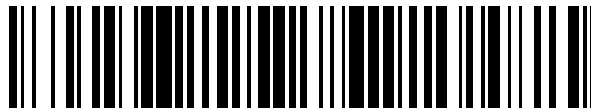


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 118**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2014 E 14153410 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2902103**

54 Título: **Proceso para preparar partículas de Janus con cubiertas poliméricas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.03.2020**

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG  
DRESDEN E.V. (100.0%)  
Hohe Strasse 6  
01069 Dresden, DE**

72 Inventor/es:

**SYNYTSKA, ALLA y  
KIRILLOVA, ALINA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 748 118 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

Proceso para preparar partículas de Janus con cubiertas poliméricas

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de partículas de Janus y al uso de ATRP para la preparación de partículas de Janus.

**Antecedentes de la invención**

10 Las partículas de Janus son un tipo único de partículas coloidales que tienen diferentes propiedades en sus lados opuestos (A. Walther y A.H.E. Müller, *Chem. Rev.*, 2013, publicado en línea, DOI: 10.1021/cr300089t). Debido a su carácter bifásico, las partículas de Janus son capaces de auto-organizarse de forma espontánea en estructuras altamente ordenadas complejas y orientarse en volumen (A. Synytska y L. Ionov, *Partiële & Partiële Systems Characterization*, 2013, DOI: 10.1002/ppsc.201300146.) en interfaces y, de este modo, son particularmente interesantes para la estabilización de emulsiones y mezclas, el diseño de papel electrónico y revestimientos funcionales novedosos.

15 Un grupo particularmente interesante de partículas de Janus comprende las que responden específicamente a un cambio en las condiciones ambientales. Aparentemente, el injertado de dos polímeros con diferentes sensibilidades en los lados opuestos puede diversificar de forma adicional las propiedades de respuesta de las partículas de Janus (S. Berger, A. Synytska, L. Ionov, K. J. Eichhorn y M. Stamm, *Macromolecules*, 2008, **41**, 9669-9676.).

20 En cuanto a la síntesis de partículas de Janus, es preciso abordar dos cuestiones importantes. Una es la capacidad de controlar la geometría de las partículas de Janus, es decir, las áreas relativas de sus dos lados. La otra es la capacidad de producir partículas de Janus en grandes cantidades, lo cual resulta crucial para aplicaciones tecnológicas. Hasta la fecha, se han desarrollado diversas formas para sintetizar partículas de Janus; no obstante, ninguna de ellas ofrece una muy buena solución a ambos problemas.

25 Existen multitud de métodos para el diseño de partículas de Janus que usan modificación de emplazamiento selectivo (J. Hu, S. Zhou, Y. Sun, X. Fang y L. Wu, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 4356-4378.), separación de fase en copolímeros de bloques y mezclas poliméricas, desarrollo cristalino de emplazamiento selectivo, polimerización de la interfaz (F. Liang, K. Shen, X. Qu, C. Zhang, Q. Wang, J. Li, J. Liu y Z. Yang, *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**, 2379-2382.) procesos de chorro de micro fluido.

30 Con estas alternativas, se pueden sintetizar partículas con forma diferentes tales como esferas, varillas y discos. Las partículas de tipo plaqueta o disco resultan particularmente interesantes. Por ejemplo, la energía de desligado de las partículas de tipo disco con respecto a la interfaz entre los líquidos no miscibles es mucho mayor que la de las varillas o esferas. Por tanto, cabe esperar que los discos (plaquetas) sean la forma más eficaz para la estabilización de espumas, emulsiones y mezclas poliméricas.

35 Caolinita, que es una arcilla formada por medio de partículas de aluminosilicato con forma aplanada de tipo disco, es extremadamente abundante en la naturaleza. El diámetro de las partículas de caolinita es de aproximadamente 1-20  $\mu\text{m}$  y la altura es de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Existen únicamente pocos informes sobre la preparación y aplicación de las partículas de Janus basadas en caolinita.

40 La fabricación de nanoláminas de Janus con sílice inorgánica y su rendimiento de Janus como tensioactivo sólido se ha descrito con carácter previo (F. Liang, K. Shen, X. Qu, C. Zhang, Q. Wang, J. Li, J. Liu y Z. Yang, *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**, 2379-2382.). Recientemente, se ha descrito una forma novedosa para la síntesis de partículas de Janus híbridas de tipo disco usando modificación de emplazamiento selectivo de caolinitas de silicato en forma de capas en sus dos planos basales opuestos, la superficie tetraédrica (TS) y octaédrica (OS), que protegieron con distintos grupos funcionales (S. Weiss, D. Hirsemann, B. Biersack, M. Ziadeh, A. H. E. Müllerand J. Breu, *Polymer*, 2013, **54**, 1388-1396.). La superficie tetraédrica se modificó selectivamente por medio del intercambio catiónico simple con policaciones de poli(2-(dimetilamino) etil metacrilato) ligados a un bloque de poliestireno, mientras que las cadenas de poli(metacrilato de metilo) PMMA de la superficie octaédrica quedaban fijadas covalentemente por medio de grupos catecol estadísticamente distribuidos. Para ello, se aplicó el enfoque de injertado.

50 No obstante, el enfoque anteriormente descrito tiene los problemas de que es preciso modificar las dos superficies diferentes, una después de la otra, y de que las modificaciones se realizan en dos sistemas de disolvente diferentes. Además, no es posible obtener una elevada densidad de injertado deseable de los polímeros sobre las superficies de caolinita mediante el uso del enfoque de Weiss y col.

Se han divulgado partículas de Janus de bi-componente con respuesta y estímulos que comprenden polímeros con forma de peine (S. Berger y col., *Macromolecules*, 2008, **41**, 9669-9676). El documento WO 2013/050773 A1 divulga partículas de Janus para evitar o reducir el desarrollo de cristales.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un proceso directo, simple y mejorado para la preparación de partículas de Janus que permita la producción de las mismas con cubiertas poliméricas de elevada densidad de injertado y en grandes cantidades.

5 Además, otro aspecto consiste en proporcionar partículas de Janus con cubiertas poliméricas de elevadas densidades de injertado, aunque no de acuerdo con la invención.

### Sumario de la invención

Estos objetivos se solucionan por medio de los aspectos de la presente invención como se ha especificado con anterioridad.

10 De acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de partículas de Janus, que comprende las etapas de tratar una partícula nuclear con un agente de aminación para introducir grupos amino sobre la superficie de la partícula nuclear, inmovilizar un haluro de alquilo sobre la superficie de la partícula nuclear, proporcionar una disolución A que comprende un disolvente S1 y un monómero M1 que es soluble en dicho disolvente S1, y una solución B que comprende un disolvente S2 y un monómero M2 que es soluble en dicho disolvente S2, en el que S1 y S2 no son miscibles entre sí para formar una disolución homogénea, preparar  
15 una emulsión de dicha disolución A y dicha disolución B con la partícula nuclear tratada obtenida a partir de la etapa de inmovilización de un haluro de alquilo sobre la superficie de la partícula nuclear, iniciar la polimerización del monómero M1 en la superficie de la partícula nuclear que mira al disolvente S1 y al monómero M2 en la superficie de la partícula nuclear que mira al disolvente S2, en la que la polimerización de los monómeros tiene lugar por medio de Polimerización de Radicales por Transferencia Atómica (ATRP) y separación de las partículas de Janus.

20 En una realización preferida del primer aspecto de la invención, la partícula nuclear tratada que se añade a la emulsión de la disolución A y la disolución B se localiza en la interfaz de la disolución A y la disolución B, antes de llevar a cabo el inicio de la polimerización.

En otra realización, el material nuclear tiene forma de plaqueta o tipo disco.

25 En otra realización preferida, el material nuclear es un material inorgánico, más preferentemente el material nuclear es caolinita.

En otra realización preferida, el valor de la energía superficial de la partícula nuclear tratada obtenida por medio de la etapa de inmovilización de un haluro de alquilo sobre la superficie de la partícula nuclear está entre los valores de energía superficial del disolvente S1 y S2.

En otra realización preferida, el agente de aminación es (3-aminopropil)trimetoxisilano.

30 En otra realización preferida, el haluro de alquilo es bromuro de  $\alpha$ -bromoisobutirilo.

En otra realización preferida, S1 y S2 son diferentes en su grado de naturaleza hidrófila.

En otra realización preferida, S1 es más hidrófilo que S2.

En otra realización preferida, S1 es un disolvente acuoso, en particular S1 es agua.

En otra realización preferida, S2 es un disolvente orgánico, en particular S2 es anisol.

35 En otra realización preferida, la naturaleza hidrófila de la partícula nuclear tratada obtenida a partir de la inmovilización de un haluro de alquilo sobre la superficie de la partícula nuclear está entre el grupo de naturaleza hidrófila de S1 y el grado de naturaleza hidrófila de S2.

En otra realización preferida, la emulsión obtenida en la etapa de preparación de una emulsión de la disolución A y la disolución B es una emulsión de aceite en agua.

40 En otra realización preferida, el inicio de la polimerización del monómero M1 y el inicio de la polimerización del monómero M2 tiene lugar en la misma emulsión.

Se divulga, pero no se reivindica, un primer aspecto en el que se proporciona una partícula de Janus que se puede obtener por medio del proceso de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

45 Se divulga, pero no se reivindica, un segundo aspecto en el que se proporciona una partícula de Janus con cubierta polimérica, en el que se recubre una superficie de la partícula con un polímero diferente con respecto al de la otra superficie.

En la partícula de Janus de acuerdo con el segundo o tercer aspectos, los polímeros injertados sobre al menos una superficie forman estructuras poliméricas con forma de peine, en particular los polímeros injertados sobre ambas superficies de las estructuras poliméricas con forma de peine.

En la partícula de Janus de acuerdo con el segundo o tercer aspectos, el promedio de densidades de injertado de los polímeros sobre las dos superficies de la partícula nuclear es mayor que 0,05 cadenas/nm<sup>2</sup>, en particular mayor que 0,1 cadenas/nm<sup>2</sup>.

5 En la partícula de Janus de acuerdo con el segundo o tercer aspectos, la densidad de injertado de los polímeros sobre cada una de las superficies de la partícula nuclear es mayor que 0,05 cadenas/nm<sup>2</sup>, en particular mayor que 0,1 cadenas/nm<sup>2</sup>.

Se divulga, pero no se reivindica, un cuarto aspecto en el que se proporciona el uso de la partícula de Janus de acuerdo con el segundo o tercer aspectos, para revestimientos con propiedades anti-congelación.

10 No obstante, también se proporciona el uso de la partícula de Janus de acuerdo con el segundo o tercer aspectos, para revestimientos con propiedades auto-cicatrizantes, anti-manchas, anti-incrustaciones, anti-empañado y anti-congelación.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona el uso de Polimerización de Radicales por Transferencia Atómica (ATRP) para la preparación de partículas de Janus.

15 La invención también define que la Polimerización de Radicales por Transferencia Atómica (ATRP) de diferentes monómeros tiene lugar en la misma emulsión en superficies diferentes de la partícula.

Se divulga, pero no se reivindica, un sexto aspecto en el que se proporciona el uso de una emulsión de aceite/agua para el recubrimiento simultáneo de dos superficies de la partícula con polímeros diferentes.

En una realización preferida del sexto aspecto, la emulsión de aceite/agua es una emulsión de aceite en agua.

20 En el sexto aspecto el valor de la energía superficial de la partícula está entre los valores de energía superficial de las diferentes fases de la emulsión.

En el sexto aspecto, preferentemente el grado de naturaleza hidrófila de la partícula está entre el grado de naturaleza hidrófoba de las diferentes fases de la emulsión.

### Descripción de las Figuras

25 La Figura 1 muestra un esquema de la síntesis a gran escala de partículas de Janus basadas en caolinita con cubiertas poliméricas densas: (A) partículas de caolinita nativas tras separación (método de Atterberg) y lavado; (B) partículas de caolinita modificadas con APS; (C) partículas de caolinita modificadas con un iniciador de Br de ATRP; (D) gotas de emulsión estabilizadas con caolinita-Br premodificada e imágenes de SEM representativas de coloidosomas céreos preparados a partir de la misma; (E) partículas de Janus peludas con cubiertas poliméricas densas.

