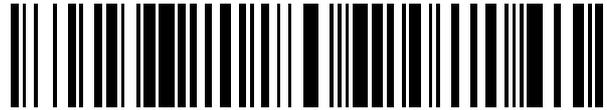


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 623**

21 Número de solicitud: 202090063

51 Int. Cl.:

B01J 8/00 (2006.01)
B01J 6/00 (2006.01)
B01J 19/22 (2006.01)
B01J 19/28 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

12.06.2019

30 Prioridad:

12.06.2018 EP 18382414

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.03.2021

71 Solicitantes:

INTERCOMET, S.L. (100.0%)
Calle de la Cañada, 15
28860 Paracuellos de Jarama (Madrid) ES

72 Inventor/es:

MESHKAT MAMALEK, Mojtaba;
AZANI, Mohammad-reza;
HASSANPOUR, Azin y
PLAIA, Nicolás

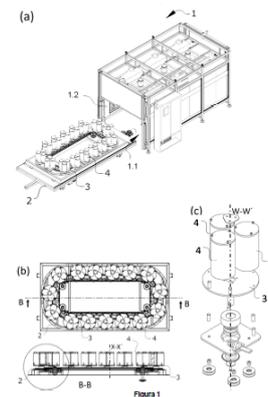
74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE NANOHILOS METÁLICOS**

57 Resumen:

Método para la preparación de nanohilos metálicos.
 La presente invención se refiere a un método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero, como nanohilos de plata cristalinos, y a un horno reactor para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero.



DESCRIPCIÓN**MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE NANOHILOS METÁLICOS****CAMPO DE LA TÉCNICA DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere al área de los nanohilos metálicos. Más concretamente, la
5 presente invención se refiere a los métodos para preparar nanohilos metálicos de transición
de valencia cero y a un horno para dicho método.

ANTECEDENTES

Las redes de nanohilos metálicos han acaparado gran atención para la fabricación de
10 películas conductoras transparentes (PCT) en aplicaciones optoelectrónicas tales como
pantallas táctiles, pantallas de cristal líquido y células solares. Mediante el uso de nanohilos
metálicos de alta conductividad se pueden obtener películas conductoras transparentes con
baja resistencia laminar y alta transmitancia. Entre los diferentes metales, la plata (Ag)
posee grandes conductividades eléctrica y térmica, y es capaz de mejorar las propiedades
15 eléctricas y ópticas de las PCT. Así pues, las PCT a base de nanohilos de plata se han
utilizado con éxito en células solares orgánicas y diodos emisores de luz (light-emitting
diodos, LED); aquí destacan los nanohilos de plata como materiales optoelectrónicos
prometedores con un rendimiento similar al del óxido de indio y estaño, además de ofrecer
estabilidad a la flexión y al estiramiento.

20

Abbasi *et al.* (Abbasi N. M. *et al*, Mater. Chem. Phys, 2015, 166, 1-15) ha informado de
varios procesos de fabricación para preparar nanohilos de plata, tales como procesos de
poliol, métodos solvotérmicos, técnicas con radiación ultravioleta, técnicas de fotorreducción,
procesos de electrodeposición y métodos de plantillas de ADN, entre otros. Entre los
25 diferentes planteamientos descritos, el método solvotérmico es el más adecuado para
producir nanohilos a gran escala. Sin embargo, un obstáculo para la producción a gran
escala de nanohilos por métodos solvotérmicos es la limitación del tamaño de los reactores
para procesos de mayor escala. Además, cuando se utilizan varios reactores al mismo
tiempo, los nanohilos obtenidos en los diferentes lotes no son homogéneos. Por otra parte,
30 los métodos antes descritos tienen dificultades para afinar en las características finales de
los productos.

Los métodos solvotérmicos suelen dar lugar a productos que comprenden una mezcla de
nanohilos y nanopartículas. La presencia de nanopartículas ejerce un efecto adverso sobre
35 las propiedades ópticas y/o eléctricas del producto final. Además, a pesar de que en la

mayoría de las aplicaciones se prefieren de forma general los nanohilos con una relación de aspecto alta (longitud/diámetro), cuanto más delgados sean los nanohilos obtenidos por métodos solvotérmicos, mayor será la proporción de nanopartículas/nanohilos que se obtenga en los productos. Posteriormente, en esos métodos suele ser necesario un paso de purificación adicional para reducir la cantidad de nanopartículas presentes en los productos finales. Actualmente, la filtración sin salida, la centrifugación, la electroforesis en gel, la precipitación selectiva y la filtración de flujo cruzado son las técnicas más utilizadas para purificar los productos. Sin embargo, estos métodos poseen varias limitaciones. Por ejemplo, la simple filtración sin salida puede deteriorar los nanohilos y añadir impurezas a la torta de filtración. Los nanohilos también pueden sufrir agregación y deformación por centrifugación. Además, a pesar de ser un método de purificación muy eficaz, la electroforesis en gel es difícil de ampliar para adaptarla a los métodos de producción a gran escala.

La solicitud de patente de los Estados Unidos N.º US20110045272A1 describe el uso de agentes de precipitación selectiva para la purificación de nanoestructuras metálicas. En particular, el uso de un disolvente como la acetona para agregar y precipitar los nanohilos metálicos y separarlos de las nanopartículas y de otras impurezas. Sin embargo, el uso de grandes cantidades de disolventes hace que este método no sea respetuoso con el medio ambiente y que resulte difícil de aplicar a la purificación a gran escala.

En la solicitud de patente de los Estados Unidos N.º US2013/0039806A1 se describe un método de filtración de flujo tangencial (flujo cruzado) para su uso en la purificación a gran escala de las lechadas de nanohilos para eliminar las nanopartículas y otras impurezas. Sin embargo, los filtros disponibles para la filtración de flujo cruzado tienen unos tamaños de poro pequeños, son caros, difíciles de limpiar y solo resisten unos pocos usos. Además, el reducido diámetro interno de estos filtros favorece la agregación de los nanohilos.

