquida es la fase continua, y de la que mediante transformación física o química de la sustancia precursora VK del sólido que forma el núcleo se forma la minisuspensoemulsión del sólido K que forma el núcleo en la primera fase I líquida dispersa, con la segunda fase II líquida como fase continua.

40

Para esto, en otra forma de operación

- se parte de una miniemulsión, que contiene una sustancia precursora VK del sólido que forma el núcleo en la primera fase I líquida dispersa, en la que la segunda fase II líquida es la fase continua,

- 45 - después de lo que se añade un reactivo R a la segunda fase II líquida continua y se hace la incorporación por difusión en las gotas de la primera fase I líquida o

- se añade a una tercera fase III líquida, la cual es miscible con la primera fase I líquida, aunque no es miscible con la segunda II fase líquida, y

- con aporte de energía se forma una emulsión de la tercera fase III líquida, que contiene el reactivo R, con una cuarta fase IV líquida que es miscible con la segunda fase II líquida pero no lo es con la primera y tercera fases

líquidas, y con las gotas de la primera fase I líquida dispersa, que contienen la sustancia precursora VK del sólido que forma el núcleo se llevan a la fuerza hasta la coalescencia, y después de lo cual

- la sustancia precursora VK del sólido K que forma el núcleo se hace reaccionar químicamente con el reactivo R.

5 En la forma de operar en que las partículas submicrónicas núcleo/envoltura de la suspensoemulsión, que contienen en las gotas de la fase dispersa las partículas submicrónicas del sólido K que forma el núcleo así como la sustancia precursora VS de la envoltura disuelta en forma molecularmente dispersa, son producidas mediante transformación física de la sustancia precursora VS de la envoltura, puede desencadenarse la transformación física en particular mediante el cambio de uno o varios parámetros de proceso, preferiblemente de la temperatura y/o de la presión o también mediante adición de un solvente o una sal de modo análogo a la adición previamente descrita de un reactivo R. La transformación física puede tener lugar en particular por enfriamiento o por evaporación del solvente del o de los sólidos de la envoltura o bien del núcleo disueltos, o por adición de otro solvente, de modo análogo a la adición previamente descrita de un reactivo R, que reduce la solubilidad del o de los sólidos de la envoltura o bien del núcleo disueltos, o por adición de una o varias otras sales de modo análogo a la adición previamente descrita de un reactivo R que reduce la solubilidad del o de los sólidos de la envoltura o bien del núcleo disueltos.

15 Se denominan como partículas submicrónicas las partículas de sólidos conocidas cuyo diámetro exterior promedio está por debajo de un micrómetro. Al respecto, en particular pueden ser nanopartículas cuyo diámetro exterior promedio está en el intervalo de nanómetros, en particular por debajo de 100 nm. El diámetro exterior promedio de la nanopartícula puede ser preferiblemente ≥ 1 nm y ≤ 1000 nm, más preferiblemente ≥ 1 nm y ≤ 100 nm, en particular ≥ 1 nm y ≤ 20 nm. El espesor de la envoltura de las partículas submicrónicas núcleo/envoltura puede estar preferiblemente en un intervalo de $\geq 0,5$ nm y ≤ 100 nm, más preferiblemente $\geq 0,5$ nm y ≤ 30 nm, en particular $\geq 0,5$ nm y ≤ 10 nm.

25 La distribución de tamaño de partícula puede ser determinada de manera de por sí conocida, por ejemplo por medio del método de la dispersión estática de luz, dispersión dinámica de luz o la ultracentrífuga analítica (véase por ejemplo W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 a 1039), pero también en virtud de absorción microscópica de electrones.

La suspensión submicrónica contiene el o los sólidos que forman el núcleo preferiblemente en una proporción de 0,01 a 40 % en peso, en particular en una proporción de 1 a 10 % en peso, referida al peso total de la suspensión submicrónica.

30 El sólido K que forma el núcleo o el sólido S que forma la envoltura puede ser una sustancia o una mezcla de sustancias elegidas de entre las siguiente lista: metales, óxidos, semiconductores, hollín, sales metálicas, azufre, compuestos de azufre, compuestos de silicio, polímeros, pigmentos inorgánicos u orgánicos o principios activos sólidos orgánicos o inorgánicos para los cosméticos, agentes protectores de plantas, agentes para la alimentación animal o suplementos alimenticios.