30 La Figura 2 muestra las curvas TGA polímeros puros (A), partículas de Janus de monocomponente PDMAEMA/Br (muestra K-7) y PLMA/Br/Br (muestra K-5).

La Figura 3 muestra un gráfico de las curvas de potencial Zeta (A) y TGA (B) de diferentes partículas de Janus.

35 La Figura 4 muestra los resultados de la investigación al microscopio electrónico de partículas de Janus de caolinita: (A) microscopia electrónica de barrido y (B) imagen crio-TEM de PDMAEMA<sup>Quat</sup>/PLMA-JPs; (C, D) imágenes de TEM y EELS de partículas de Janus PNIPAM/PLMA; (C, D) imágenes TEM y EELS de partículas de Janus PNIPAM/PLMA, las señales de carbono y oxígeno aparecen más oscuras y más claras en escala de grises, respectivamente; (E) imagen TEM de corte de partícula de caolinita de Janus; (F) perfil de intensidad a lo largo de la flecha en (E).

40 La Figura 5 muestra la adsorción de emplazamiento selectivo de nanopartículas recubiertas de poli(ácido acrílico) en las (a, b) partículas de Janus y nanopartículas de oro en (c) las partículas de Janus PDMAEMA-PLMA y (d) partículas de Janus PNIPAM-PLMA.

La Figura 6 muestra las mediciones de fuerza atómica y tomografía de partículas de Janus PDMAEMA-PLMA. (a, b) curvas de distancia de fuerza obtenidas en superficies de PLMA y PDMAEMA, respectivamente; (c) imágenes de topografía de partículas de Janus (d) superficies de fuerza-distancia de partículas de Janus seleccionadas.

45 La Figura 7 muestra la estabilización de la emulsión de agua-aceite por medio de caolinitas nativas, partículas de Janus PNIPAM-PLMA y PDMAEMA-PLMA.

La Figura 8 muestra imágenes de SEM y TEM de partículas de Janus PMMA-PS al 5 % en peso en una mezcla de PMMA-PS.

### Descripción detallada de la invención

Sorprendentemente, se ha descubierto que la síntesis a gran escala de partículas de Janus basadas en caolinita es

posible mediante el empleo simultáneo de inmovilización "de injerto de" polímeros hidrófilos e hidrófobos usando ATRP inducido en superficie. Esto permite la producción de partículas de Janus híbridas con cubiertas poliméricas densas peludas en grandes cantidades. La composición química, funcionalidad y densidad de la cubierta polimérica, así como también la relación entre ambos polímeros en los lados opuestos de la partícula se puede controlar de forma precisa durante la síntesis. Las partículas de Janus sintetizadas con geometría de plaqueta se aplicaron satisfactoriamente para la estabilización de emulsiones, mezcla polimérica, así como también para la preparación de revestimientos funcionales con propiedades anti-congelación y anti-incrustaciones.

Un proceso a modo de ejemplo de acuerdo con la presente invención se ilustra en la Figura 1. En primer lugar, las partículas de caolinita (Figura 1A) se modifican químicamente con el fin de proporcionar a las mismas una funcionalidad apropiada para el inicio de la polimerización con transferencia atómica. A tal fin, se tratan las partículas con (3-aminopropil)triétoxisilano (Figura 1B) para proporcionar grupos amino libres. En la siguiente etapa, se inmovilizan los grupos bromuro sobre los grupos amino libre por medio de tratamiento de las partículas con bromuro de  $\alpha$ -bromoisobutirilo (Figura 1C).

A continuación, se preparó una emulsión que consistía en una disolución de monómero hidrófilo y una disolución de un monómero hidrófobo a la cual se añadieron partículas de caolinita modificadas con iniciador (Figura 1D). Las dos disoluciones deberían tener una diferencia de energía superficial, no siendo miscibles una con la otra y deberían, de este modo, formar una interfaz líquido-líquido. Además, la partícula de caolinita premodificada debería tener un valor de energía superficial entre las dos disoluciones y, por tanto, estar localizada en la interfaz entre las dos disoluciones. Debido a la forma aplanada, las partículas modificadas con iniciador y basadas en caolinita de adsorben intensamente en la interfaz líquido-líquido. La partícula puede girar fácilmente alrededor del eje que se extiende a través de sus lados aplanados, al tiempo que el volteo de la partícula apenas resulta posible, debido a que se requiere un exceso de energía considerable.

En la siguiente etapa, posteriormente se polimerizan los monómeros hidrófilos e hidrófobos y se inmovilizan en los lados opuestos de las partículas de Janus, cuando comienza la polimerización en las fases tanto acuosa como no acuosa. En esta etapa, se pueden escoger los monómeros hidrófilos para el uso deseado de las partículas de Janus. Una ventaja significativa del proceso de la presente invención es que es posible seleccionar sustancialmente cualquier monómero que se pueda polimerizar por medio de ATRP. No obstante, los monómeros objeto de polimerización e inmovilización sobre los lados opuestos se deberían escoger de manera que tuvieran una solubilidad diferente en las respectivas fases que forman la interfaz líquido-líquido.

Finalmente, se obtienen las plaquetas de Janus híbridas con cubiertas poliméricas densas (Figura 1E).

Las partículas de Janus son partículas coloidales anfífilas que, generalmente, se conocen y describen en la bibliografía. Con frecuencia, dichas partículas se denominan partículas de "Janus" y pueden variar en cuanto a forma, por ejemplo, de esfera a forma oval (elipsoide), "muñeco de nieve" y pesa (forma de cacahuete).

Dentro de la presente invención, la expresión "partículas de Janus" significa una partícula nuclear inorgánica con una cubierta polimérica en la que la composición polimérica de la cubierta polimérica es diferente entre los dos lados diferentes de la partícula nuclear. De acuerdo con una realización preferida, la partícula producida por medio de la presente invención tiene una composición polimérica diferente en los lados opuestos de la partícula.

Preferentemente, las partículas de Janus son partículas de Janus híbridas.

Las partículas nucleares para uso en la presente invención generalmente tienen una altura que es menor que la escala longitudinal de los cristales. Las longitudes típicas de las partículas nucleares son de aproximadamente 1 a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 2 a aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . Las alturas típicas son de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . La relación de longitud de una forma con respecto a su altura se denomina generalmente relación de aspecto. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la relación de aspecto de las partículas nucleares varía de 1 a 25, preferentemente de 2 a 15, más preferentemente de 5 a 10. Si se usan partículas nucleares que tienen esta relación de aspecto, se absorben intensamente en la interfaz líquido-líquido y el volteo de la partícula sobre la interfaz apenas resulta posible. Por consiguiente, cada lado está únicamente decorado con monómeros polimerizados solubles en la fase a la que este lado se encuentra expuesta. Las partículas nucleares preferidas tienen una forma de plaqueta o tipo disco. Normalmente, las partículas que tienen dicha forma tienen una relación de aspecto elevada.

Preferentemente, las partículas nucleares usadas consisten en un material inorgánico, más preferentemente el material de las partículas nucleares es caolinita. Caolinita es una arcilla formada por partículas de aluminosilicato con forma aplanada de tipo disco, es extremadamente abundante en la naturaleza. El tamaño de partícula de caolinita para uso en la presente invención está preferentemente entre 50 nm y 5  $\mu\text{m}$ , más preferentemente entre 100 nm y 2  $\mu\text{m}$ . Las caolinitas de silicato en forma de capas tienen dos planos basales opuestos, la superficie tetraédrica (TS) y la octaédrica (OS). Las partículas nucleares preferidas consisten principalmente en caolinita, ya que este material se encuentra fácilmente disponible a bajo precio y tiene relaciones de aspecto que son ventajosas para uso en la presente invención.

- Preferentemente, las partículas nucleares de tamaño deseado se separan en primer lugar por medio de sedimentación en agua durante 2 días. Se puede llevar a cabo la separación mediante el uso de separación por tamaño de grano de acuerdo con el método de Atterberg. Se usa el método convencional de Atterberg para la separación de las fracciones de tamaño de grano de acuerdo con su velocidad de sedimentación. Una vez vertida la muestra en el interior del cilindro de sedimentación, se añadió agua desionizada hasta la altura de sedimentación deseada. Se agitó el cilindro cerrado hasta que la suspensión fue homogénea. Cuando se alcanza el tiempo de sedimentación necesario para un diámetro equivalente concreto (por ejemplo, 2  $\mu\text{m}$ ) (calculado de acuerdo con la ley de Stokes), se decanta la suspensión de sobrenadante (por ejemplo, únicamente el material < 2  $\mu\text{m}$ ) y se seca.
- De acuerdo con otra realización preferida, las partículas nucleares de un tamaño definido se purifican de forma posterior. Esto se puede llevar a cabo por medio del método de EDTA para retirar los carbonatos de calcio y magnesio. A tal fin, se agitan las partículas de caolinita en una disolución de EDTA, se lavan con agua y se secan. Preferentemente, la eliminación de hierro de las partículas se lleva a cabo por medio del método de ditionita-citrato-bicarbonato (DCB). A tal fin, se agitan las partículas de caolinita en una disolución de citrato-bicarbonato y posteriormente se calientan en un baño de agua, después de lo cual se añadió ditionita y se incubó la disolución de forma adicional. Las partículas tratadas de este modo se recogen por medio de centrifugación, se lavan con una disolución de citrato-bicarbonato en agua y posteriormente se secan.
- Como primera etapa del proceso de acuerdo con la presente invención, se modifican las partículas de caolinita de uso inmediato con un agente de aminación para introducir grupos amino en la superficie de la partícula nuclear. Como agentes de aminación, se puede usar cualquier agente de aminación de forma apropiada en el proceso de la invención. Los ejemplos preferidos incluyen agente de aminación que comprenden polilisina o aminoalquilsilanos, tales como gamma-aminopropilsilano (GAPS) (por ejemplo,  $\gamma$ -aminopropil trimetoxisilano, N-(beta-aminoetil)- $\gamma$ -aminopropil trimetoxisilano, N-(beta-aminoetil)- $\gamma$ -aminopropil trietoxisilano o N'-(beta-aminoetil)- $\gamma$ -aminopropil metosilano). Un agente de aminación particularmente preferido es (3-aminopropil)trietoxisilano (APS). La etapa de aminación se puede llevar a cabo por medio de mezcla de las partículas en una disolución de APS al 7,5 % en etanol. A continuación, se purifican las partículas por medio de un proceso de centrifugación/redispersión en etanol y se secan.
- Como siguiente etapa del proceso de acuerdo con la presente invención, se inmovilizan los grupos de iniciador ATRP sobre la superficie de la partícula. A tal fin, se usan haluros de alquilo en la presente invención. Preferentemente, se usan bromuros de alquilo en esta etapa. Más preferentemente, se usa bromuro de  $\alpha$ -bromoisobutirilo como haluro de alquilo. Preferentemente, se inmoviliza un  $\alpha$ -bromoisobutirilo sobre la partícula a partir de su disolución en presencia de trietilamina a temperatura ambiente bajo agitación constante durante 2 horas. A continuación, se purifican las partículas de caolinita por medio de centrifugación/dispersión en diclorometano, agua y etanol y se secan. Como resultado de esta etapa, se obtienen partículas nucleares premodificadas que tienen grupos iniciadores ATRP sobre su superficie.
- Como parte del proceso de la presente invención, se proporciona una disolución A que comprende un disolvente S1 y un monómero M1 que es soluble en dicho disolvente S1, y se proporciona una disolución B que comprende un disolvente S2 y un monómero M2 que es soluble en dicho disolvente S2, en el que S1 y S2 no son miscibles uno con el otro, para formar una disolución homogénea.
- De acuerdo con una realización preferida, S1 y S2 tienen un grado diferente de naturaleza hidrófoba. De acuerdo con otra realización preferida, S1 es más hidrófilo que S2.
- El término "hidrófobo", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a la capacidad de un compuesto químico o resto para disolverse/dispersarse en o interactuar con grasas, aceites, lípidos y disolventes no polares o disolventes de polaridad moderada, tal como hexano o tolueno.
- El término "hidrófilo", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a la capacidad de un compuesto químico o resto para disolverse/dispersarse en o interactuar con agua y otras sustancias polares.
- La expresión "más hidrófilo", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a un mayor carácter hidrófilo de un compuesto químico o mezcla de compuestos, en comparación con otro compuesto químico o mezcla de compuestos. En particular, un compuesto químico que es más hidrófilo que un segundo compuesto químico tiene una solubilidad más elevada en agua (expresada en g/100 g a temperatura ambiente) que el segundo compuesto químico.
- Con el fin de determinar la solubilidad de un compuesto químico en agua de acuerdo con la presente invención, se puede emplear cualquier método conocido en la técnica. Se lleva a cabo un ejemplo de dicho método como se muestra a continuación: se coloca una cantidad conocida de agua - por ejemplo, 100 g - en un recipiente. Posteriormente, se añade la sustancia cuya solubilidad se pretende determinar, incluso tras agitación prolongada e intensa (es decir, con una barra de agitación de 15 mm a 120 rpm durante 15 minutos a 20 °C), hasta que parte de esa sustancia no se disuelva en el agua.
- Dicha disolución está saturada con el soluto una vez que contenga tanto soluto disuelto como resulte posible a esa temperatura. En esta disolución saturada, la cantidad de soluto disuelto corresponde a la solubilidad de la sustancia disuelta a la temperatura especificada en ese disolvente. En el contexto de solubilidad de disolventes líquidos en agua, la cantidad de sustancia que supera la solubilidad forma una fase separada con respecto a la disolución acuosa

saturada con el tiempo. Los ejemplos de solubilidad de diversos disolventes en agua (expresada en g/100 g) se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1. Solubilidad de diversos disolventes en agua