Por lo tanto, existe una clara necesidad en particular de un método a gran escala que sea eficiente y de bajo coste para la síntesis de nanohilos metálicos de transición de valencia cero con una elevada pureza y una relación de aspecto alta.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Los autores de la presente invención han desarrollado un método de alto rendimiento y bajo coste para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

En particular, se ha observado que al utilizar un método solvotérmico para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero que comprenden un movimiento de traslación y/o de rotación de los reactores durante una etapa de calentamiento, se obtienen
5 nanohilos metálicos de transición de valencia cero puros y cristalinos de alto rendimiento con diámetros y longitudes medias uniformes. Además, como el método de la presente invención es un procedimiento sencillo, puede aplicarse a la producción a gran escala de nanohilos metálicos de transición de valencia cero. Además, mediante unas simples modificaciones en algunos parámetros del método de la presente invención, pueden modularse las características
10 de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero, tales como el diámetro medio o el intervalo de longitudes.

Por lo tanto, un primer aspecto de la invención se dirige a un método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero que comprende los pasos de:

- 15 i) proporcionar una mezcla de reacción que comprenda: al menos un agente de revestimiento, al menos una sal metálica de transición y al menos un disolvente polar;
- ii) añadir la mezcla de reacción obtenida en el paso (i) al al menos un reactor;
- 20 iii) calentar el al menos un reactor del paso (ii) a una temperatura entre 30 y 300 °C durante un período comprendido entre 10 min y 7 días, a una presión de al menos 100 KPa, en un horno reactor para obtener una suspensión que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero; donde dicho al menos un reactor comprende un eje longitudinal X-X' y realiza al menos uno de los siguientes movimientos:
25 – un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria, y
– un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'; y
- 30 iv) opcionalmente realizar un proceso de purificación de la suspensión obtenida en el paso (iii) para conseguir una suspensión purificada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

En una divulgación, la presente invención describe los nanohilos metálicos de transición de valencia cero que se pueden obtener por el método de preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente.

35

En una divulgación, la presente invención describe una composición de tinta conductora que comprende los nanohilos metálicos de transición de valencia cero definidos anteriormente y al menos un disolvente.

- 5 En una divulgación, la presente invención describe el uso de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero definidos anteriormente en optoelectrónica, detección bioquímica, imágenes biomédicas, campo de dispersión Raman de superficie mejorada, catálisis, blindaje contra interferencias electromagnéticas y aplicaciones antimicrobianas.
- 10 En un aspecto adicional, la presente invención se dirige a un horno reactor para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero, que comprende:
- una cámara aislada térmicamente, que comprende al menos de una entrada y un medio de control de la temperatura;
 - un transportador adaptado para realizar un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria;
 - 15 – al menos una plataforma giratoria situada sobre el transportador; y
 - al menos un reactor situado sobre la plataforma giratoria; donde dicho al menos un reactor comprende un eje longitudinal X-X'; y donde dicha plataforma giratoria está adaptada para efectuar un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.
- 20

En una divulgación posterior, la presente invención describe una unidad de filtración para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero que comprende:

- 25 a. un receptáculo del filtro que comprende una entrada, una primera salida y una segunda salida; y
- b. al menos un filtro cilíndrico alojado dentro del receptáculo entre la entrada y la primera y la segunda salidas;

donde la entrada y las dos salidas se comunican fluídicamente.

30

DIBUJOS

Figura 1: (a) Vista en perspectiva de un horno reactor de una realización particular de la presente invención, (b) vista superior y vista de sección frontal de un transportador de una realización particular de la presente invención y (c) vista explosionada de una plataforma giratoria con tres reactores de una realización particular de la presente invención.

35

Figura 2: (a) Vista en perspectiva de una unidad de filtrado de una realización particular de la presente invención y (b) vista superior y vista de sección frontal de una unidad de filtrado de una realización particular de la presente invención.

5

Figura 3: Micrografías con microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de alta resolución que muestran los nanohilos de plata sintetizados en el ejemplo 2 en (a) la reacción 4, (b) la reacción 3, (c) la reacción 2 y (d) la reacción 1.

10 Figura 4: (a) Micrografía con microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) de un nanohilo de plata individual de la reacción 2 del ejemplo 2; (b) Microfotografía con TEM de alta resolución de PVP (aproximadamente 1,5 nm de espesor) en la superficie de un nanohilo de plata; (d) Patrón de difracción de electrones de un nanohilo de plata seleccionado al azar; y (c) espectro de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X
15 (EDX, por sus siglas en inglés) del nanohilo de plata.

Figura 5: Micrografía SEM de los nanohilos de plata de la reacción 3 del ejemplo 2 (a) antes y (b) después de un proceso de purificación.

20 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Salvo definición en contrario, todos los términos técnicos y científicos aquí utilizados tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta divulgación. Tal como se utilizan en este documento, las formas singulares “un”, “una”, “el” y
25 “ella” incluyen la referencia al plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero

Como ya se ha dicho, en un primer aspecto, la presente invención hace referencia a un método
30 para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero que comprende los pasos de:

- i) obtener una mezcla de reacción que comprenda: al menos un agente de revestimiento, al menos una sal metálica de transición y al menos un disolvente polar;
- 35 ii) añadir la mezcla de reacción obtenida en el paso (i) al al menos un reactor;

- iii) calentar el al menos un reactor del paso (ii) a una temperatura entre 30 y 300°C durante un período comprendido entre 10 min y 7 días, a una presión de al menos 100 KPa, en un horno reactor para obtener una suspensión que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero;
- 5 donde dicho al menos un reactor comprende un eje longitudinal X-X' y realiza al menos uno de los siguientes movimientos:
- un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria, y
 - un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'; y
- 10 iv) opcionalmente realizar un proceso de purificación de la suspensión obtenida en el paso (iii) para conseguir una suspensión purificada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

En el contexto de la presente invención, el término “nanohilos” hace referencia a nanoestructuras con espesores o diámetros a nanoescala. Algunos ejemplos de nanohilos son, entre otros, las nanobarras, las nanofibras, las nanofibrillas y los nanotubos. En el contexto de la presente invención, la expresión “nanohilos metálicos de transición de valencia cero” se refiere a los nanohilos que comprenden un metal de transición de valencia cero en su composición, preferiblemente un metal de transición de valencia cero seleccionado entre Ag, Cu, Au, Pt, Pd, Co, Zn, Cd, Pb y sus combinaciones; preferiblemente seleccionado de entre Ag, Au, Cu, Pd y Pt; más preferiblemente seleccionado entre Ag, Cu y Pt, aún más preferiblemente Ag.