35 Aquí se prefieren uno o varios metales, elegidos de entre la siguiente lista: Au, Ag, Ni, Pd, Fe, Sn, Zn, Co, Cu, Bi, Ce, Zr, Ti o uno o varios óxidos, elegidos de entre la siguiente lista: silicatos en placas, TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , CeO_x , MFe_xO_y , en los que M es un metal de transición o un metal de grupos principales, ZrO_2 , SnO , SnO_2 , Al_xO_y , CuO , Cu_2O , CaCO_3 , o uno o varios semiconductores, elegidos de entre sulfuros y seleniuros, o compuestos de silicio, o sales metálicas elegidas de entre nitratos, carburos, carbonatos, sulfatos, halogenuros, acetatos, sales de ácidos orgánicos, como lactatos, carboxilatos, ácidos carboxílicos, hidroxiacidos, o polímeros elegidos de entre PET, poliacrilonitrilo, poliestireno, policetona, policarbonato, PMMA, PU o polibutadientereftalato.

40 Como sustancia precursora VS dispersa molecularmente del sólido S que forma la envoltura o como sustancia precursora VK del sólido K que forma el núcleo, se usan preferiblemente una o más sales orgánicas o inorgánicas, en particular sales de estaño, sales de zinc, sales de cerio, sales de hierro, sales de zirconio, sales de bismuto, o sales de cobre o compuestos metálicos inorgánicos, en particular de titanio, monómeros y/o uno o varios compuestos de silicio.

El reactivo puede ser por ejemplo una base orgánica soluble, en particular una amina, o una base soluble en agua, como una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio como también un gas como dióxido de carbono o amoníaco, un agente reductor (H_2 , NaBH_4), un agente oxidante, iniciadores, una solución amortiguadora o una resina de intercambio iónico.

50 De los dos líquidos que no son mutuamente miscibles, uno es hidrofílico y el otro es hidrófobo.

Preferiblemente, la primera fase I líquida dispersa es acuosa y la segunda fase II líquida continua es una fase orgánica (en particular un alcano o una mezcla de alcanos, un aceite vegetal o una mezcla de aceites vegetales, un aceite de silicona o una mezcla de aceites de silicona o una mezcla de las sustancias citadas).

En una variante de operación puede obtenerse a partir de la minisuspensioemulsión de las partículas submicrónicas núcleo/envoltura, mediante remoción de la primera fase I líquida dispersa o de la segunda fase II líquida continua, una suspensión de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura en la en cada caso otra fase líquida.

5 En una variante ventajosa de operación pueden involucrarse dos o más, en particular 2 a 1000 de las partículas que forman núcleo conjuntamente con una envoltura. Mediante ello pueden obtenerse las denominadas partículas multinúcleo. Para ello, la envoltura no tiene que estar cerrada completamente.

De allí que es posible, obtener varias partículas multinúcleo por gota de la primera fase I líquida dispersa, dependiendo de las condiciones de precipitación, lo cual en las gotas de la primera fase líquida dispersa con dimensiones en el intervalo de nanómetros es mejor controlable comparado con la síntesis a granel.

10 En otra variante de operación, todas las partículas que forman núcleo que están presentes en una gota de la primera fase I líquida dispersa, pueden ser envueltas conjuntamente en una envoltura. Puesto que todas las gotas son esencialmente grandes y contienen esencialmente la misma concentración de partículas de núcleo, mediante la concentración de las partículas de núcleo y el tamaño de las gotas, en esta forma de operación puede ajustarse el tamaño de las partículas multinúcleo obtenidas, y se obtienen partículas multinúcleo con amplitud de distribución muy consistente.

De modo ventajoso pueden aplicarse sobre las partículas que forman núcleo dos a diez, preferiblemente dos a tres envolturas, una sobre otra.

20 En una forma ventajosa de operación, el núcleo y la una o las varias envolturas pueden exhibir en cada caso una misma composición química aunque una diferente modificación, en particular una diferente estructura cristalina, o el material de núcleo puede ser amorfo y el material de la una o las varias envolturas ser cristalino, o a la inversa.

25 En otra forma de operación se produce una minisuspensioemulsión de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura, en la cual la envoltura no rodea completamente al núcleo, por lo cual las partículas submicrónicas núcleo/envoltura son sometidas a un etapa siguiente de proceso, en la que se remueve el núcleo completa o parcialmente, en particular por evaporación, disolución o corrosión para obtener una estructura hueca y a continuación sobre ésta puede preferiblemente aplicarse otra envoltura o varias otras envolturas.