<b>Disolvente</b>	<b>Solubilidad en agua (g/100 g)</b>
Heptano	0,0003
Hexano	0,001
Pentano	0,004
Ciclohexano	0,01
Xileno	0,018
Tolueno	0,052
Tetracloruro de carbono	0,08
Tricloretileno	0,11
Benceno	0,18
Éter diisopropílico	0,2
n-Butanol	0,43
1,2-Dicloroetano	0,81
Cloroformo	0,815
Diclorometano	1,6
Éter metil-terc-butílico	4,8
Éter dietílico	6,89
Acetato de butilo	7,81
Acetato de etilo	8,7
2-Butanona	24
Isopropanol	soluble
Tetrahidrofurano	soluble
n-Propanol	soluble
Dioxano	soluble
Acetona	soluble
Metanol	soluble
Etanol	soluble

Acetonitrilo	soluble
Ácido acético	soluble
Dimetilformamida	soluble
Sulfóxido de dimetilo	soluble
Agua	soluble

En una realización preferida, el disolvente o mezcla de disolventes S1 es agua o una disolución acuosa, o un líquido iónico, en particular S1 es agua.

5 En otra realización preferida, el disolvente o mezcla de disolventes S2 comprende un disolvente orgánico, tal como trimetilpentano, etanol, tetrahidrofurano (THF), pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, anisol u otros disolventes orgánicos conocidos en la técnica, en particular anisol.

10 El disolvente o mezcla de disolventes S1 es inmisible con el disolvente o mezcla de disolventes S2 para formar la disolución homogénea. Por disolvente o mezcla de disolventes S1 que es inmisible con un disolvente o mezcla de disolventes S2 para formar una disolución homogénea, se entiende que la mezcla de los dos no es homogénea tras la mezcla y sedimenta en fases líquidas separadas o capas de diferente composición con el tiempo.

De acuerdo con una realización, el grado de naturaleza hidrófila de las sustancias usadas en la presente invención también se puede expresar como el valor de energía superficial de la respectiva sustancia.

15 La energía superficial de un líquido se puede determinar por medio de cualquiera de los métodos conocidos en la técnica (véase por ejemplo David B. Thiessen y col. "Surface Tensión Measurement." Copyright 2000 CRC Press LLC; accesible en <http://dsp-book.narod.ru/MISH/CH31.PDF>). Preferentemente, la energía superficial de un líquido tal y como se usa en la presente invención se determina mediante el uso de tensiometría o el método de gotas colgantes.

20 Las energías superficiales de sólidos no se pueden determinar de forma directa. Es un estado actual de la técnica la determinación de la energía superficial de un sólido mediante el cálculo a partir de los datos de ángulo de contacto. Las instrucciones a modo de ejemplo para la determinación de la energía superficial de un sólido se pueden encontrar, entre otros, en "Handbook of Thin Films: Deposition and Processing" de Hari Singh Nalwa, 2002, Academic Press, San Diego, EE.UU.

25 Por consiguiente, S1 y S2 preferentemente tienen valores diferentes de energía superficial, más preferentemente S1 tiene una energía superficial mayor que S2. En una realización preferida de la presente invención, la energía superficial de S1 es de aproximadamente 10 mJ/m<sup>2</sup> mayor que la energía superficial de S2, más preferentemente la energía superficial de S1 es de aproximadamente 20 mJ/m<sup>2</sup> mayor que la energía superficial de S2, incluso más preferentemente la energía superficial de S1 es de aproximadamente 30 mJ/m<sup>2</sup> mayor que la energía superficial de S2.

30 Los más importante es que S1 y S2 no sean miscibles uno con el otro y formen una interfaz líquido-líquido transparente entre ellos. Además, la partícula nuclear tratada debería ser tal que se localice en la interfaz de la disolución A y la disolución B. A tal fin, es preferible que el valor de energía superficial de la partícula nuclear tratada obtenida en la etapa de inmovilización de un haluro de alquilo sobre la superficie de la partícula nuclear esté entre los valores de energía superficial del disolvente S1 y el disolvente S2. Si se cumple este requisito, la partícula nuclear tratada experimentará activación energética para ubicarse en la interfaz entre S1 y S2.

35 De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, S1 puede tener una energía superficial de aproximadamente 70 mJ/m<sup>2</sup>, S2 de aproximadamente 30 mJ/m<sup>2</sup> (determinada por medio de medición directa) y la partícula nuclear tratada de aproximadamente 40 mJ/m<sup>2</sup> (calculada a partir de los datos de ángulo de contacto).

40 Dentro del significado de la presente invención, "soluble" significa que más de 0,1 g de sustancia es soluble en 100 ml del respectivo disolvente, para formar una disolución homogénea, preferentemente más de 0,5 g es soluble, más preferentemente más de 1 g es soluble. Dentro del significado de la presente invención, "insoluble" significa que menos de 0,1 g de sustancia es soluble en 100 ml del respectivo disolvente, para formar una disolución homogénea, preferentemente menos de 0,05 g es soluble, más preferentemente menos de 0,01 g es soluble.

45 Como monómero M1, se puede usar cualquier monómero que sea soluble en el disolvente S1. De acuerdo con una realización, el monómero M1 es soluble en el disolvente S1 e insoluble en el disolvente S2. Los ejemplos del monómero M1 que se pueden usar en la presente invención son metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA) o N-isopropilacrilamida (NIPAM). No obstante, también se pueden usar otros monómeros solubles en agua o monómeros solubles en el respectivo disolvente S1.



Como monómero M2, se puede usar cualquier monómero que sea soluble en el disolvente S2. De acuerdo con una realización, el monómero M2 es soluble en el disolvente S2 e insoluble en el disolvente S1. Los ejemplos del monómero M1 que se pueden usar en la presente invención son metacrilato de laurilo. No obstante, también se pueden usar también otros monómeros insolubles en agua o monómeros solubles en el respectivo disolvente S2.

- 5 En la siguiente etapa del proceso de acuerdo con la presente invención, se prepara una emulsión de disolución A y disolución B con la partícula nuclear tratada que tiene haluros de alquilo inmovilizados sobre la superficie de la partícula. De acuerdo con una realización de la presente invención, se emulsionan las disolución A y la disolución B antes de añadir la partícula nuclear tratada a la emulsión obtenida. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la partícula nuclear tratada se introduce en la disolución A antes del emulsionado con la disolución B, alternativamente la partícula nuclear tratada se introduce en la disolución B antes del emulsionado con la disolución A.

De acuerdo con una realización, la emulsión obtenida a partir del emulsionado de la disolución A y la disolución B es una emulsión de aceite en agua. La expresión "emulsión de aceite en agua", tal y como se usa en la presente memoria, significa una emulsión en la que la fase más hidrófoba es el líquido dispersado y la fase más hidrófila es la fase continua. De acuerdo con una realización, la fase dispersada forma pequeñas gotas dentro de la fase continua. De acuerdo con otra realización, la fase más hidrófila es una disolución acuosa y la fase más hidrófoba es un disolvente orgánico, en una realización preferida la disolución acuosa es agua, en otra realización preferida el disolvente orgánico es anisol.

Las disoluciones se pueden mezclar por medio de un mezclador de husillo, un mezclador de alta cizalladura, un dispersador u otro equipo de mezcla apropiado para la etapa de mezcla. Un ejemplo de la etapa de mezcla es la mezcla en un mezclador Ultra-Turax (IKA Laboratory Equipment, Staufen, Alemania) a 13500 rpm durante 2 minutos.

El proceso de la presente invención además comprende una etapa de iniciar la polimerización de un monómero M1 en la superficie de la partícula nuclear que mira al disolvente S1 y de un monómero M2 en la superficie de la partícula nuclear que mira al disolvente S2.

- 25 La polimerización de los monómeros sobre las superficies separadas de la partícula nuclear que mira a los respectivos disolventes se inicia preferentemente de forma concomitante. De acuerdo con una realización del proceso de la presente invención, la etapa de inicio de la polimerización del monómero M1 y el inicio de la polimerización del monómero M2 tienen lugar en la misma emulsión.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la polimerización del monómero tiene lugar por medio de polimerización de radicales libres, en particular la polimerización tiene lugar por medio de Polimerización de Radicales por Transferencia Atómica (ATRP). ATRP es una técnica que se conoce comúnmente en la técnica y sus detalles resultan fácilmente evidentes para la persona experta. Se puede obtener información adicional, entre otros, en "Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP", Krzysztof Matyjaszewski, 2009, Oxford Univ Pr, ISBN: 978-0841269958.

- 35 Como iniciador del lado de la partícula nuclear que mira al disolvente S1, se puede usar cualquier iniciador que sea capaz de iniciar la reacción de polimerización y sea soluble en el disolvente S1, preferentemente se usa ácido  $\alpha$ -bromoisobutírico como iniciador en volumen.

Como iniciador del lado de la partícula nuclear que mira al disolvente S2, se puede usar cualquier iniciador que sea capaz de iniciar la reacción de polimerización y sea soluble en el disolvente S2, preferentemente se usa ácido  $\alpha$ -bromoisobutirato de etilo como iniciador en volumen.

De acuerdo con una realización, la mezcla que contiene el disolvente S1, el monómero M1, el iniciador y opcionalmente un catalizador y un agente reductor y la mezcla que contiene el disolvente S2, el monómero M2, el iniciador y opcionalmente un catalizador y un agente reductor se preparan por separado y se mezclan con la partícula nuclear tratada para iniciar la polimerización de los monómeros sobre las respectivas superficies de la partícula nuclear tratada.

- 45 Tras el inicio de la polimerización, ésta se lleva a cabo preferentemente durante 1 a 3 horas, preferentemente mientras se agita a una velocidad de 1100 a 1400 rpm.

De acuerdo con otra realización, la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 60 a 80 °C.

El proceso de la presente invención además comprende una etapa de separación de las partículas de Janus. Preferentemente, la separación se lleva a cabo tras concluir la reacción de polimerización. De acuerdo con una realización, la reacción de polimerización ha concluido cuando más de un 90 % del monómero ha experimentado polimerización.

De acuerdo con otra realización, las partículas de Janus se recogen por medio de centrifugación y se pueden lavar en diferentes disolventes (DMF, tolueno, etanol, agua). Se puede usar cualquier método de separación apropiado para separar las partículas de Janus de la presente invención a partir de polimerización en disolución/polimerización en emulsión.

La presente invención proporciona un proceso para preparar un compuesto de la presente invención. La presente invención proporciona además partículas de Janus con una cubierta polimérica en las que una superficie de la partícula está cubierta con un polímero diferente con respecto a la otra superficie.