15

20

En el contexto de la presente invención, la expresión “método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero” comprende la preparación de una suspensión que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero, una suspensión purificada con nanohilos metálicos de transición de valencia cero, lechadas con nanohilos metálicos de transición de valencia cero y/o sólidos que comprenden nanohilos metálicos de transición de valencia cero secos.

25

En el contexto de la presente invención, las expresiones “espesor de los nanohilos” y “diámetro de los nanohilos” son sinónimas. En el contexto de la presente invención, la expresión “diámetro del nanohilo” o “diámetros del nanohilo” se refiere a la dimensión más corta de un nanohilo. En el contexto de la presente invención, la expresión “longitud del nanohilo” o “longitudes del nanohilo” se refiere a la dimensión más larga de un nanohilo.

30

35

En el contexto de la presente invención, la expresión “relación de aspecto” se refiere a la relación entre los tamaños de los nanohilos en las diferentes dimensiones. Como ejemplo no limitativo, la relación de aspecto de un nanohilo metálico de transición de valencia cero es el cociente entre su lado más largo o su longitud y su lado más corto o su diámetro o espesor; es
5 decir, si un nanohilo metálico de transición de valencia cero tiene una longitud de 40.000 nm y un diámetro de 20 nm, su relación de aspecto será de 2000.

En una realización particular, el método de la presente invención es un método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero, como se ha definido
10 anteriormente, donde el metal de transición de valencia cero se selecciona entre Ag, Cu, Au, Pt, Pd, Co, Zn, Cd, Pb y sus combinaciones; preferiblemente donde el metal de transición de valencia cero se selecciona entre Ag, Au, Cu, Pd y Pt; más preferiblemente donde el metal de transición de valencia cero se selecciona entre Ag, Cu y Pt; aún más preferiblemente donde el metal de transición de valencia cero es Ag.

15 En una realización particular, el método definido anteriormente es un método para la preparación de nanohilos metálicos de plata, preferiblemente nanohilos metálicos de plata cristalinos.

20 En una realización preferida, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente son los nanohilos de Ag, Cu, Au, Pt, Pd, Co, Zn, Cd, Pb y sus combinaciones; preferiblemente los nanohilos de Ag, Au, Cu, Pd y Pt; y más preferiblemente los nanohilos de Ag.

25 En una realización particular, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente tienen un diámetro inferior a 500 nm, preferiblemente inferior a 100 nm, más preferiblemente inferior a 50 nm, e incluso más preferiblemente inferior a 20 nm.

30 En una realización particular, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente tienen una longitud superior a 5 micrómetros, preferiblemente entre 5 y 300 micrómetros, y más preferiblemente entre 10 y 200 micrómetros.

35 En una realización particular, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero del método

para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente tienen una relación de aspecto entre 100 y 5000, preferiblemente entre 300 y 2000.

5 En una realización particular, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente son nanohilos metálicos cristalinos de transición de valencia cero, preferiblemente nanohilos metálicos cristalinos de transición de valencia cero en maclado individual, y más preferiblemente nanohilos de plata cristalinos en maclado individual.

10 En el contexto de la presente invención, la expresión “en maclado individual” hace referencia a los nanohilos metálicos de transición de valencia cero cristalinos en los que dos cristales distintos comparten algunos de los mismos puntos de la red cristalina de manera simétrica.

15 En una realización particular, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente tienen una estructura poligonal.

20 En una realización particular, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprenden una capa de agente de revestimiento en su superficie, preferiblemente una capa de agente de revestimiento de PVP en su superficie.

25 El método de la presente invención para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero comprende un paso de (i) proporcionar una mezcla de reacción que comprende: al menos un agente de revestimiento, al menos una sal metálica de transición y al menos un disolvente polar.

30 El término “agente de revestimiento” hace referencia a una molécula orgánica capaz de formar una monocapa que se absorba intensamente sobre la superficie de las nanoestructuras para facilitar su crecimiento anisótropo e impedir la agregación de las nanoestructuras.

35 Algunos ejemplos de agentes protectores adecuados para el método de la presente invención son, entre otros, polímeros y sus copolímeros de polivinilpirrolidona (PVP), poliacrilamida (PAA), butiral de polivinilo (PVB) o poliacrílico (PA), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), vitamina C, vitamina B, ácido dodecilbencenosulfónico (DBS), bromuro de tetrabutilamonio

(TBAB), dodecilsulfonato de sodio (SDS) y sus combinaciones.

En una realización preferida, el al menos un agente de revestimiento del paso (i) es la polivinilpirrolidona (PVP).

5

La polivinilpirrolidona (PVP) es un polímero con diferentes pesos moleculares medios. Algunos ejemplos de pesos moleculares medios de PVP adecuados para el método de la presente invención son, entre otros, 55.000, 360.000, 1.300.000 y similares.

10 En una realización preferida, el al menos un agente de revestimiento es PVP con un peso molecular medio superior a 300.000 (PVP-K300).

La expresión “sal metálica de transición” hace referencia a un compuesto neutro que tiene un ion metálico con carga positiva y un contraión con carga negativa. El contraión puede ser orgánico o inorgánico. Algunos ejemplos de sales metálicas de transición son, entre otros, los nitratos metálicos de transición, los cloruros metálicos de transición, los percloratos metálicos de transición, los acetatos metálicos de transición y similares.

En una realización preferida, la sal metálica de transición se selecciona de un metal de transición de valencia cero entre una sal de Ag, Cu, Au, Pt, Pd, Co, Zn, Cd, Pb y sus combinaciones, preferiblemente seleccionado entre una sal de Ag, Au, Cu, Pd y Pt; preferiblemente seleccionado entre una sal de Ag, Cu y Pt.

En una realización preferida, la al menos una sal metálica de transición es una sal de plata. Algunos ejemplos de sales de plata son, entre otros, el nitrato de plata (AgNO_3), el cloruro de plata (AgCl), el perclorato de plata (AgClO_4), el acetato de plata $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ (o $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) y similares.

En una realización preferida, la al menos una sal metálica de transición del paso (i) es el nitrato de plata (AgNO_3).