30 Los ámbitos especiales de uso de las suspensiones o suspensoemulsiones de nanopartículas de núcleo/envoltura obtenidas según el método de acuerdo con la invención, son determinados según la composición química de las partículas submicrónicas núcleo/envoltura, de los agentes auxiliares de estabilización usados así como de las sustancias que forman la fase I líquida, la fase II líquida o bien las fases I y II líquidas. Son ámbitos preferidos de uso como catalizadores, como formulaciones de principios activos, en particular en cosméticos, agentes para la protección de plantas, alimento para animales o suplementos nutricionales, como pigmentos, en la electrónica, en aplicaciones ópticas o en polímeros.

Se ilustra la invención en más detalle a continuación mediante los ejemplos de operación.

Ejemplo 1

35 Se partió de la suspensión en agua de una primera fase I líquida dispersa que incluía partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente con aminopropiltrimetoxisilano, con partículas con un tamaño promedio de 20 nm, Quadrol L® de la compañía BASF AG, es decir tetrahidroxipropiletilendiamina, Nr. CAS 102-60-3 como surfactante y cloruro de estaño (II). La suspensoemulsión incluía la primera fase I líquida dispersa en una segunda fase líquida continua de n-decano y Glissopal EM23® de la compañía BASF AG, un surfactante de una molécula zwitteriónica a base de poliisobuteno con la masa molar promedio de aproximadamente 1000 g/mol.

Se produjo la primera fase líquida dispersa disolviendo 0,75 g del surfactante Quadrol L®, y 2,25 g de cloruro de estaño (II) bajo agitación en 96 g de agua. A continuación se añadieron 0,75 g de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente.

45 Se produjo la segunda fase líquida continua, disolviendo bajo agitación 4,5 g de Glissopal EM23® en 199 g de n-decano.

Se preparó una emulsión previa de la primera fase líquida dispersa y la segunda fase líquida continua en un aparato de mezcla Ultra-Turrax® de la compañía IKA®-Werke GmbH & Co. KG (Staufen, Alemania). A continuación se eliminó el gas de la suspensoemulsión cruda así producida, mediante aplicación de vacío.

50 Se produjo una emulsión de esta suspensoemulsión cruda en un homogeneizador de alta presión, de modo que se ajustó una distribución de tamaño de gota con diámetro Sauter $x_{3,2}$ de 530 nm. A continuación se eliminó el gas de esta emulsión fina mediante aplicación de vacío.

Se añadieron 5,63 g de piridina a esta emulsión fina, de modo que la piridina se disolvió en la fase continua de la suspensoemulsión. A continuación se calentó a 120°C y se mantuvo esta temperatura por 4 horas.

De este modo pudieron producirse partículas con una estructura núcleo-envoltura. Se depositó dióxido de estaño como partículas de 5 nm sobre la superficie de la partícula de núcleo de dióxido de silicio.

- 5 La minisuspensoemulsión así obtenida de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura fue separada de todos los líquidos, para poder hacer una Microscopia de Absorción de Electrones por Transmisión de Barrido – Campo Oscuro Anular de Alto Angulo (absorción de STEM- HAADF).

La absorción de STEM-HAADF muestra que en las partículas de núcleo/envoltura, esencialmente no han cambiado el tamaño de partícula de la partícula de núcleo ni la polidispersidad de la partícula de núcleo.

10 Ejemplo 2

Como partículas de núcleo se usaron así mismo partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente con aminopropiltrimetoxisilano, sin embargo se desviaban del Ejemplo 1, con una partícula con tamaño promedio de 150 nm.

- 15 Para la producción de la suspensión de la primera fase I líquida dispersa de la posterior suspensoemulsión, se disolvieron 1,5 g de cloruro de estaño (II) en 64 g de agua y a continuación se añadieron 0,5 g de partículas de dióxido de silicio modificado superficialmente, con un tamaño promedio de partícula de 150 nm.

La segunda fase líquida continua fue producida mediante disolución de 3 g de Glissopal® EM23 de la compañía BASF AG en 133 g de n-decano.

- 20 Se realizó emulsión previa de la primera fase dispersa y la segunda fase continua en un mezclador Ultra-Turrax® de la compañía IKA®-Werke GmbH & Co. KG (Staufen, Alemania). A continuación se eliminó el gas de la suspensoemulsión cruda así producida, mediante aplicación de vacío.