5 De acuerdo con una realización, los polímeros injertados sobre al menos una superficie de la partícula forman estructuras de polímero con forma de peine, en particular los polímeros injertados sobre ambas superficies forman estructuras poliméricas con forma de peine. Las cadenas poliméricas son capaces de formar las denominadas estructuras con forma de peine si se injertan en una superficie con elevada densidad de injertado, es decir, si la distancia entre las cadenas poliméricas injertadas (puntos de injerto) es menor que el radio de giro ( $R_g$ ) de las colas poliméricas injertadas en condiciones 0 ( $R_{g0} \sim 5$  nm; Iyer, K. S. y col., *Macromolecules* **2003**, *36*, 6519-6526 y Ionov, L. y col., *Langmuir* **2005**, *21*, 8711-8716). De acuerdo con una realización, se considera que los polímeros injertados forman estructuras de peine si tienen una densidad de injertado de 0,1 cadenas/nm<sup>2</sup> o más.

De acuerdo con una realización, el promedio de densidades de injertado de los polímeros sobre las dos superficies de la partícula nuclear es mayor que 0,05 cadenas/nm<sup>2</sup>, en particular mayor que 0,1 cadenas/nm<sup>2</sup>.

15 De acuerdo con otra realización, la densidad de injertado de los polímeros sobre una de las superficies de la partícula nuclear es mayor que 0,05 cadenas/nm<sup>2</sup>, en particular mayor que 0,1 cadenas/nm<sup>2</sup>. En particular, la densidad de injertado de los polímeros sobre cada una de las superficies de la partícula nuclear es mayor que 0,05 cadenas/nm<sup>2</sup>, en particular mayor que 0,1 cadenas/nm<sup>2</sup>.

La presente invención además proporciona, pero no reivindica, el uso de las partículas de Janus para revestimientos con propiedades auto-cicatrizantes, anti-manchas, anti-incrustaciones, anti-empañado y/o anti-congelación, en particular para revestimientos que tiene propiedades anti-congelación.

La partícula de Janus sintetizada se puede aplicar satisfactoriamente para el diseño de revestimientos con propiedades anti-congelación. Hay dos conceptos principales para el diseño de revestimientos anti-congelación: bien evitar la congelación y la nucleación de hielo mediante el uso de polímeros o materiales hidrófilos o bien la creación de material de repulsión de hielo con reducida adhesión de hielo que usan superficies o materiales hidrófobos y super-hidrófobos. Debido a su carácter hidrófilo (hidrófoba/hidrófila), las partículas de Janus de la invención se pueden usar para el diseño de revestimientos con parches hidrófilos e hidrófobos, haciendo uso de ambos mecanismos anti-congelación anteriormente mencionados.

30 Sorprendentemente, se descubrió que la temperatura a la cual comienza la formación de hielo (punto de congelación) sobre las superficies hidrófilas (tales como polímeros PEGMA o PDMAEMA) y las superficies formadas por partículas de Janus (cubiertas con PEGMA/PDMS y PDMAEMA/PLMA) es sustancialmente menor ( $T_{f,p} = -9,5^\circ\text{C}$ ) que la de las superficies hidrófobas ( $T_{f,p} = -1,0^\circ\text{C}$ ).

Por otra parte, la adhesión de hielo a las superficies hidrófobas (tales como polímeros PDMS o PLMA) y superficies formadas por partículas de Janus (cubiertas con PEGMA/PDMS y PDMAEMA/PLMA) es comparable una a la otra y claramente inferior (aproximadamente 3 veces) a la adhesión de hielo a las superficies hidrófilas (tales como polímeros PEGMA o PDMAEMA).

De este modo, las superficies formadas por partículas de Janus hidrófilas (hidrófobas/hidrófilas) combina bajos puntos de congelación de las superficies poliméricas hidrófilas y baja adhesión de hielo intrínseca a las superficies hidrófobas.

40 La presente invención proporciona además el uso de Polimerización de Radicales por Transferencia Atómica (ATRP) para la preparación de partículas de Janus. La invención también define que ATRP de comonomeros diferentes tiene lugar en la misma emulsión en diferentes superficies de la partícula.

Se proporciona un aspecto, pero no se reivindica, que consiste en el uso de una emulsión de aceite/agua para el recubrimiento simultáneo de dos superficies de una partícula con diferentes polímeros. De acuerdo con el presente aspecto, la emulsión de aceite/agua es una emulsión de aceite en agua. De acuerdo con el presente aspecto, el valor de la energía superficial de la partícula está entre los valores de energía superficial de las diferentes fases de la emulsión. De acuerdo con el presente aspecto, el valor de naturaleza hidrófila de la partícula está entre el valor de naturaleza hidrófila de las diferentes fases de la emulsión.

Se pretende que todas las realizaciones de la presente invención, tal como se ha descrito en la presente memoria, se puedan combinar de cualquier manera, a menos que la persona experta considere que dicha combinación carece de sentido técnico, siempre que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones.

## 50 Ejemplos

Los materiales usados en la sección experimental son los siguientes:

Se usaron etanol absoluto (EtOH, VWR, 99,9 %), 3-aminopropiltrióxido (APS, ABCR, 97 %), bromuro de  $\alpha$ -bromoisobutirilo (Aldrich, 98 %), ácido  $\alpha$ -bromoisobutírico (BiBA, Aldrich, 98 %), diclorometano anhidro (Fluka), trietilamina (Fluka), bromuro de cobre (II) (Aldrich, 99,999 %), 2-etilhexanoato de estaño (II) (Aldrich, 95 %), tris(2-

5 piridilmetilamina (TPMA, Aldrich, 98 %), N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina (PMDTA, Aldrich, 99 %), N,N-dimetilformamida (DMF, Aldrich, 99,8 %),  $\alpha$ -bromoisobutirato de etilo (EBiB, Aldrich, 98 %), tolueno (Aldrich, 99,8 %), cloroformo (Aldrich, 99,8 %), cera de parafina (pf 53-57 °C, Aldrich), anisol (Aldrich, 99 %), ácido L-ascórbico (Aldrich) y N-isopropilacrilamida (Aldrich, 99 %) cloruro de oro (III) (30 % en peso en HCl diluido, Aldrich) y citrato de sodio deshidratado (SAFC) tal y como se recibieron. Se hicieron pasar metacrilato de metilo (Aldrich) y estireno (Aldrich) a través de óxidos de aluminio ácidos, neutros y básicos antes de la polimerización. Se usaron bromuro de cobre (I) (99,999 %, Aldrich), hidruro de tri(n-butil)estaño (97 %, Aldrich) y tetrahidrofurano (99,9 %, Aldrich) tal y como se recibieron.

10 Se filtraron metacrilato de laurilo (LMA, Aldrich), metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (DMAEMA, Aldrich) y metacrilato de oligo(etilen glicol) metil éter (OEGMA, Aldrich) antes de la polimerización a través de óxidos ácidos, neutros y básicos, respectivamente. Se obtuvo agua Millipore a partir de Milli-Q (Millipore). Conductividad: 0,055  $\mu$ S/cm.

Se usaron los siguientes métodos de análisis:

15 *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*. Se adquirieron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico de barrido NEON 40 EsB Crossbeam de Cari Zeiss NTS GmbH, que operaba a 3 kV en modo electrónico secundario (SE). Con el fin de mejorar el contraste electrónico, se revistieron las muestras con platino (3,5 nm) usando un dispositivo de revestimiento de metalizado por bombardeo Leica EM SCD500.

*Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Crio-TEM*. Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y TEM criogénica con un Libra 120 cryo-TEM de Cari Zeiss NTS GmbH equipado con una fuente LaB6. La tensión de aceleración fue de 120 kV y se usó un filtro de energía con ventana de energía de 15 eV.

20 Se preparó una muestra de caolinita JP para crio-TEM como se muestra a continuación. En primer lugar, se sometió a tinción PDMAEMA (cuaternizado) con  $\text{CH}_3\text{I}$  para mejorar el contraste en TEM. Posteriormente, se dispersaron JP en agua (0,5 mg/ml) por medio de ultrasonidos durante 20 minutos y se dejó depositar durante la noche. Antes del análisis, se tomaron 3,5  $\mu$ l de muestra de la parte superior, se sometieron a transferencia y se vitrificaron en etano líquido a -178 °C. Finalmente, se examinó una película de hielo de 200 nm de espesor en el TEM. Se cortaron lamelas para investigaciones de TEM a partir de muestras de caolinita con Haz Iónico Focalizado (FIB).

25 *Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Preparación de muestra para mediciones de AFM*. Se inmovilizaron las partículas de caolinita recubiertas con polímeros (JP) sobre una oblea de silicio revestida con PGMA. A tal fin, en primer lugar se lavó la oblea en una mezcla de agua oxigenada/hidróxido de amonio/agua (1:1:1) con el fin de obtener una capa uniforme de  $\text{SiO}_2$  con grupos silanol. A continuación, se revistió por centrifugación PGMA sobre la oblea a partir de una disolución al 0,01 % en  $\text{CHCl}_3$  en dos etapas: (1) rpm = 100, tiempo = 11 s,  $R/s^2 = 1900$ ; (2) rpm = 2000, tiempo = 31 s,  $R/s^2 = 1900$ . Posteriormente, se atemperó la oblea durante 20 minutos a 150 °C en un horno de vacío con el fin de injertar químicamente PGMA. El espesor de la capa de PGMA obtenida fue de 7 nm. A continuación, se preparó una dispersión de caolinita JP en etanol (1 mg/ml) y se depositaron algunas gotas sobre la oblea revestida con PGMA. De nuevo, se atemperó la oblea a 150 °C durante dos horas en un horno de vacío. Posteriormente, se retiraron las multicapas por medio de ultrasonidos.

30 *Mediciones de AFM bajo el agua*. Se tomaron imágenes de microscopía de fuerza atómica con un Bruker Dimensión® Icón™ AFM (Bruker, EE.UU). Se usó el modo de contacto en el fluido para capturar las curvas de fuerza-distancia procedentes de las muestras de caolinita. Bruker's Dimensión® Icón™ está equipado con tecnología automática de optimización de imágenes ScanAsyst™, que permite resultados más sencillos, rápidos y consistentes. Se usó la opción ScanAsyst™ en la medición topográfica con un soporte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con muelle constante de 0,7 N/m. Para las mediciones de fuerza-distancia se usó un soporte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con un muelle constante de 0,02 N/m. Se usó la opción "Point & Shoot" para las muestras de caolinita con el fin de provocar las mediciones de fuerza en las ubicaciones deseadas. De esta forma, se podría controlar siempre, desde qué punto de la curva de fuerza se obtuvo y a qué partícula de caolinita (o sustrato) hace referencia. Mediante el empleo de este modo, se obtuvieron varias (3-4) curvas de fuerza a partir de una partícula de caolinita individual para garantizar su similaridad. Una de las curvas se tomó posteriormente como representativa de la partícula específica. Se tomaron diversas imágenes topográficas de la muestra con las respectivas curvas de fuerza para cada concentración de sal o valor de pH.

35 Se midieron las fuerzas de interacción en una célula de fluido abierta en una cámara sellada para el AFM a temperatura ambiente. Se han preparado disoluciones de electrolito a partir de KCl 0,1 molar, usando HCl 0,1 molar y KOH para ajustar el valor de pH. De este modo, se llevaron a cabo las mediciones a un pH 2, 6, y 10 en agua desionizada y a los mismos valores de pH en KCl  $10^{-3}$  y  $10^{-1}$  molar. Se lavó la oblea con agua desionizada o la disolución de electrolito colocando una determinada cantidad de la misma (aproximadamente 0,5-1 ml) entre la muestra y el receptáculo de sonda con una jeringa, posteriormente retirando la misma con una toallita y colocando otra porción de la disolución (o agua). Se repitió el procedimiento al menos 3 veces y posteriormente se dejó la muestra equilibrar en la disolución durante 20 minutos. En todas las mediciones, en primer lugar se pusieron las sondas AFM en contacto con el sustrato. Cuando se extrajo el soporte de AFM del contacto, se midió la fuerza entre la sonda y las muestras.

*Mediciones electrocinéticas* Se llevaron a cabo las mediciones electrocinéticas dependientes de pH (por medio de electroforesis) de las partículas en la dispersión, con un Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments Ltd. y un dispositivo

de autovaloración MPT-2. Para todas las mediciones, se suspendieron las partículas en una disolución de KCl  $10^{-3}$  M en agua (10 mg/24 ml o 0,42 mg/ml). Se controló el pH de las suspensiones preparadas mediante adición de disoluciones acuosas de KOH 0,1 M o HCl. Se registraron tres mediciones para cada muestra en cada valor de pH.