En una realización preferida, la mezcla de reacción obtenida en el paso (i) tiene una fracción molar de agente de revestimiento:sal metálica de transición entre 0,1 y 10, preferiblemente entre 1 y 7, más preferiblemente entre 1,5 y 4,5.

35

Normalmente, la sal de plata es soluble en el al menos un disolvente polar y se disocia en el

ion de plata y el contraión de cargas opuestas. La reducción de la sal de plata en el disolvente produce plata elemental. La plata elemental cristaliza o crece para convertirse en una nanoestructura unidimensional, es decir, en nanohilos. El al menos un agente de revestimiento, como el PVP, o el al menos un disolvente polar también pueden tener propiedades reductoras y actuar como agentes reductores, es decir, reducir los iones de plata a plata elemental.

En una realización particular, la mezcla de reacción del paso (i) comprende además al menos un agente reductor.

10 En una realización más particular, el al menos un agente reductor y el al menos un disolvente polar de la mezcla de reacción del paso (i) son el etilenglicol (EG).

El término “disolvente polar” hace referencia a un disolvente con capacidad para disolver la al menos una sal metálica de transición y el al menos un agente de revestimiento. Normalmente, el disolvente polar es un reactivo químico por tener al menos dos grupos hidroxilo, tales como dioles, polioles, glicoles o mezclas de estos. Algunos ejemplos de disolventes polares adecuados para el método de la presente invención son, entre otros, el etilenglicol, el glicerol, la glucosa, la glicerina, el 1,2-propilenglicol, el 1,3-propilenglicol y sus mezclas.

20 En una realización preferida, el al menos un disolvente polar del paso (i) es el etilenglicol (EG).

En una realización particular, la mezcla de reacción del paso (i) comprende además al menos una sal aditiva.

25 En una realización más particular, la mezcla de reacción del paso (i) comprende además al menos dos sales aditivas.

El término “sal aditiva” o “aditivo iónico” se refiere a una sal que contiene especies catiónicas y aniónicas asociadas mediante interacciones iónicas que pueden disociarse fácilmente en disolventes polares tales como el agua, el alcohol, los dioles y los polioles (incluidos el etilenglicol, el glicerol, la glucosa, la glicerina, el 1,2-propilenglicol y el 1,3-propilenglicol). El catión puede ser orgánico, lo que incluye el catión amonio (NH_4^+) o un protón (H^+), o bien puede ser inorgánico. Los aniones suelen ser inorgánicos. Algunos ejemplos de aniones son, entre otros: los halogenuros (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), el sulfato de hidrógeno (HSO_4^-), el sulfato (SO_4^{2-}), el fosfato (PO_4^{3-}), los sulfonatos (RSO_3^-), el arilo, el alquilo y similares.

El término “sal de amonio” hace referencia a una sal formada por un catión de amonio cuaternario (NH_4^+), donde cada uno de los cuatro hidrógenos se puede sustituir por grupos orgánicos. Por lo tanto, el catión de amonio cuaternario sustituido se suele mostrar mediante la fórmula (NR_4^+), donde cada R es igual o diferente e independientemente un alquilo, un alqueniilo, un alquinilo, un arilo, etc. El catión de amonio cuaternario puede crear sal de amonio cuaternario mediante diferentes aniones.

Algunos ejemplos de aniones son, entre otros, los halogenuros (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), el sulfato de hidrógeno (HSO_4^-), el sulfato (SO_4^{2-}), el fosfato (PO_4^{3-}), los sulfonatos (RSO_3^-), el arilo, el alquilo y similares.

Algunos ejemplos de sales de amonio cuaternario son, entre otros, el cloruro de tetrapropilamonio (TPA-C), el bromuro de tetrapropilamonio (TPA-B), el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-Cl), el bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-Br) y sus combinaciones.

En una realización particular, la mezcla de reacción del paso (i) comprende además una al menos una sal aditiva como , donde la al menos una sal aditiva del paso (i) se selecciona entre KCl, KBr, NaCl, NaBr y sus combinaciones.

En una realización preferida, la mezcla de reacción del paso (i) comprende además al menos una sal aditiva como , donde la al menos una sal aditiva del paso (i) se selecciona entre KCl, KBr, NaCl, KBr y una sal de amonio seleccionada entre el grupo de TPA-B, TPA-C, BMIM-Cl y sus combinaciones.

En una realización más preferida, la mezcla de reacción del paso (i) comprende además una al menos una sal aditiva como , donde la al menos una sal aditiva del paso (i) se selecciona entre KBr, TPA-C y sus combinaciones.

En una realización más preferida, la mezcla de reacción del paso (i) comprende además una combinación de TPA-C y KBr.

En una realización más preferida, la mezcla de reacción del paso (i) comprende además NaCl.

En una realización más preferida, la mezcla de reacción del paso (i) comprende además

BMIN-CI.

Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención creen que cambiando las sales aditivas utilizadas en el paso (i) del método de la presente
5 invención se pueden modificar características tales como el diámetro medio o el intervalo de longitudes de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero obtenidos.

En una realización preferida, la mezcla de reacción obtenida en el paso (i) comprende además dos sales aditivas, siempre y cuando al menos una de dichas sales aditivas sea una
10 sal de amonio, y donde la razón de concentraciones molares entre la sal de amonio y la otra sal aditiva se sitúe entre 0,5 y 5, y preferiblemente entre 1 y 3.

En una realización todavía más preferida, la mezcla de reacción obtenida en el paso (i) comprende KBr y TPA-C, donde la fracción molar KBr/TPA-C se sitúa entre 0,5 y 5,
15 preferiblemente entre 1 y 3, y más preferiblemente entre 1,5 y 2,5.

En el contexto de la presente invención, la expresión “mezcla de reacción” hace referencia a una combinación de sustancias diferentes en la que se puede producir una reacción en ciertas condiciones (por ejemplo, a una presión o temperatura determinadas),
20 particularmente para obtener una suspensión que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

En una realización particular, el método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero comprende además:

- 25 - proporcionar
 una solución de al menos un agente de revestimiento en al menos un disolvente polar; y
 una solución de al menos una sal metálica de transición en al menos un disolvente polar; y
- 30 - mezclar la solución de al menos un agente de revestimiento en al menos un disolvente polar y la solución de al menos una sal metálica de transición en al menos un disolvente polar para formar una mezcla de reacción que comprenda al menos un agente de revestimiento, al menos una sal metálica de transición y al menos un disolvente polar.