Se realizó emulsión de esta suspensoemulsión cruda en un homogeneizador de alta presión, de modo que se ajustó una distribución de tamaño de gota con diámetro de Sauter $x_{3,2}$ de 350 nm. A continuación se eliminó el gas de esta fina emulsión mediante aplicación de vacío.

- 25 Se añadieron 4,8 g de trietilamina a la emulsión fina, de modo que ésta base se disolvió en la fase continua de la suspensoemulsión. A continuación se calentó a 130°C y se mantuvo esta temperatura por 4 horas.

Se obtuvieron partículas con una estructura núcleo-envoltura, en la que se depositó dióxido de estaño como partículas de 5 nm sobre la superficie de la partícula núcleo de dióxido de silicio.

Como en el Ejemplo 1, se separaron todos los líquidos para poder hacer una absorción STEM- HAADF.

- 30 La absorción STEM- HAADF muestra que el tamaño de partícula de las partículas de núcleo así como la polidispersidad de la partícula de núcleo, no han cambiado esencialmente por aplicación de la envoltura.

Ejemplo 3

- 35 Se partió de la suspensión de una primera fase I líquida dispersa que incluía partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente con aminopropiltrimetoxisilano, con un tamaño promedio de partícula de 40 nm en agua y cloruro de estaño (II). La suspensoemulsión incluía la primera fase líquida dispersa I en una segunda fase líquida continua de n-decano y Glissopal EM23® de la compañía BASF AG, un surfactante de una molécula zwitteriónica a base de poliisobuteno, con la masa molar promedio de aproximadamente 1000 g/mol.

Se produjo la primera fase líquida dispersa, disolviendo bajo agitación 0,64 g de cloruro de estaño (II) en 63 g de agua. A continuación se agregaron 0,2 g de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente.

- 40 Se produjo la segunda fase líquida continua, disolviendo bajo agitación 3 g de Glissopal EM23® en 133 g de n-decano.

Se realizó emulsión previa de la primera fase líquida dispersa y la segunda fase líquida continua en un aparato de mezcla Ultra- Turrax® de la compañía IKA®-Werke GmbH & Co. KG (Staufen, Alemania). A continuación se eliminó el gas de la suspensoemulsión cruda así producida, mediante aplicación de vacío.

- 45 Se realizó emulsión de esta suspensoemulsión cruda en un homogeneizador de alta presión, de modo que se ajustó una distribución de tamaño de gota con diámetro Sauter $x_{3,2}$ de 580 nm. A continuación se eliminó el gas de esta emulsión fina mediante aplicación de vacío.

Se añadieron a esta emulsión fina 2,05 g de trietilamina, de modo que la trietilamina se disolvió en la fase continua de la suspensoemulsión. A continuación se calentó a 130°C y se mantuvo esta temperatura por 4 horas.

De este modo pudieron producirse partículas de núcleo/envoltura con una estructura de multinúcleo/envoltura. Se depositó monóxido de estaño como envoltura sobre la superficie varias partículas núcleo de dióxido de silicio. Mediante un análisis EDX (análisis Röntgen de dispersión de energía) pudo valorarse el número promedio de partículas núcleo de dióxido de silicio por estructura multinúcleo/envoltura, en aproximadamente 6 partículas de dióxido de silicio.

Se separaron todos los líquidos de la minisuspensoemulsión así obtenida de partículas submicrónicas multinúcleo/envoltura, para poder hacer una absorción de microscopía de transmisión de electrones (absorción TEM), más exactamente una ilustración de campo claro TEM.

La ilustración en campo claro TEM en la Figura 3 muestra que las partículas multinúcleo/envoltura producidas están todas en la misma magnitud.

En la ilustración se muestra en detalle:

Figura 1 una ilustración STEM-HAADF de las nanopartículas núcleo-envoltura obtenidas según el ejemplo de operación 1,

Figura 2 una ilustración STEM-HAADF de las nanopartículas núcleo-envoltura obtenidas según el ejemplo de operación 2 y

Figura 3 una ilustración de campo claro TEM de las partículas núcleo/envoltura con una estructura multinúcleo/envoltura obtenidas según el ejemplo operación 3.