5 *Análisis Termogravimétrico (TGA).* Las mediciones de análisis termogravimétrico (TGA) se llevaron a cabo en un dispositivo TGA Q 5000IR de TA Instruments Co. Las condiciones de medición fueron a una amplitud de temperatura de hasta 800 °C y medición al aire.

10 *Espectroscopía FTIR-ATR* Se tomaron espectros FTIR-ATR con un espectrómetro IFS 55 (Bruker, Alemania) para todos los sistemas preparados. Además, se usó espectroscopía FTIR-ATR para la determinación de la cantidad injertada de polímero. Los detalles del procedimiento de calibración se proporcionan aparte (Berger, S., y col. 2008. *Macromolecules* **41**, 9669-9676). Brevemente, se estimó la cantidad injertada usando curvas de calibración representadas a partir de los espectros de absorción de las muestras, formadas a partir de una mezcla del polímero y las partículas (50 mg). Se encontró que los espectros de FTIR de partículas de Janus contenían bandas características de ambos polímeros (por ejemplo): PDMAEMA (a 2850  $\text{cm}^{-1}$ ) y PLMA (a 2770  $\text{cm}^{-1}$ ) que es la evidencia directa de injertado satisfactorio de ambos polímeros. Los inventores estimaron la relación entre los dos polímeros usando una curva de calibración obtenida a partir de espectros FTIR de la mezcla polimérica con composición diferente. Se encontró que la relación entre PDMAEMA y PLMA en partículas de Janus era de PDMAEMA:PLMA = 4,3:5,7, es decir, las partículas de Janus son simétricas.

20 *Mediciones de Ángulo de Contacto.* Se midieron los ángulos de contacto con agua creciente y decreciente evidentes por medio del método de la gota sésil usando una técnica convencional de análisis de forma de gota (Krüss DSA 10, Hamburgo, Alemania). Se usó agua desionizada de calidad de reactivo para las mediciones de ángulo de contacto. Se midió el ángulo de contacto creciente  $\theta_{adv}$  proporcionando el líquido a la gota a velocidad constante. Cuando se invierte la bomba, el volumen de gota comenzó a disminuir linealmente y se midió el ángulo de contacto decreciente  $\theta_{rec}$ . Se dejaron caer con precaución gotas de líquido (15  $\mu\text{l}$  para el ángulo de contacto creciente y 5  $\mu\text{l}$  para el ángulo de contacto decreciente) sobre la superficie de la muestra, y se adoptó el valor promedio de 3 mediciones, en diferentes posiciones de la muestra, como los valores promedio de los ángulos de contacto de los sustratos. Se llevaron a cabo todas las mediciones de ángulo de contacto a  $24 \pm 0,5$  °C y humedad relativa de  $40 \pm 3\%$  que se mantuvo constante.

25 *Microscopía Óptica.* Se tomaron imágenes de microscopía óptica con un microscopio Olympus BX51 equipado con una cámara Olympus UC30 y se registró con un software analySIS docu (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH).

Ejemplo 1

30 Preparación de partículas de caolinita premodificada

Se usaron partículas de caolinita (Fluka) tal y como se recibieron sin purificación adicional. Se separaron por medio de sedimentación en agua desionizada durante 2 días. Se separan partículas grandes de 100 nm - 2  $\mu\text{m}$  usando separación por tamaño de grano (método de Atterberg). Para estimar las fracciones de arena (> 63  $\mu\text{m}$ ), sedimento (2-63  $\mu\text{m}$ ) y arcilla (< 2  $\mu\text{m}$ ) en los cortes, se separaron estas fracciones por medio de métodos de tamizado y sedimentación (método de Atterberg).

35 Se usa el método convencional de Atterberg para la separación de las fracciones de tamaño de grano de acuerdo con su velocidad de sedimentación. Una vez vertida la muestra en el interior del cilindro de sedimentación, se añadió agua desionizada hasta la altura de sedimentación deseada. Se agitó el cilindro cerrado hasta que la suspensión fue homogénea. Cuando se alcanza el tiempo de sedimentación necesario para un diámetro equivalente concreto (por ejemplo, 2  $\mu\text{m}$ ) (calculado de acuerdo con la ley de Stokes), se decanta la suspensión de sobrenadante (por ejemplo, únicamente el material < 2  $\mu\text{m}$ ) y se seca.

40 Se purificó caolinita tras la separación por medio del método de EDTA para retirar los carbonatos de calcio y magnesio. Brevemente, se agitó una determinada cantidad de partículas de caolinita en una disolución de EDTA 0,1 molar durante 2 horas, posteriormente se recogió por medio de centrifugación, se lavó en agua varias veces por medio de centrifugación/redispersión y se secó a vacío a 60 °C. Se llevó a cabo la eliminación de hierro por medio del método de ditionita-citrato-bicarbonato (DCB). En breve, se agitó una determinada cantidad de partículas de caolinita purificadas por medio del método de EDTA en una disolución de citrato-bicarbonato y posteriormente se calentó en un baño de agua a 75 °C, después de lo cual se añadió ditionita en dos partes. Se permitió la agitación de la mezcla durante 10 minutos más y a continuación se recogieron las partículas por medio de centrifugación. Además, se lavaron las partículas recogidas 3 veces en la disolución de citrato-bicarbonato y 3 veces en agua, y posteriormente se secaron a vacío a 60 °C.

45 A continuación, se modificaron las partículas de caolinita secas y purificadas con 3-(aminopropil)trietoxisilano (APS) para introducir grupos amino sobre la superficie. Esto se hizo mezclando las partículas durante 12 horas en una disolución al 7,5 % de APS en etanol. A continuación, se purificaron las partículas por medio de un proceso de centrifugación/redispersión en etanol 6 veces y se secaron a vacío a 60 °C.

55 Se inmovilizó el iniciador de ATRP (bromuro de  $\alpha$ -bromoisobutirilo) sobre la superficie de la partícula a partir de su disolución en diclorometano seco (0,7 ml de BrIn en 35 ml de DCM) en presencia de trietilamina (1,4 ml). Se llevó a

cabo la reacción a temperatura ambiente bajo agitación constante durante 2 horas. A continuación, se purifican las partículas de caolinita por medio de centrifugación/dispersión en DCM, agua y etanol y se secan a vacío.

#### Ejemplo 2

#### 5 Injertado de Polímeros Usando ATRP con Inicio de Superficie para la Preparación de Partículas de Janus de Mono- y Bi-componente

La polimerización de dos polímeros diferentes se lleva a cabo simultáneamente en una emulsión formada por aceite en la fase de agua. Se dispersa un monómero soluble en agua (por ejemplo, DMAEMA, NIPAM o OEGMA) en agua, se usan bromuro de cobre (II) y N,N,N',N'-pentametildietilentriamina (PMDTA) como catalizador, ácido  $\alpha$ -bromoisobutírico como iniciador en volumen y ácido ascórbico como reactivo reductor.

10 Se coloca un matraz de fondo redondo de 2 bocas con caolinita modificada con iniciador y la mezcla de ATRP soluble en agua en un baño de agua calentado a 70-80 °C y se purga de forma continua con Ar durante todo el proceso de polimerización. La mezcla de ATRP en la fase de aceite consiste en metacrilato de laurilo como monómero insoluble en agua, anisol como disolvente, bromuro de cobre (II) y tris(2-piridilmetil)amina (TPMA) como catalizador,  $\alpha$ -bromoisobutirato (EBiB) como iniciador en volumen y 2-etilhexanoato de estaño como agente reductor. Se introduce la mezcla en la fase de agua y se comienza la mezcla por medio de un agitador mecánico. Se llevan a cabo ATRP simultáneos durante 1-3 horas a una velocidad de mezcla de 1100-1400 rpm. Tras la polimerización, se recogen las partículas de Janus de caolinita anfífilas de bi-componente por medio de centrifugación y se lavan en diferentes disolventes (DMF, tolueno, etanol, agua).

20 Se prepararon partículas de Janus de caolinita de mono-componente con cubiertas de PDMAEMA y PLMA como se ha descrito anteriormente, con la única diferencia de la ausencia de uno de los monómeros. Para la síntesis de PDMAEMA/Br JP, se tomó anisol puro como fase de aceite, y para la síntesis de PLMA/BR JP se tomó agua pura como fase acuosa.

25 Se sintetizaron partículas de Janus basadas en caolinita con dos polímeros que tienen una polaridad similar (tal como PMMA y PS) como se muestra a continuación. En primer lugar, se prepararon partículas de Janus de mono-componente con PMMA usando el mismo procedimiento que para las partículas de Janus de mono-componente de PLMA/Br. Se lavaron las partículas adquiridas 8 veces en disolventes diferentes (tolueno, cloroformo, THF) y se secaron a presión reducida.

30 Se llevó a cabo una etapa de deshalogenación para retirar el bromo de las partículas injertadas. Se dispersaron PMMA/Br JPs (350 mg) en 25 ml de anisol por medio de ultrasonidos, seguido de la adición de 40  $\mu$ l de PMDTA y 23  $\mu$ l de EBiB. Se purgó la mezcla con Ar durante 40 minutos.

35 A continuación, se desgasificó por medio de congelación-bomba-retrolenado con N<sub>2</sub> tres veces. Se añadieron 34 mg de CuBr por medio del tapón y se repitió el ciclo de congelación-bomba-retrolenado una vez más. Se transfirió el tubo de ensayo a un baño de aceite calentado a 100 °C y se inyectaron 200  $\mu$ l de hidruro de tri(n-butil)estaño en la mezcla con una jeringa. Se agitó la mezcla durante la noche en el baño de aceite a 600 rpm. Posteriormente, se recogieron las partículas por medio de centrifugación y se lavaron con anisol y tolueno.

Tras secar las partículas, se inmovilizó el ATRP-iniciador sobre el lado no recubierto de las partículas usando el procedimiento anteriormente descrito. A continuación, se injertó el segundo polímero (PS) a partir del lado modificado con iniciador de las partículas de caolinita.

40 A tal fin, se colocaron partículas secas en un tubo de ensayo, seguido de la adición de 6 ml de estireno, 150  $\mu$ l de PMDTA (disolución 0,5 M en DMF), 150  $\mu$ l de CuBr<sub>2</sub> (disolución 0,1 M en DMF) y 0,5  $\mu$ l de EBiB. La mezcla se sometió a ultrasonidos y se desgasificó con Ar durante 10 minutos. Se inyectaron 450  $\mu$ l de 2-etilhexanoato de estaño en la mezcla y se colocó en un baño de aceite calentado a 90 °C. Se continuó la polimerización durante 90 minutos a 700 rpm. Se recogieron las partículas por medio de centrifugación y se lavaron 8 veces en THF.

45 Se sintetizaron partículas de caolinita completamente recubiertas mediante el uso de partículas de caolinita modificadas con ATRP-iniciador y llevando a cabo el ATRP de forma similar a como se ha descrito para el injertado de PS. Se tomaron PDMAEMA y PLMA como monómeros con esta finalidad y, como resultado de ello, se prepararon partículas de caolinita completamente recubiertas con PDMAEMA y completamente recubiertas con PLMA.

#### Ejemplo 3

#### Determinación de sitios de iniciador disponibles y densidad de injertado

50 Se llevó a cabo la polimerización de LMA sobre partículas de caolinita modificadas con iniciador usando AGRET-ATRP con el fin de determinar el número de sitios de iniciador disponibles y la densidad de injertado.

Los inventores añadieron una pequeña cantidad de iniciador libre en disolución y asumieron que el peso molecular del polímero obtenido en la disolución es comparable al de las cadenas poliméricas injertadas. El peso molecular del polímero en la disolución obtenido por medio de GPC fue de  $M_n = 76800$ ;  $M_w = 250000$  g/mol. Se determinó que la

cantidad de polímero injertado por medio de TGA era de un 20 % en peso.

Se determinó la densidad de injertado considerando el área superficial de las partículas de caolinita, que se determinó por medio de mediciones de BET, como  $S_{BET} = 22,276 \text{ m}^2/\text{g}$ . El valor estimado de densidad de injertado fue aproximadamente  $0,11 \text{ cadenas}/\text{nm}^2$ , que es comparable con el valor previamente presentado de densidad de injertado obtenido usando AGRET-ATRP sobre sustrato de  $\text{SiO}_2$ .