35

En una realización más particular, el método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero comprende además:

- proporcionar
una solución de al menos un agente de revestimiento en al menos un disolvente polar;
5 una solución de al menos una sal metálica de transición en al menos un disolvente polar; y
una solución de al menos una sal aditiva opcionalmente en al menos un disolvente polar; y
- 10 – añadir a la solución de al menos un agente de revestimiento en al menos un disolvente polar, la solución de al menos una sal aditiva en al menos un disolvente polar y después la solución de al menos una sal metálica de transición en al menos un disolvente polar para formar una mezcla de reacción que comprenda al menos un agente de revestimiento, al menos una sal metálica de transición, al menos una sal
15 aditiva y al menos un disolvente polar.

En una realización todavía más particular, la solución de al menos un agente de revestimiento en al menos un disolvente polar se prepara calentando el al menos un agente de revestimiento en el al menos un disolvente polar y luego enfriándolo.

20

Como ejemplo no limitativo, la PVP como agente de revestimiento puede disolverse completamente en etilenglicol como disolvente polar calentándolo a 80-120 °C durante 2 horas.

- 25 En una realización todavía más particular, la solución de al menos una sal metálica de transición en al menos un disolvente polar se prepara a temperatura ambiente por agitación.

En una realización todavía más particular, la solución de al menos una sal aditiva en al menos un disolvente polar se prepara a temperatura ambiente por agitación.

30

El método de la presente invención para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero comprende un paso (ii) de adición de la mezcla de reacción obtenida en el paso (i) al al menos un reactor.

- 35 En el contexto de la presente invención, el término “reactor” hace referencia a un reactor de alta resistencia a la temperatura y a la presión para procesos de síntesis. Durante la

reacción, se puede aumentar la presión dentro del reactor aplicando una presión exterior al reactor o mediante el gas o el vapor generados por la reacción en el reactor. Algunos ejemplos no limitativos de reactores adecuados para el método de la presente invención son los reactores solvotérmicos o los hidrotérmicos, tales como las autoclaves selladas. En una
5 realización particular, el al menos un reactor del paso (ii) es capaz de mantener la presión entre 1 y 500 kPa, preferiblemente entre 100 y 400 kPa, y más preferiblemente entre 100 y 200 kPa.

En una realización particular, el al menos un reactor del paso (ii) es un reactor solvotérmico.
10

En una realización más particular, el al menos un reactor del paso (ii) comprende al menos un material químicamente inerte y al menos un material termoconductor.

En una realización más particular, el al menos un reactor del paso (ii) comprende
15 a. al menos un material químicamente inerte seleccionado entre politetrafluoroetileno (PTFE), cerámica, sílice y sus combinaciones; y
b. al menos un material termoconductor seleccionado entre acero inoxidable, aluminio, cobre, bronce, cromo, latón, berilio y sus combinaciones.

20 Algunos ejemplos de reactores solvotérmicos adecuados para el método de la presente invención son, entre otros, los reactores de acero inoxidable revestidos de PTFE, los reactores de aluminio revestidos de PTFE y similares.

En una realización preferida, se selecciona el al menos un reactor del paso (ii) entre un
25 reactor de acero inoxidable revestido de PTFE y un reactor de aluminio revestido de PTFE, preferiblemente es un reactor de aluminio revestido de PTFE.

En una realización particular, el al menos un reactor del paso (ii) es un reactor de aluminio revestido de PTFE que comprende una capa de revestimiento interno de PTFE entre 50 y
30 500 micrómetros.

En una realización particular, el al menos un reactor del paso (ii) es un reactor de aluminio revestido de PTFE con una capa externa de aluminio entre 0,1 y 5 mm.

35 En una realización particular, el al menos un reactor del paso (ii) posee una capacidad entre 25 ml y 10.000 ml, preferiblemente entre 500 ml y 5000 ml; más preferiblemente entre 1000 y

3000 ml.

Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención creen que el uso de al menos un reactor de aluminio revestido de PTFE en el método de la presente
5 invención permite obtener nanohilos metálicos de transición de valencia cero de alto rendimiento con una relación de aspecto uniforme y controlada.

Además, los autores de la presente invención creen que el método de la presente invención es capaz de utilizar varios reactores solvotérmicos de mayor capacidad y que, por lo tanto, se
10 puede ampliar.

El método de la presente invención para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero comprende un paso (iii) de calentar el al menos un reactor del paso (ii) a una temperatura entre 30 y 300 °C durante un período entre 10 min y 7 días a una presión de al
15 menos 100 KPa en un horno reactor para obtener una suspensión que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero;

donde dicho al menos un reactor comprende un eje longitudinal X-X' y realiza al menos uno de los siguientes movimientos:

- un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria, y
- 20 – un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.

En una realización particular, el paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además el
25 calentamiento del al menos un reactor del paso (ii) a una temperatura entre 30 y 300 °C, preferiblemente entre 100 y 200 °C, y más preferiblemente entre 120 y 180 °C.

En una realización particular, el paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además el
30 calentamiento del al menos un reactor del paso (ii) durante un periodo entre 10 min y 7 días, preferiblemente entre 1 hora y 50 horas, y más preferiblemente entre 2 horas y 40 horas.

En una realización particular, el paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además el
35 calentamiento del al menos un reactor del paso (ii) a una presión de al menos 100 KPa, preferiblemente de al menos 120 KPa, y más preferiblemente de al menos 140 KPa. En una

realización particular, el paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además una presión entre 1 y 1000 kPa, preferiblemente entre 1 y 500 kPa, más preferiblemente entre 100 y 400 kPa, y todavía más preferiblemente entre 100 y 200 kPa. El término “kPa” o “KPa” se entiende como la
 5 unidad de presión kilopascal, tal como se conoce en la técnica (es decir, 1 Pa en unidades básicas del sistema internacional [SI] es igual a $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$).

En una realización más particular, el paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además calentar el
 10 al menos un reactor del paso (ii) a una temperatura entre 100 y 200 °C durante un período entre 1 hora y 50 horas a una presión de al menos 120 KPa en un horno reactor para obtener una suspensión que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero; donde dicho al menos un reactor comprende un eje longitudinal X-X' y al menos uno de los siguientes movimientos:

- 15
- un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria, y
 - un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.