Los elementos con mayor orden y posiciones de preparación comparativamente más densas, se marcan más oscuras en las ilustraciones de campo claro TEM (Figura 3) y más claras en las ilustraciones STEMHAADF (Figuras 1 y 2).

Las absorciones STEM-HAADF en la Figura 1 y Figura 2 muestran que se obtuvieron nanopartículas núcleo/envoltura con un diámetro promedio de partícula en la misma magnitud que la partícula de núcleo, de aquellas de las que se partió en la producción.

Los campos claros resaltados con flechas en la Figura 1 y la Figura 2 muestran las partículas del dióxido de estaño, que forman la envoltura de las nanopartículas núcleo-envoltura.

La ilustración de campo claro TEM en la Figura 3 muestra una multiplicidad de partículas de núcleo/envoltura con una estructura multinúcleo/envoltura, en la que las estructuras oscuras en la ilustración de campo claro TEM corresponden a las partículas de óxido de estaño que forman la envoltura.

Con ello, los ejemplos de operación aclaran que la formación de envoltura sobre la partícula de núcleo colocada previamente ocurre de manera muy uniforme y cada partícula individual de núcleo porta una envoltura con aproximadamente el mismo espesor. El método puede ser llevado de manera fácil a mayor escala, porque el diámetro promedio de la gota de la fase dispersa puede ser ajustado a la misma magnitud, de manera independiente a la cantidad de la suspensoemulsión, en el que el diámetro promedio de gota de la fase dispersa define el tamaño de los minireactores, el cual garantiza que se mantiene esencialmente la polidispersidad dada de la suspensión submicrónica de partida del sólido que forma el núcleo en el producto, las partículas de núcleo/envoltura.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de una minisuspensioemulsión de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura, caracterizado porque
- 5 - se parte de una minisuspensioemulsión de una primera fase I líquida, dispersa en una segunda fase II líquida continua, la cual
- contiene en la primera fase I líquida dispersa partículas submicrónicas de un sólido K que forma el núcleo así como
- una sustancia precursora VS de la envoltura, disuelta en forma molecularmente dispersa y dado el caso un reactivo R y porque
- 10 - en la primera fase I líquida dispersa de la minisuspensioemulsión, se producen las partículas submicrónicas núcleo/envoltura KS mediante transformación química o física de la sustancia precursora VS de la envoltura.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se produce la minisuspensioemulsión de la primera fase I líquida dispersa en la segunda fase II líquida continua, que contiene en la primera fase I líquida dispersa las partículas submicrónicas del sólido K que forma el núcleo así como la sustancia precursora VS de la envoltura disuelta en forma molecularmente dispersa, en lo cual
- 15 - se parte de una suspensión en la primera fase I líquida de las partículas submicrónicas del sólido K que forma el núcleo,
- se añade la sustancia precursora VS de la envoltura, disuelta en forma molecularmente dispersa y a continuación
- 20 - se añade la segunda fase II líquida y con aporte de energía se hace una emulsión con la primera fase I líquida.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se produce la minisuspensioemulsión de la primera fase I líquida dispersa en la segunda fase II líquida continua, que contiene en la primera fase I líquida dispersa las partículas submicrónicas del sólido K que forma el núcleo así como la sustancia precursora VS de la envoltura disuelta en forma molecularmente dispersa, en lo cual
- 25 - se parte de una minisuspensioemulsión de partículas submicrónicas de un sólido K que forma el núcleo en la primera fase I líquida como fase dispersa, en la segunda fase II líquida como fase continua,
- se incorpora la sustancia precursora VS de la envoltura en una tercera fase III líquida, que es miscible con la primera fase I líquida, pero sin embargo no es miscible con la segunda fase II líquida, y
- 30 - con aporte de energía se forma una emulsión de la tercera fase III líquida, que contiene la sustancia precursora VS, con una cuarta fase IV líquida que es miscible con la segunda fase II líquida, pero sin embargo no es miscible con la primera y la tercera fases III líquidas, y
- mediante aporte de energía se llevan hasta la coalescencia las gotas de la primera fase I líquida y las gotas de la tercera fase III líquida.
- 35 4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se produce la minisuspensioemulsión de la primera fase I líquida dispersa en la segunda fase II líquida continua, la cual en la primera fase I líquida dispersa, contiene las partículas submicrónicas del sólido K que forma el núcleo, la sustancia precursora VS de la envoltura disuelta en forma molecularmente dispersa así como el reactivo R, en lo cual
- 40 - se parte de una minisuspensioemulsión de partículas submicrónicas de un sólido K que forma el núcleo así como de una sustancia precursora VS de la envoltura disuelta en forma molecularmente dispersa en la primera fase I líquida como fase dispersa, en la segunda fase II líquida como fase continua,
- después lo cual se añade un reactivo R a la segunda fase líquida II continua y se incorpora por difusión en las gotas de la en primera fase I líquida dispersa o
- se añade en otra fase V líquida, que es miscible con la primera fase I líquida dispersa, pero no lo es con la segunda fase II líquida continua
- 45 - con aporte de energía se forma una emulsión de la otra fase V líquida, que contiene el reactivo R, con una fase VI líquida adicional, y las gotas de la misma
- son llevadas hasta forzar la coalescencia con las gotas de la primera fase I líquida dispersa, que contiene el