5

$$\Gamma \left( \frac{\text{cadenas}}{\text{nm}^2} \right) = \frac{f_{pol}}{1-f_{pol}} \frac{N_A}{M_n S_{BET}} \quad (1)$$

#### Ejemplo 4

##### 10 Comportamiento de partículas de caolinita premodificada en la interfaz agua-aceite

Se llevó a cabo el presente experimento usando parafina como aceite de alto punto de fusión. Se mezclaron las caolinitas modificadas con Br con parafina fundida, y se homogeneizó la mezcla obtenida con agua y finalmente se enfrió. El uso de aceite de alto punto de fusión permite la investigación SEM de partículas de caolinita a temperatura ambiente. Se llevó a cabo la preparación de coloidosomas por medio del enfoque de Pickering como se describe aparte (Macromolecules 2008, 41, 9669-9676). Se prepararon coloidosomas con caolinita modificada con ATRP-iniciador para confirmar la ubicación de las partículas sobre la interfaz de cera-agua.

15

Se encontró que las gotas de parafina tienen una forma esférica tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente y la cristalización. La superficie de las gotas de parafina obtenidas (cera) está completamente cubierta por partículas de caolinita aplanadas (véase aumentos de la etapa D, esquina superior derecha de la Figura 1). Este comportamiento se puede explicar mediante la consideración de la tensión superficial de agua, aceite y partículas modificadas con Br que es de  $72 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ,  $28 \text{ mJ}/\text{m}^2$  y  $40 \text{ mJ}/\text{m}^2$ . La tensión superficial de partículas modificadas con Br está entre valores de tensión superficial de líquidos y su segregación entre líquidos resulta energéticamente favorable.

20

#### Ejemplo 5

##### Caracterización y prueba del carácter de Janus

25 Para el análisis del carácter de Janus de las partículas de la invención, se llevaron a cabo análisis termogravimétrico y mediciones de potencial de transmisión para partículas mono-componente (para comparación) y partículas de la invención como se ha descrito con anterioridad.

La pérdida de masa, tal y como se midió por medio de TGA, para partículas de Janus de caolinita de mono-componente con PDMAEMA o PLMA fue de aproximadamente un 30 % en ambos casos (Figura 2B y 3B). Considerando que únicamente la mitad de los discos de caolinita está modificada por cadenas poliméricas injertadas, el espesor de las capas injertadas se calcula usando la siguiente ecuación (2) y se comprueba que es de aproximadamente 40 nm.

30

$$H(\text{nm}) = \frac{2f_{pol}}{\rho_{pol} S_{BET}(1-f_{pol})} \quad (2)$$

Se encontró que el punto isoeléctrico (IEP) de PDMAEMA/PLMA era a un pH 8,4 es decir, entre valores de IEP de partículas completamente recubiertas con los mismos polímeros (IEP pdmaema = 9,9; IEP plma = 4,4) (Figura 3A). Esto es indicativo del injertado satisfactorio de los dos polímeros.

35

Se llevó a cabo una investigación adicional al microscopio de partículas de Janus sintetizadas con el fin de comprobar el injertado satisfactorio de los polímeros. Las partículas modificadas con polímero tienen una forma más suave (Figura 4A) que las nativas, debido a la cubierta polimérica. También se puede apreciar una cubierta de PDMAEMA hinchada en agua alrededor de las partículas de Janus PDMAEMA/PLMA mediante el uso de crió-EM (Figura 4B).

40

Se investigó la composición elemental de las partículas de Janus PNIPAM-PLMA usando el método de TEM y EELS. Se puede apreciar claramente una señal de oxígeno, que procede del núcleo inorgánico de la partícula (más oscuro en la escala de grises) y una señal de carbono, que procede de la cubierta polimérica (más claro en la escala de grises; Figura 4C, D). Los inventores también podrían observar una diferencia entre los lados de PNIPAM y PLMA (Figura 4E, F).

45

Se encontró que el espesor de cada capa estaba dentro del intervalo de 30 nm, es decir, comparable a los resultados de TGA y FTIR. De este modo, basándose en la observación al microscopio electrónico de transmisión y barrido, se puede concluir que el injertado de polímeros sobre ambos lados de las partículas de caolinita resultó satisfactorio.

Además, los inventores demostraron el carácter de Janus de las partículas de Janus sintetizadas por medio de adsorción de emplazamiento específico de partículas de  $\text{SiO}_2$  revestidas con PAA y con carga negativa así como las

mediciones de adhesión. En particular, los inventores observaron que las partículas de SiO<sub>2</sub> revestidas con PAA no se adsorben sobre todas las partículas.

5 Algunas de las partículas permanecen absolutamente sin revestimiento. El efecto observado se puede explicar fácilmente considerando las propiedades de cada polímero. PLMA es hidrófobo y no cargado. PDMAEMA es hidrófilo y tiene carga positiva. PAA es hidrófilo y tiene carga negativa. Las partículas de PAA presentan una estabilización electrostática fuerte y no se adsorben sobre ninguna superficie sin carga o con carga negativa hidrófoba e hidrófila.

10 Las partículas PAA se adsorben fuertemente sobre una superficie de PDMAEMA con carga positiva debido a la atracción electrostática. Por tanto, el carácter de la adsorción de las partículas de PAA se puede considerar como un indicativo del polímero injertado: los lados de PDMAEMA de las partículas de Janus están recubiertos por partículas PAA, mientras que los lados de PLMA están sin nada (Figura 5a, b).

Se llevaron a cabo experimentos similares con adsorción de emplazamiento específico con nanopartículas de oro (con carga negativa, ZP = -35 mV) sobre partículas de Janus PDMAEMA<sup>qualy</sup>/PLMA así como también PMIPAM-PLMA-JP. En ambos casos, las nanopartículas de oro se adsorben selectivamente sobre el lado PDMAEMA o el lado PNIPAM (Figura 5c, d).

15 Las mediciones de fuerza AFM bajo el agua a pH controlado y la resistencia iónica confirman las diferentes propiedades de los lados opuestos de las partículas de Janus de bi-componente (Figura 6). Los polímeros injertados PLMA y PDMAEMA tienen diferentes propiedades adhesivas. En particular, PDMAEMA es no adhesivo (Figura 6A), mientras que PLMA es fuertemente adhesivo (Figura 6B). Los inventores han llevado a cabo mediciones de fuerza de ensayo de aproximadamente 30 partículas de Janus adsorbidas sobre una oblea de sílice. Se encontró que la mitad de ellas eran absolutamente no adhesivas y la otra mitad eran adhesivas (fuerza de adhesión es aproximadamente 0,3-0,5 nN; Figura 6D), lo cual es indicativo de las diferentes propiedades de los lados opuestos de las partículas de Janus.

#### Ejemplo 6

##### Aplicaciones de las partículas de Janus

25 Se revistió por centrifugación una película de PGMA a partir de una disolución de THF al 2 % a 2000 rpm sobre una oblea de Si hasta un espesor de la capa de PGMA resultante de 80 nm. Se atemperó la película PGMA a 150 °C durante 2 horas. Se depositaron las partículas de Janus de caolinita modificadas con polímero sobre la superficie de PGMA mediante secado de su dispersión de etanol (2 % en masa).

30 Las mediciones de adhesión bajo el agua revelaron diferentes propiedades de adhesión de las capas de partículas de Janus (Figura 6). Las partículas de Janus peludas sintetizadas se pueden usar de forma adicional para la fabricación de materiales con propiedades de adhesión controlada y especialmente materiales anti-incrustaciones. Mediante la variación de la composición química de las partículas de Janus y la funcionalidad, se podrían diseñar capas compuestas con comportamiento adhesivo/no adhesivo controlado.

35 Además, los inventores han demostrado la aplicación de las partículas de Janus de la invención revestidas con PDMAEMA y PLMA para la estabilización de emulsiones de agua-aceite. Se encontró que las gotas de líquido estabilizado por medio de partículas de Janus PDMAEMA-PLMA son mucho más pequeñas que las gotas estabilizadas por medio de caolinita no modificada. Además, las partículas de Janus de PDMAEMA-PLMA son más eficaces para la estabilización de emulsiones que la caolinita nativa: la emulsión con partículas de Janus permanece estable durante 7 días, aunque la emulsión con partículas nativas comienza a separarse (Figura 7).

40 Adicionalmente, se preparó una mezcla compuesta a partir de la suspensión de PS y PMMA con una relación de 30:70 en disolución de THF (1:10) y un 5 % en peso de polímero-partículas de Janus de caolinita. Se mezcló la suspensión durante 15 minutos a 13500 rpm usando Ultra-Turax. Posteriormente, se prepararon películas de espesor de aproximadamente 4 mm mediante una técnica de moldeo. Se evaporó el disolvente durante 24 h en un horno de vacío a 70 °C.

45 Se midió el espesor final de película de mezcla de composite preparada y fue de 400 rpm. Se investigó la película gruesa obtenida usando SEM (las imágenes se muestran en la Figura 8). Se cortaron lamelas para investigaciones de TEM a partir de muestras de caolinita con Haz Iónico Focalizado (FIB). El espesor de película para las investigaciones TEM fue de 150 nm.

50 Se aprecian las partículas como puntos brillantes alrededor de círculos en las imágenes de SEM y como líneas oscuras en las imágenes de TEM. Las observaciones muestran que las partículas se segregan en la interfaz entre los polímeros que, como cabe esperar, debe proporcionar mejor compatibilización de las mezclas y debe producir el refuerzo de las mismas.

Por consiguiente, las partículas de Janus también se pueden usar para la estabilización de mezclas poliméricas.

En particular, la partícula de Janus de la invención se puede aplicar satisfactoriamente para el diseño de revestimientos

con propiedades anti-congelación. Antes de la investigación de las propiedades anti-congelación de los revestimientos formados por partículas de Janus, se estudiaron las propiedades electrocinéticas y humectantes de las capas obtenidas. Adicionalmente, se investigaron las superficies formadas por un tipo de polímero sobre las partículas completamente recubiertas.

5 Se caracterizaron los revestimientos preparados que consistían en partículas completamente recubiertas (como muestra de referencia) y partículas de Janus por medio de mediciones de potencial de transmisión (Figura 8). Se encontró que el punto isoeléctrico de la capa de partícula Janus1 PDMAEMA/PLMA (pH = 7,6) estuvo entre los puntos isoeléctricos para partículas completamente recubiertas ya sea con PDMAEMA (pH = 8,2) o PLMA (pH = 3,7).

10 Este resultado corrobora la idea de que los revestimientos formados por partículas de Janus anfífilas consisten en parches tanto hidrófobos como hidrófilos, lo cual tiene como resultado un carácter anfífilo global de los revestimientos.

15 Las mediciones de ángulo de contacto revelaron la heterogeneidad química de los revestimientos. El ángulo de contacto creciente medido en el revestimiento formado por partículas de Janus está entre los ángulos de contacto medidos con superficies de partículas completamente recubiertas. El ángulo de contacto decreciente medido sobre el revestimiento formado por partículas de Janus, no obstante, es mayor que los ángulos medidos para las partículas completamente recubiertas (Tabla 1).

ID Sistema	Ángulo de contacto creciente, °(grados)	Ángulo de contacto decreciente, °(grados)
PDMAEMA-FC (completamente recubierto)	69 ± 1	42 ± 1
PDMAEMA-PLMA-JPs (Janus)	113 ± 1	67 ± 1
PLMA-FC (completamente recubierto)	121 ± 1	54 ± 1

**Tabla 1:** Sumario del comportamiento de humectación medido sobre revestimientos formados por PDMAEMA (FC) y PLMA completamente recubierto, así como por partículas de Janus (PDMAEMA/PLMA).

20 Además, se encontró que la temperatura de comienzo de la formación de hielo (punto de congelación) sobre las superficies hidrófilas (PEGMA, PDMAEMA) y las superficies formadas por partículas de Janus (PEGMA-PDMS y PDMAEMA-PLMA) son sustancialmente menores  $T_{f.p.} = -9,5^{\circ}\text{C}$  que la de las superficies hidrófobas ( $T_{f.p.} = -1,0^{\circ}\text{C}$ ) (Tabla).

Se llevaron a cabo experimentos en una cámara con niveles controlados de temperatura y humedad (bajo un 80 % de humedad relativa y un intervalo de temperatura de +20 °C a -20 °C, tasa de enfriamiento de 0,5 °C).