En una realización todavía más particular, el paso (iii) del método para la preparación de
 20 nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además calentar el al menos un reactor del paso (ii) a una temperatura entre 120 y 190 °C durante un período entre 2 horas y 40 horas a una presión de al menos 140 KPa en un horno reactor para obtener una suspensión que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero; donde dicho al menos un reactor comprende un eje longitudinal X-X' y realiza al menos uno de
 25 los siguientes movimientos:

- un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria, y
- un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X.

30 En una realización particular, el paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además el calentamiento del al menos un reactor del paso (ii) a una temperatura entre 120 y 190 °C; donde dicho calentamiento del al menos un reactor del paso (ii) comprende los pasos siguientes:

- 35
- a. calentar el al menos un reactor desde una temperatura inicial hasta una temperatura final entre 120 y 190 °C;

- b. mantener una temperatura entre 120 y 190 °C durante cierto tiempo;
- c. opcionalmente realizar una combinación de los pasos a) y b); y/o
- d. hacer descender la temperatura hasta la temperatura ambiente.

5 En el contexto de la presente invención, la expresión “temperatura ambiente” hace referencia a una temperatura entre 15 grados centígrados (°C) y 25 °C.

En una realización particular, el paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además el calentamiento del al menos un reactor del paso (ii) a una temperatura entre 120 y 190 °C; donde dicho calentamiento del al menos un reactor del paso (ii) comprende los pasos siguientes:

- a. calentar el al menos un reactor desde una temperatura inicial hasta una temperatura final entre 120 y 190 °C;
- 15 b. mantener un valor de temperatura entre 120 y 190 °C durante un periodo entre 5 y 50 horas;
- c. opcionalmente realizar una combinación de los pasos a) y b); y/o
- d. hacer descender la temperatura hasta la temperatura ambiente.

20 El método de la presente invención para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero comprende un paso (iii) de calentamiento del al menos un reactor del paso (ii); donde dicho al menos un reactor comprende un eje longitudinal X-X' y realiza al menos uno de los movimientos siguientes:

- un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria, y
- 25 - un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.

En una realización particular, el al menos un reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero realiza al menos un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.

En una realización particular, el al menos un reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero realiza simultáneamente un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X', así como un movimiento de traslación a lo largo de una

trayectoria.

En el contexto de la presente invención, la expresión “movimiento de traslación” se refiere al desplazamiento desde un punto del espacio hasta otro. Algunos ejemplos de movimiento de
 5 traslación son, entre otros, el desplazamiento del al menos un reactor de la presente invención desde un punto del espacio hasta otro siguiendo una trayectoria lineal, en bucle, orbital, elíptica o circular y/o combinaciones de ellas.

En el contexto de la presente invención, el término “trayectoria” hace referencia al recorrido o
 10 ruta que sigue el al menos un reactor de la presente invención mientras realiza un movimiento de traslación. Algunos ejemplos de trayectoria adecuada para el método de la presente invención son, entre otros, una trayectoria lineal, en bucle, orbital, elíptica o circular y/o combinaciones de ellas.

15 En el contexto de la presente invención, el término “trayectoria cerrada” hace referencia al recorrido o ruta que sigue el al menos un reactor de la presente invención mientras realiza un movimiento de traslación que comienza y termina en el mismo punto del espacio. Algunos ejemplos de trayectoria cerrada adecuada para el método de la presente invención son, entre otros, una trayectoria lineal, en bucle, orbital, elíptica o circular y/o combinaciones de ellas.

20 En el contexto de la presente invención, la expresión “movimiento de rotación” se refiere al movimiento producido alrededor de un eje o centro (o punto) de rotación, es decir, el número de rotaciones realizadas alrededor de un eje de rotación. Algunos ejemplos de ejes de rotación adecuados para el método de la presente invención son, entre otros, un eje longitudinal X-X’
 25 del al menos un reactor de la presente invención y un eje W-W’ paralelo a dicho eje longitudinal X-X’. Algunos ejemplos de movimientos de rotación son, entre otros, los movimientos concéntricos o excéntricos alrededor de un eje de rotación.

En el contexto de la presente invención, la expresión “un eje longitudinal X-X’” se refiere a un
 30 eje longitudinal de rotación de un reactor paralelo a su longitud que pasa por su centro y constituye un eje de simetría. Como ejemplo no limitativo, para un reactor cilíndrico su eje longitudinal X-X’ es paralelo a su longitud y pasa por su centro.

En una realización particular, el movimiento de traslación del paso (iii) del método de la
 35 presente invención es un movimiento de traslación uniforme.

En una realización particular, el movimiento de rotación del paso (iii) del método de la presente invención es un movimiento de rotación uniforme.

5 En el contexto de la presente invención, la expresión “movimiento uniforme” hace referencia a un movimiento a una velocidad constante (en el que la velocidad permanece constante), es decir, sin aceleración, y en particular a un movimiento a una velocidad constante del al menos un reactor de la presente invención.

10 En el contexto de la presente invención, el término “rpm” es una medida de la frecuencia; donde i) con respecto al movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada, “rpm” se refiere al número de trayectorias cerradas completas realizadas en un período (un minuto); y ii) con respecto al movimiento de rotación, “rpm” se refiere al número de rotaciones completas realizadas en un período alrededor del eje longitudinal X-X’ o alrededor de un eje W-W’ paralelo a dicho eje longitudinal X-X’. Como ejemplo no limitativo, “rpm” es una medida de

15 frecuencia que se refiere al número de veces que el al menos un reactor de la presente invención completa una trayectoria cerrada en un minuto mientras realiza un movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada o ii) con el número de veces que el al menos un reactor gira alrededor de su eje longitudinal X-X’ o alrededor de un eje W-W’ paralelo a dicho eje longitudinal X-X’ mientras realiza un movimiento de rotación.

20 En una realización particular, el al menos un reactor del paso (iii) realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria lineal.

25 En una realización particular, el al menos un reactor del paso (iii) realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria lineal a una velocidad constante entre 0,1 y 10 m/min.