sólido K que forma el núcleo así como la sustancia precursora VS de la envoltura.

5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se produce la minisuspensioemulsión de la primera fase I líquida dispersa en la segunda fase II líquida continua, que contiene en la primera fase I líquida dispersa las partículas submicrónicas del sólido K que forma el núcleo, la sustancia precursora VS de la envoltura disuelta en forma molecularmente dispersa así como el reactivo R, en lo cual
- se parte de una minisuspensioemulsión de una primera fase I líquida dispersa en una segunda fase II líquida continua, la cual en la primera fase I líquida dispersa contiene partículas submicrónicas de un sólido K,
 - se incorpora un reactivo R en una tercera fase III líquida, que es miscible con la primera fase I líquida, sin embargo no es miscible con la segunda fase II líquida,
- 10 - mediante aporte de energía se forma una emulsión de la tercera fase III líquida, que contiene el reactivo R con una cuarta fase IV líquida y
- mediante aporte de energía se llevan a la coalescencia las gotas de la primera fase I líquida y las gotas de la tercera fase III líquida, después de lo cual
- 15 - se añade la sustancia precursora VS de la envoltura a la segunda fase II líquida continua y se incorpora por difusión en las gotas de la primera fase I líquida dispersa o
- se añade en forma de otra emulsión que contiene la sustancia precursora VS de la envoltura en las gotas de la fase dispersa de la misma, en la que la fase dispersa de la otra emulsión es miscible con la primera fase I líquida dispersa, aunque no es miscible con la fase II líquida continua, y la fase continua de la otra emulsión es miscible con la primera fase II continua, y después lo cual
- 20 - se llevan a la fuerza hasta la coalescencia las gotas de la primera fase I líquida dispersa y las gotas de la fase líquida de la otra emulsión.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se produce la minisuspensioemulsión que contiene las partículas submicrónicas del sólido K que forma el núcleo en la primera fase I líquida dispersa, con la segunda fase II líquida como fase continua, en lo cual
- 25 - se parte de una miniemulsión, que contiene una sustancia precursora VK del sólido que forma el núcleo, de la primera fase I líquida dispersa, en la que la segunda fase II líquida es la fase continua, y de la que mediante transformación física o química de la sustancia precursora VK que forma el núcleo se forma la minisuspensioemulsión del sólido K que forma el núcleo en la primera fase I líquida dispersa, con la segunda fase II líquida como fase continua.
- 30 7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque se forma la minisuspensioemulsión del sólido que forma el núcleo en la primera fase I líquida como fase dispersa, con la segunda fase II líquida como fase continua, en lo cual
- se parte de una miniemulsión, que contiene una sustancia precursora VK del sólido que forma el núcleo en la primera fase I líquida dispersa, en la que la segunda fase II líquida es la fase continua,
- 35 - después de lo cual se añade un reactivo R a la segunda fase II líquida continua y se incorpora por difusión en las gotas de la primera fase I líquida o
- se añade a una tercera fase III líquida, que es miscible con la primera fase I líquida, sin embargo no es miscible con la segunda fase II líquida,
- 40 - mediante aporte de energía se forma una emulsión de la tercera fase III líquida, que contiene el reactivo R, con una cuarta fase IV, que es miscible con la segunda fase II líquida, sin embargo no lo es con la primera y la tercera fases líquidas y a la fuerza se llevan a la coalescencia sus gotas con las gotas de la primera fase I líquida dispersa, que contiene la sustancia precursora VK del sólido que forma el núcleo, y después de lo cual
- con el reactivo R se realiza la transformación química de la sustancia precursora VK del sólido K que forma el núcleo.
- 45 8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque de la minisuspensioemulsión de las partículas submicrónicas núcleo/envoltura, mediante remoción de la primera fase I líquida dispersa o de la segunda fase II líquida continua, se obtiene una suspensión de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura en la respectiva otra fase líquida.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque 2 o más, en particular 2 a 1000 de las

partículas que forman núcleo están envueltas con una envoltura.