25 Por otra parte, la adhesión de hielo a las superficies hidrófobas (PDMS o PLMA) y superficies formadas por partículas de Janus (PEGMA-PDMS y PDMAEMA-PLMA) es similar y claramente inferior (aproximadamente 3 veces) a la adhesión de hielo a las superficies hidrófilas (PEGMA, PDMAEMA).



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de partículas de Janus, que comprende las siguientes etapas:
  - a) tratar una partícula nuclear con un agente de aminación para introducir grupos amino sobre la superficie de la partícula nuclear,
  - 5 b) inmovilizar un haluro de alquilo sobre la superficie de la partícula nuclear,
  - c) proporcionar una disolución A que comprende un disolvente S1 y un monómero M1 que es soluble en dicho disolvente S1,  
y una disolución B que comprende un disolvente S2 y un monómero M2 que es soluble en dicho disolvente S2,
  - 10 en el que S1 y S2 no son miscibles uno con el otro para formar una disolución homogénea,
  - d) preparar una emulsión de disolución A y disolución B con la partícula nuclear tratada obtenida a partir de la etapa b),
  - e) iniciar la polimerización del monómero M1 en la superficie de la partícula nuclear que mira al disolvente S1 y del monómero M2 en la superficie de la partícula nuclear que mira al disolvente S2, en el que la polimerización de los monómeros tiene lugar por medio de Polimerización de Radicales por Transferencia Atómica (ATRP), y
  - 15 f) separación de las partículas de Janus.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la partícula nuclear tratada que se añade a la emulsión en la etapa d) se localiza en la interfaz de la disolución A y la disolución B antes de llevar a cabo la etapa e).
- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el material nuclear tiene forma de plaqueta o disco y/o en el que el material nuclear es un material inorgánico, preferentemente el material nuclear es caolinita.
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el valor de la energía superficial de la partícula nuclear tratada obtenida en la etapa b) está entre los valores de energía superficial del disolvente S1 y S2 y/o en el que S1 y S2 son diferentes en su grado de naturaleza hidrófila, en particular en el que S1 es más hidrófilo que S2.
- 25 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que S1 es un disolvente acuoso, en particular S1 es agua y/o en el que S2 es un disolvente orgánico, en particular S2 es anisol.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la naturaleza hidrófila de la partícula nuclear tratada en la etapa b) está entre el grado de naturaleza hidrófila de S1 y el grado de naturaleza hidrófila de S2.
- 30 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la emulsión obtenida en la etapa d) es una emulsión de aceite en agua.
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el inicio de la polimerización del monómero M1 y el inicio de la polimerización del monómero M2 tiene lugar en la misma emulsión.
- 35 9. El uso de Polimerización de Radicales por Transferencia Atómica (ATRP) para la preparación de partículas de Janus, en el que la Polimerización de Radicales por Transferencia Atómica (ATRP) de diferentes monómeros tiene lugar en la misma emulsión en diferentes superficies de la partícula.