En una realización particular, el al menos un reactor del paso (iii) realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada.

30 Algunos ejemplos de trayectoria cerrada adecuada para el método de la presente invención son, entre otros, una trayectoria cerrada en bucle, orbital, elíptica o circular y/o combinaciones de ellas.

35 En una realización particular, el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada o el movimiento de rotación del paso (iii) se realizan a una frecuencia constante entre 1 y 100 rpm; más preferiblemente a una frecuencia constante entre 1 y 50 rpm.

En una realización más particular, el al menos un reactor del paso (iii) realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada a una frecuencia constante entre 1 y 100 rpm, preferiblemente a una frecuencia constante entre 1 y 50 rpm, y más preferiblemente a una
5 frecuencia constante entre 1 y 10 rpm.

En una realización particular, el al menos un reactor del paso (iii) realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada circular alrededor de un eje Y-Y' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.
10

En una realización más particular, el al menos un reactor del paso (iii) realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada circular alrededor de un eje Y-Y' paralelo a dicho eje longitudinal X-X' a una frecuencia constante entre 1 y 100 rpm, preferiblemente a una frecuencia constante entre 1 y 50 rpm, y más preferiblemente a una frecuencia constante entre
15 1 y 10 rpm.

En una realización particular, el al menos un reactor del paso (iii) realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada elíptica alrededor de un eje Y-Y' paralelo o perpendicular a dicho eje longitudinal X-X'.
20

En una realización más particular, el al menos un reactor del paso (iii) realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada elíptica alrededor de un eje Y-Y' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.
25

En una realización más particular, el al menos un reactor del paso (iii) realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada elíptica alrededor de un eje Y-Y' perpendicular a dicho eje longitudinal X-X'.
30

En una realización más particular, el al menos un reactor del paso (iii) realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada elíptica alrededor de un eje Y-Y' paralelo a dicho eje longitudinal X-X' a una frecuencia constante entre 1 y 100 rpm, preferiblemente a una frecuencia constante entre 1 y 50 rpm, y más preferiblemente a una frecuencia constante entre
35 1 y 10 rpm.

En una realización particular, el al menos un reactor realiza el movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X' a una
40

frecuencia constante entre 1 y 100 rpm, preferiblemente a una frecuencia constante entre 1 y 50 rpm.

5 Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que cuando el al menos un reactor realiza el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria en el paso (iii) del método de la presente invención, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero de la suspensión obtenida son homogéneos y tienen una relación de aspecto uniforme entre sí. Además, cuando dicho al menos un reactor es al menos dos reactores, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero que se
10 consiguen en la suspensión obtenida en cada uno de los al menos dos reactores son homogéneos y tienen una relación de aspecto uniforme entre sí.

15 Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que cuando el al menos un reactor con un eje longitudinal X-X' realiza el movimiento de rotación alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X', en el paso (iii) del método de la presente invención, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero de la suspensión obtenida tienen una relación de aspecto más alta que cuando el al menos un reactor no realiza un movimiento de rotación. En particular, cuando el al menos un reactor realiza el movimiento de rotación a unas 50 rpm, los nanohilos metálicos de transición
20 de valencia cero de la suspensión obtenida poseen una mayor longitud. Por lo tanto, los autores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que la relación de aspecto de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero se puede modular cambiando las condiciones del movimiento de rotación.

25 Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que cuando el al menos un reactor con un eje longitudinal X-X' realiza el movimiento de rotación alrededor de dicho eje longitudinal X-X', el intervalo de longitudes de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero se estrecha, es decir, que los nanohilos metálicos de transición de valencia cero son más uniformes.

30 En una realización particular, el al menos un reactor del método de la presente invención es al menos dos reactores.

35 En una realización particular, el al menos un reactor del método de la presente invención es al menos dos reactores, donde dichos dos reactores realizan el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria y el movimiento de rotación alrededor de un eje W-W' paralelo al

mencionado eje longitudinal X-X'.

En una realización particular, el al menos un reactor del método de la presente invención es al menos dos reactores, donde dichos dos reactores realizan simultáneamente el movimiento de
5 traslación siguiendo una trayectoria y el movimiento de rotación alrededor de un eje W-W' paralelo al mencionado eje longitudinal X-X'.

En una realización más particular, el al menos un reactor del método de la presente invención es al menos tres reactores.

10 En una realización particular, el al menos un reactor del método de la presente invención es al menos tres reactores, donde dichos tres reactores realizan el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria y el movimiento de rotación alrededor de un eje W-W' paralelo al mencionado eje longitudinal X-X'.

15 En una realización particular, el al menos un reactor del método de la presente invención es al menos tres reactores, donde dichos tres reactores realizan simultáneamente el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria y el movimiento de rotación alrededor de un eje W-W' paralelo al mencionado eje longitudinal X-X'.

20 En una realización particular, el al menos un reactor se calienta mediante un horno reactor.

En una realización particular, el paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además un horno
25 reactor; dicho horno reactor comprende:

- una cámara aislada térmicamente, que comprende al menos una entrada y un medio de control de la temperatura;
- un transportador adaptado para realizar el movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria; y
- 30 – al menos una plataforma giratoria situada sobre el transportador, donde dicha plataforma giratoria está adaptada para efectuar el movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor del eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'; y
- donde el al menos un reactor está situado sobre la plataforma giratoria.

35 En una realización más particular, el paso (iii) del método para la preparación de nanohilos

metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además un horno reactor (1); dicho horno reactor (1) comprende:

- una cámara aislada térmicamente (1.1), que comprende al menos una entrada (1.2) y un medio de control de la temperatura;
- 5 – un transportador (2) adaptado para realizar un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria;
- al menos una plataforma giratoria (3) situada sobre el transportador (2); y
- al menos un reactor (4) situado sobre la plataforma giratoria (3), donde dicho al menos un reactor (4) comprende un eje longitudinal X-X'; y
- 10 – donde dicha plataforma giratoria (3) está adaptada para efectuar un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'; y
- donde el al menos un reactor (4) está situado sobre la plataforma giratoria; preferiblemente como se muestra en la Figura 1.