10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque sobre las partículas que forman núcleo se aplican una sobre otra 2 a 10, preferiblemente 2 a 3, envolturas.
- 5 11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se produce una minisuspensioemulsión de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura, en las cuales la envoltura no encierra completamente el núcleo y porque las partículas submicrónicas núcleo/envoltura son sometidas a una etapa subsiguiente del método, en la cual se elimina total o parcialmente el núcleo, en particular por evaporación, disolución o corrosión, para obtener una estructura hueca y sobre ésta puede aplicarse preferiblemente una o varias otras envolturas.
- 10 12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3 o 6 a 11, caracterizado porque la transformación física ocurre por modificación de uno o varios parámetros del método, en particular la temperatura y/o la presión o por adición de un solvente o una sal de modo análogo a la adición del reactivo R.
- 15 13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el sólido K que forma el núcleo o el sólido S que forma la envoltura es una sustancia o una mezcla de sustancias elegidas de entre la siguiente lista: metales, óxidos, semiconductores, hollín, sales metálicas, azufre, compuestos de azufre, compuestos de silicio, polímeros, pigmentos orgánicos o inorgánicos o principios activos sólidos orgánicos o inorgánicos para cosméticos, agentes para la protección de plantas, alimentos para animales o suplementos nutricionales.
- 20 14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque como sustancia precursora VS dispersa molecularmente del sólido S que forma la envoltura o como sustancia precursora VK del sólido K que forma el núcleo, se emplean una o varias sales orgánicas o inorgánicas, en particular sales de estaño, sales de zinc, sales de cerio, sales de hierro, sales de zirconio, sales de bismuto o sales de cobre o compuestos metálicos inorgánicos, en particular de titanio, monómeros y/o uno o varios compuestos de silicio.
- 25 15. Uso de la minisuspensioemulsión producida en un método según una de las reivindicaciones 1 a 14 de partículas submicrónicas de núcleo/envoltura como catalizador, como formulación de principio activo, en particular en cosméticos, agentes para la protección de plantas, alimento para animales o suplementos nutricionales, como pigmento, en la electrónica, en aplicaciones ópticas o en polímeros.