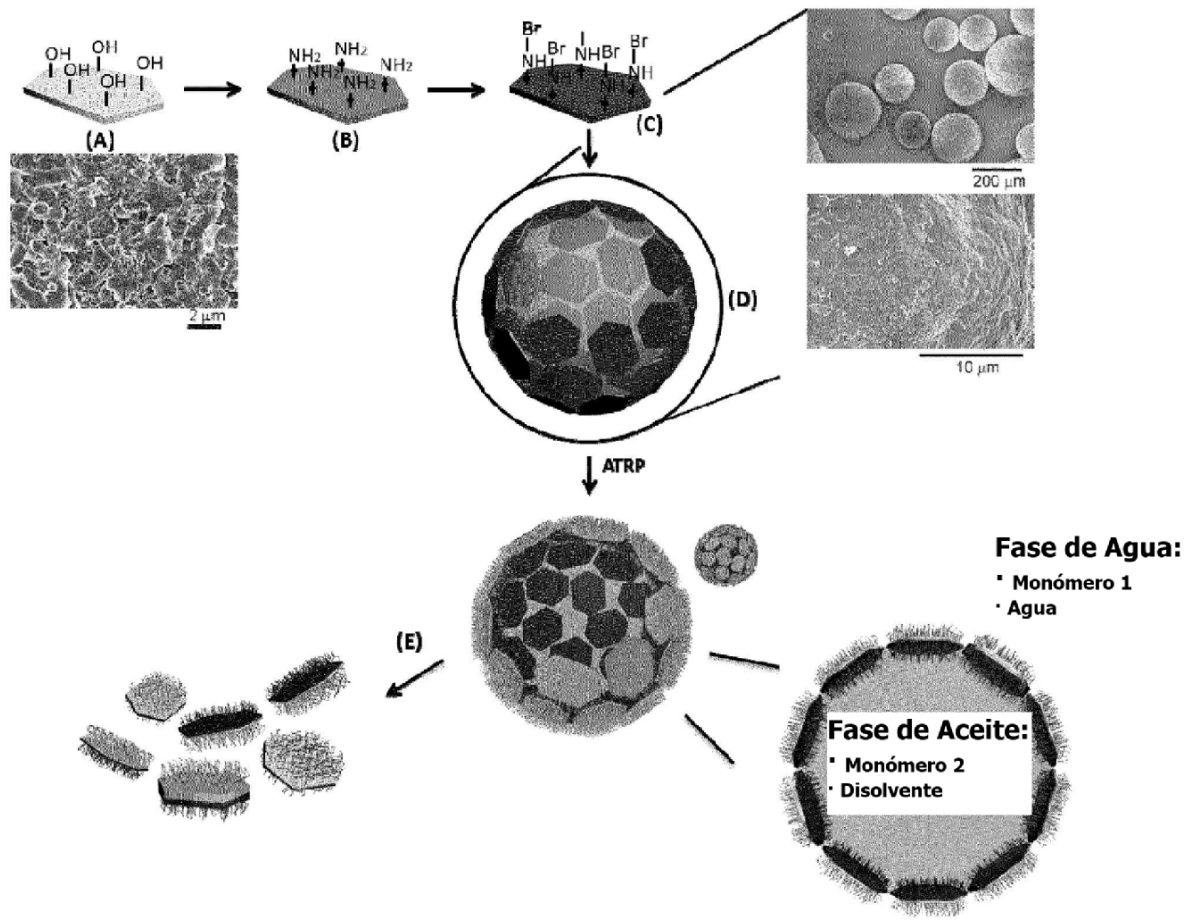


Figura 1

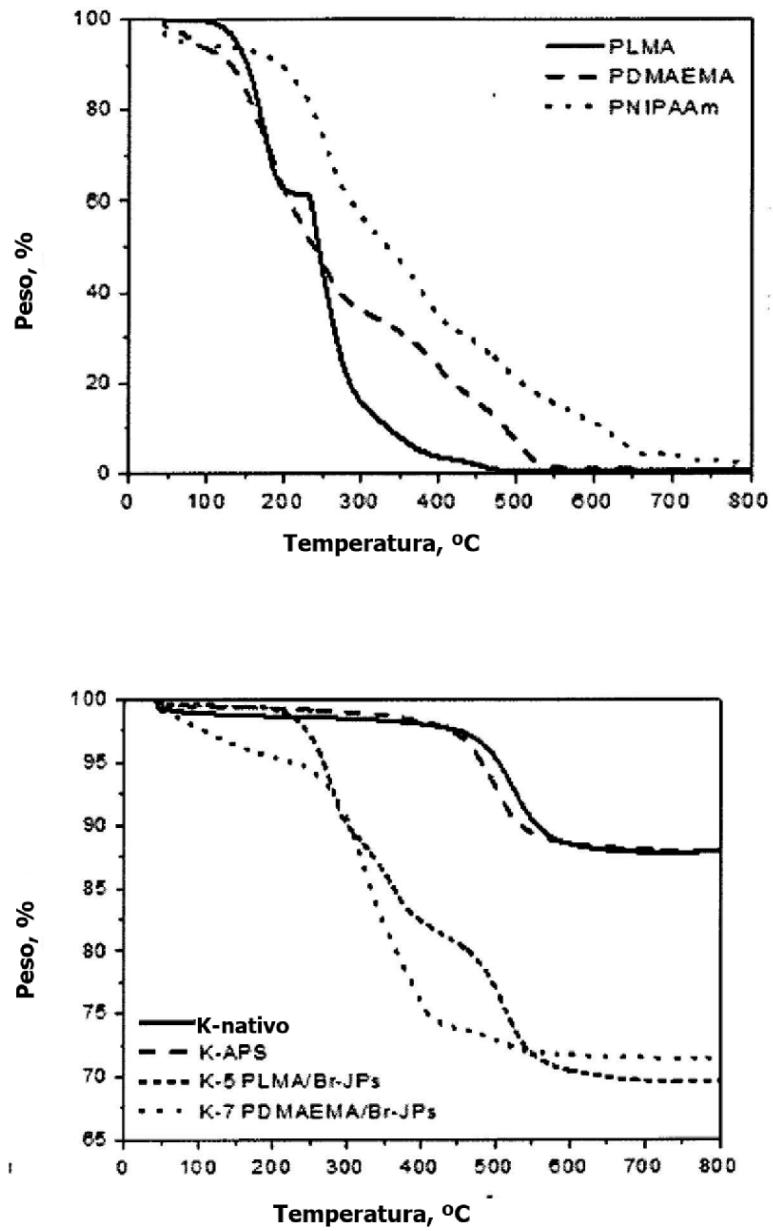


Figura 2

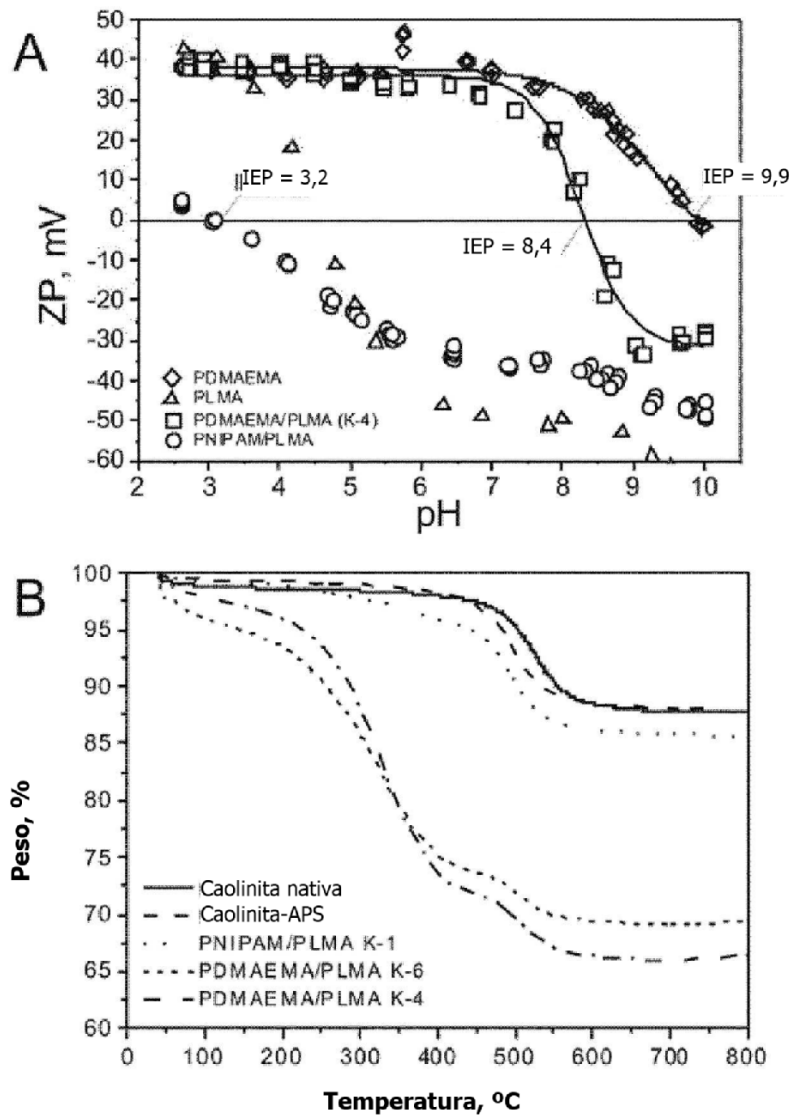


Figura 3

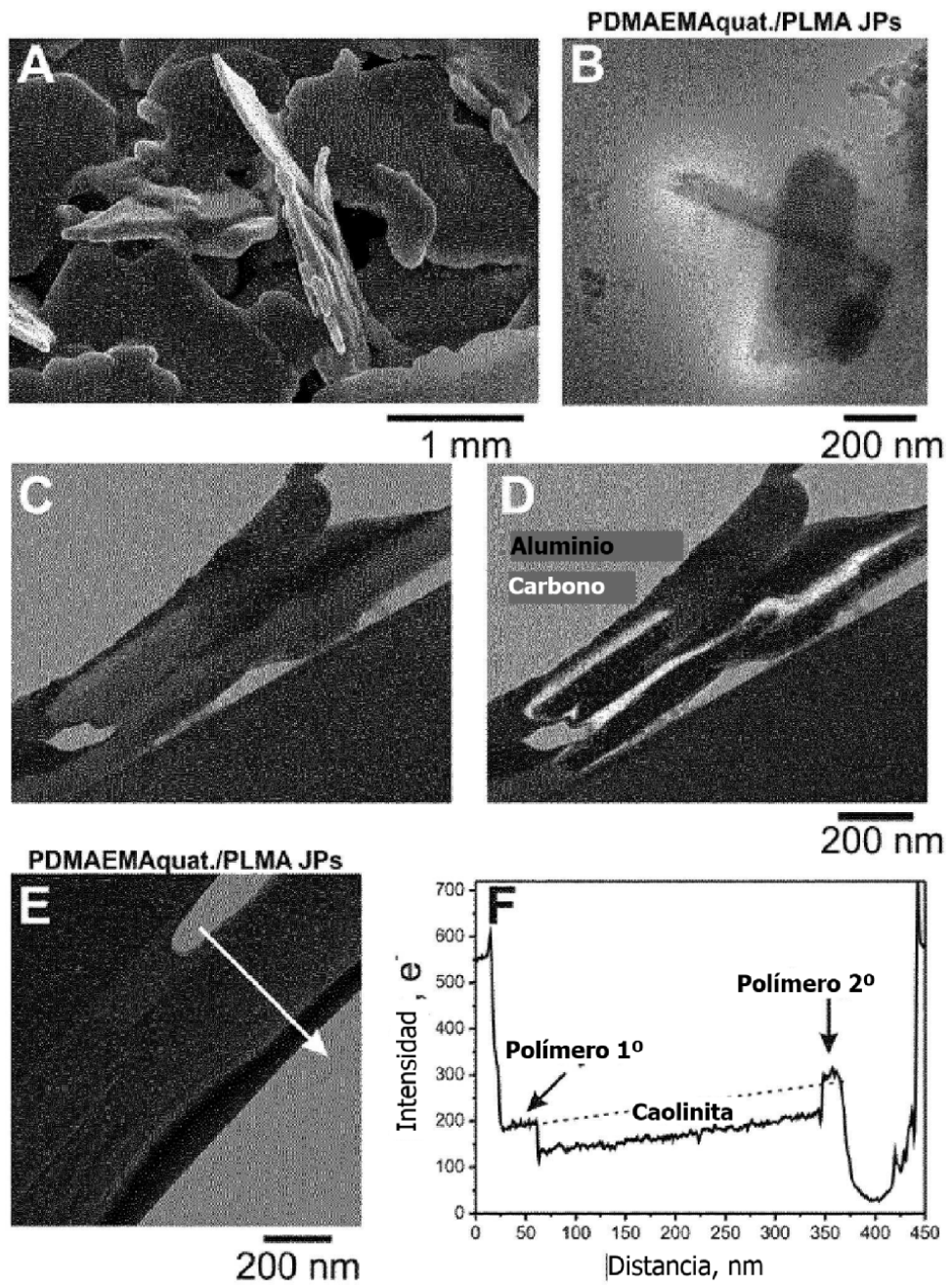
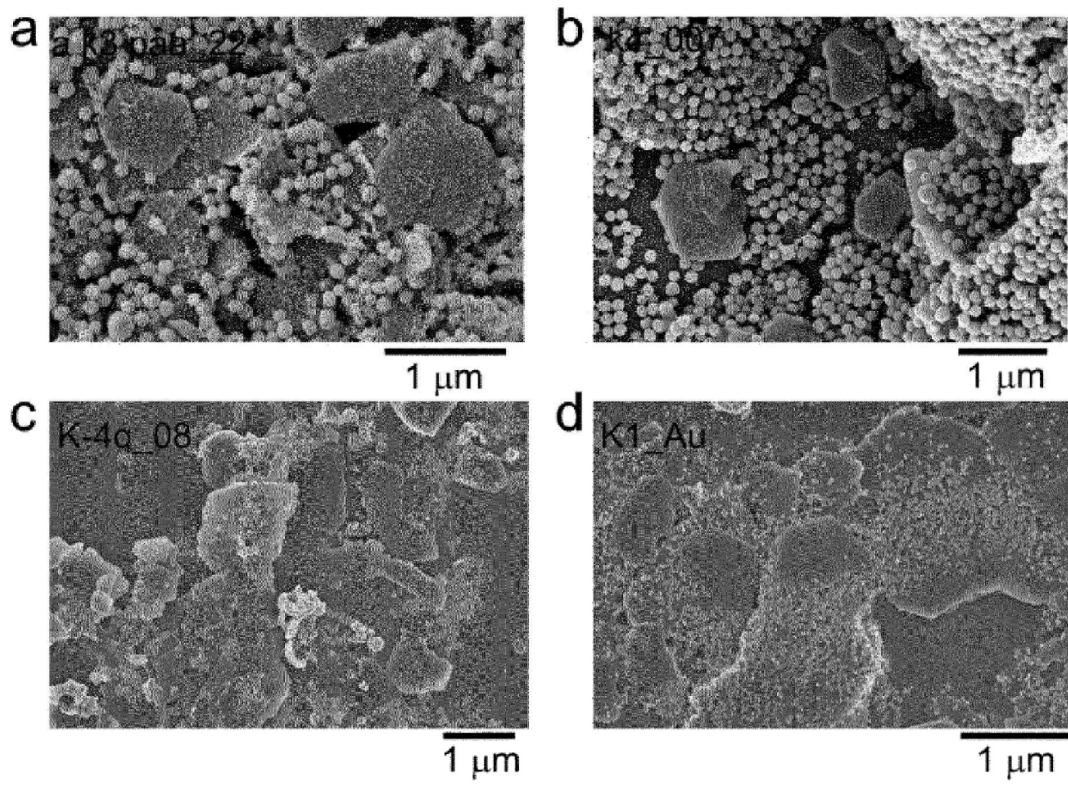


Figura 4



**Figura 5**

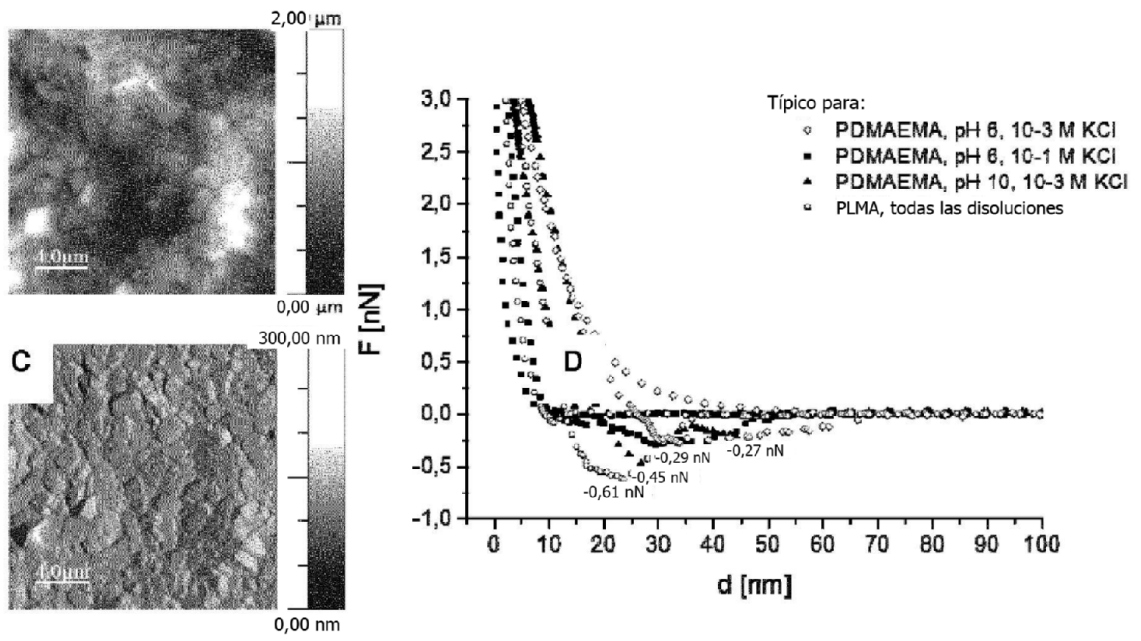
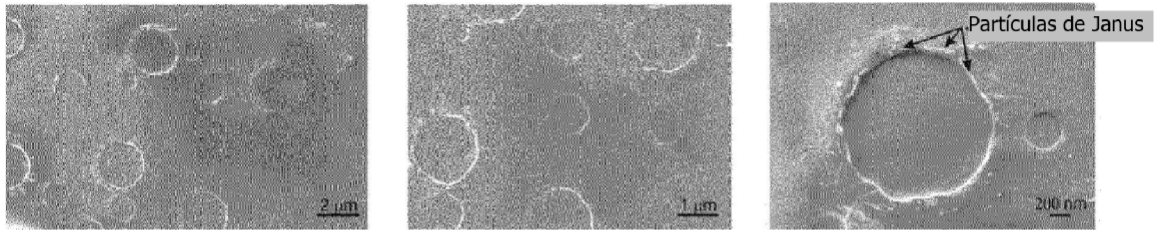


Figura 6

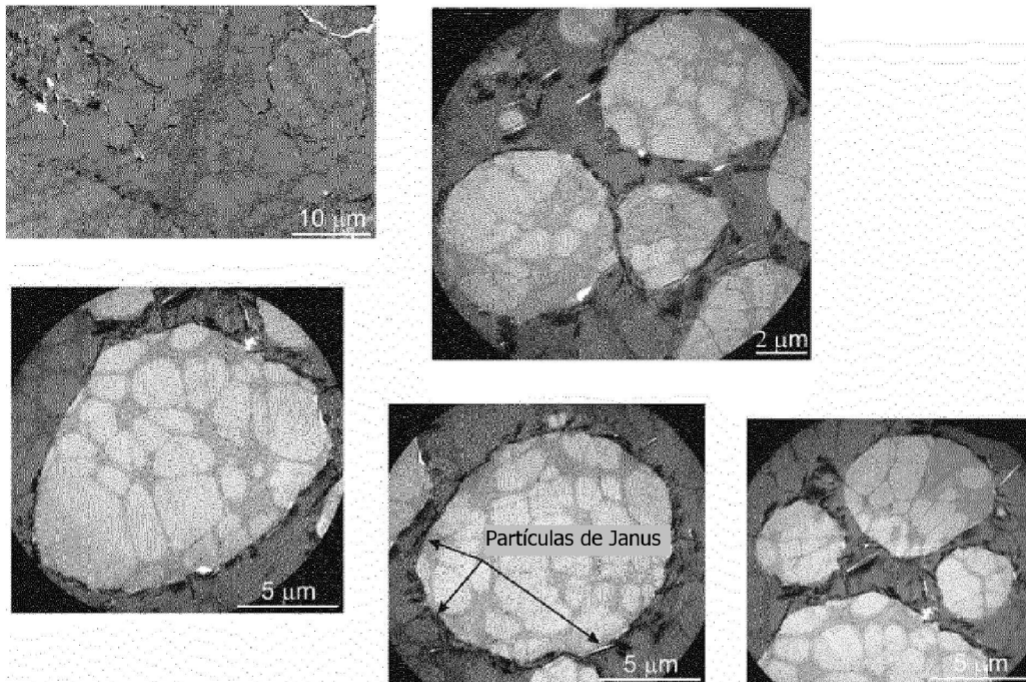




SEM - 5 % en peso de partículas de Janus



TEM - 5 % en peso de partículas de Janus



**Figura 8**