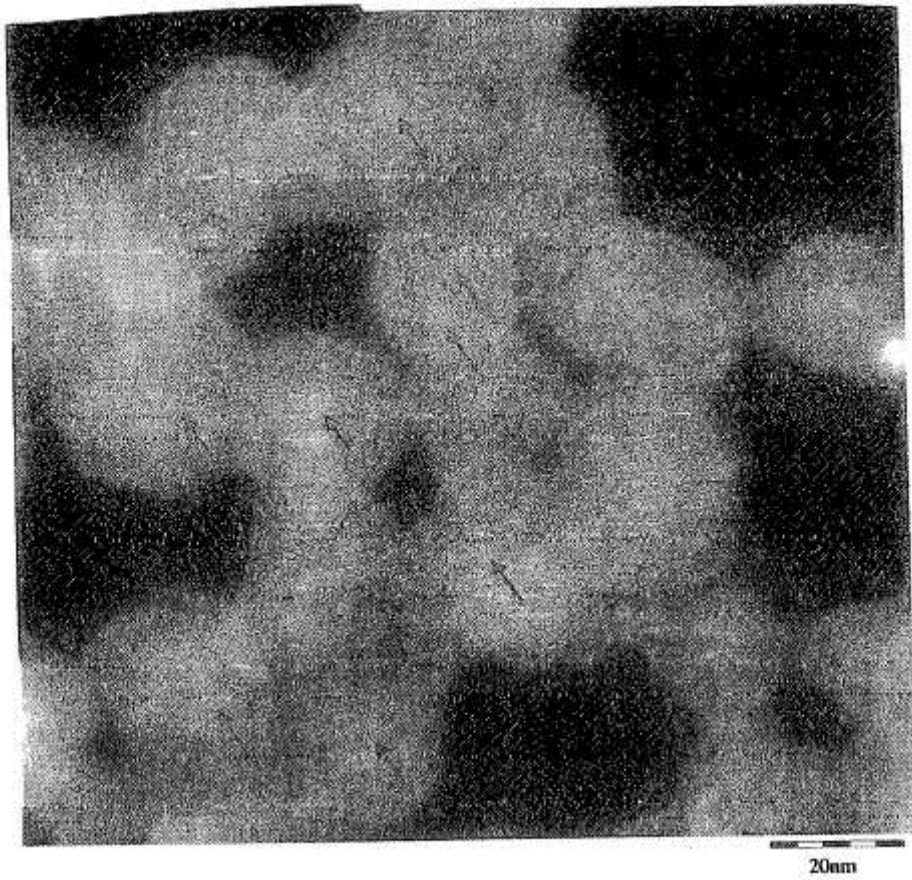


FIG. 1

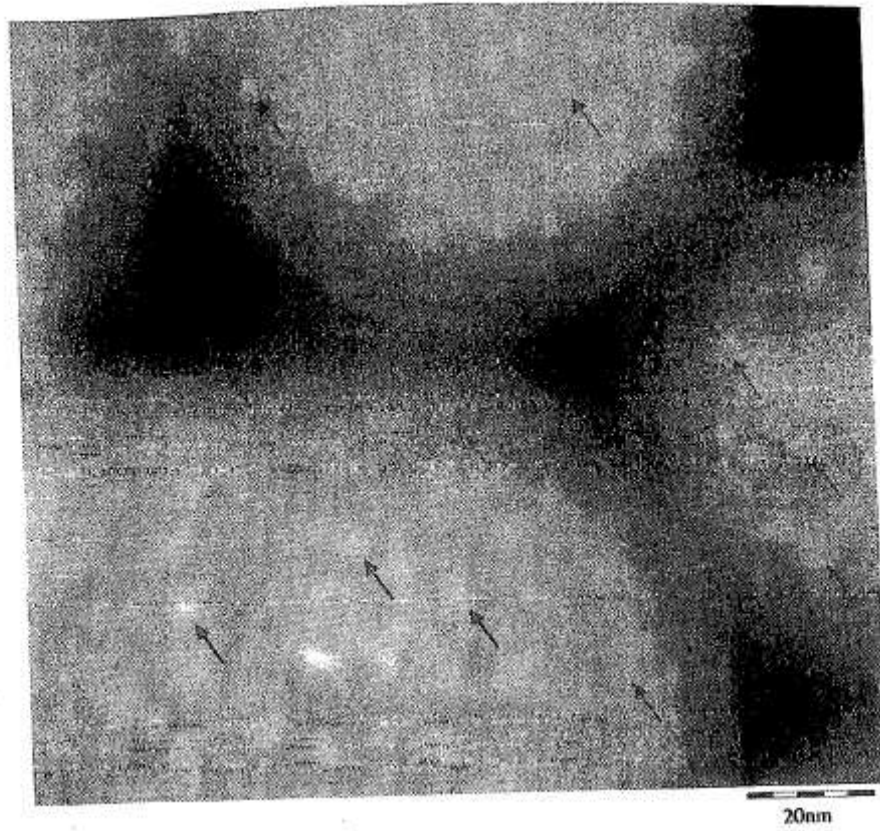


FIG. 2

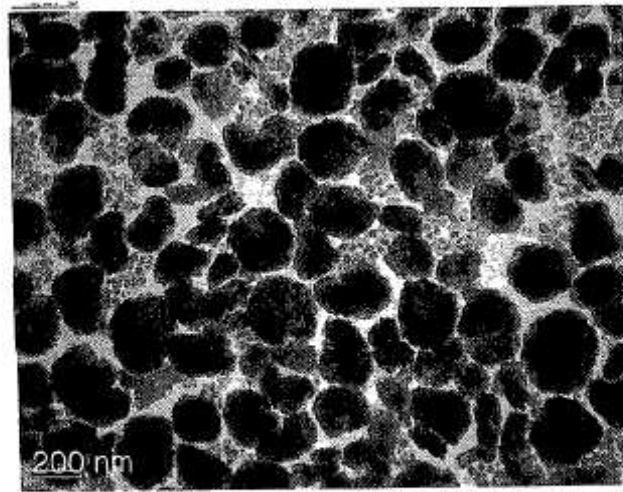


FIG. 3