15 En el contexto de la presente invención, la expresión “cámara aislada térmicamente” hace referencia a una cámara que mantiene en su interior una temperatura relativa constante. Dicha cámara aislada térmicamente comprende opcionalmente medios para transferir la energía térmica por convección y radiación. Además, dicha cámara puede ser capaz de mantener la
 20 presión o ser adecuada para mantenerla, preferiblemente una presión entre 1 y 500 kPa, más preferiblemente entre 100 y 200 kPa.

En el contexto de la presente invención, la expresión “medios de control de la temperatura” hace referencia a medios capaces de mantener una temperatura constante dentro de la
 25 cámara aislada térmicamente durante cierto período y/o modificar la temperatura desde un valor inicial hasta llegar a un valor final durante cierto período dentro de la cámara aislada térmicamente, y opcionalmente incluir sensores de temperatura.

En el contexto de la presente invención, el término “transportador” hace referencia a una pieza
 30 habitual en los equipos de manipulación mecánica que traslada materiales de un lugar a otro siguiendo una trayectoria y que está adaptada para efectuar un número determinado de trayectorias durante cierto tiempo.

En una realización más particular, el transportador comprende al menos una superficie de
 35 transporte de cargas.

En una realización más particular, el transportador comprende un elemento de tracción doble especialmente adaptado para describir una trayectoria curva, como una trayectoria circular.

- 5 En el contexto de la presente invención, la expresión “plataforma giratoria” hace referencia a una plataforma adaptada para girar alrededor de un eje fijo, donde dicha plataforma está adaptada para describir un número determinado de rotaciones durante cierto tiempo.

En una realización particular, la plataforma giratoria de la presente invención comprende un
10 soporte de reactor, preferiblemente un soporte de reactor adecuado para mantener presiones entre 1 y 500 kPa, más preferiblemente entre 100 y 200 kPa.

En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además
15 un horno reactor de convección natural, un horno reactor de aire forzado o combinaciones de ellos.

En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además
20 medios de circulación del aire.

En el contexto de la presente invención, los medios de circulación del aire son, por ejemplo, un ventilador que acelere la transferencia de calor (convección) y el intercambio de aire dentro de la cámara térmicamente aislada del horno reactor de la presente invención y que distribuya la
25 temperatura homogéneamente dentro de la cámara térmicamente aislada.

En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además la al menos una plataforma giratoria adaptada para realizar el movimiento de rotación alrededor
30 del eje longitudinal X-X' o alrededor del eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X' al mismo tiempo que el movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria del transportador.

En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además
35 el transportador adaptado para realizar un movimiento de traslación siguiendo una trayectoria lineal a una velocidad constante entre 0,1 y 1 m/min, preferiblemente entre 0,2 y 0,80 m/min,

más preferiblemente entre 0,3 y 0,6 m/min.

En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además
5 el transportador adaptado para realizar un movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada a una frecuencia constante entre 1 y 100 rpm, preferiblemente a una frecuencia constante entre 1 y 50 rpm, más preferiblemente a una frecuencia constante entre 1 y 10 rpm.

En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de
10 nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además la al menos una plataforma giratoria del horno reactor adaptada para realizar un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X' a una frecuencia constante entre 1 y 100 rpm, preferiblemente a una frecuencia constante entre 1 y 60 rpm, y más preferiblemente a 50 rpm.

15 En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además o bien la al menos una plataforma giratoria del horno reactor adaptada para realizar un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo
20 a dicho eje longitudinal X-X' o el transportador adaptado para realizar un movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada a una frecuencia constante entre 1 y 100 rpm, más preferiblemente a una frecuencia constante entre 1 y 50 rpm.

En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de
25 nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además el al menos un reactor situado sobre la plataforma giratoria.

En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de
30 nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además el al menos un reactor situado en el centro de la plataforma giratoria.

En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de
35 nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además al menos dos reactores situados sobre la al menos una plataforma giratoria.

En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de

nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además al menos dos reactores situados sobre la al menos una plataforma giratoria a una distancia similar del centro de la plataforma.

- 5 En una realización particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además al menos dos reactores situados sobre la al menos una plataforma giratoria a una distancia similar del centro de la plataforma, donde dicha distancia es menos del doble del diámetro exterior del reactor, preferiblemente entre 1 y 1000 cm desde el centro del reactor hasta el
10 centro de la plataforma, más preferiblemente entre 2 y 35 cm desde el centro del reactor hasta el centro de la plataforma giratoria.

En el contexto de la presente invención, la expresión “situado/a sobre” en relación con el al menos un reactor o con los dos reactores situados sobre la al menos una plataforma giratoria
15 guarda relación con que dichos reactores estén colocados y fijados en un punto determinado sobre dicha al menos una plataforma giratoria . A modo de ejemplos no limitativos:

- cuando un reactor que comprende un eje longitudinal X-X' está situado en el centro de la plataforma giratoria, dicho reactor es capaz de realizar un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X';
- 20 – cuando un reactor que comprende un eje longitudinal X-X' está situado a una distancia del centro de la plataforma giratoria, de modo que dicha distancia es menos del doble del diámetro exterior del reactor, dicho reactor es capaz de realizar un movimiento de rotación alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'; y
- cuando al menos dos reactores que comprenden un eje longitudinal X-X' están situados a
25 una distancia similar del centro de la plataforma giratoria, de modo que dicha distancia es menos del doble del diámetro exterior de los al menos dos reactores, los al menos dos reactores son capaces de realizar un movimiento de rotación alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.

- 30 En una realización más particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente situado sobre la al menos una plataforma giratoria a una distancia del centro de la plataforma giratoria, dicho al menos un reactor es capaz de realizar una rotación excéntrica alrededor del eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.

- 35 En una realización más particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación

de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además al menos dos reactores situados sobre la al menos una plataforma giratoria a una distancia similar del centro de la plataforma giratoria; ambos reactores son capaces de realizar una rotación excéntrica alrededor del eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.

5

En una realización más particular, el horno reactor del paso (iii) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente es adecuado para mantener una presión entre 100 y 200 kPa; preferiblemente es un reactor solvotérmico o hidrotérmico tal como se conoce en la técnica, más preferiblemente comprende un autoclave sellado.

10

Durante el período de calentamiento del paso (iii), la mezcla de reacción se vuelve más viscosa y turbia, hasta que la presencia de un color gris o verde indica que la suspensión comprende nanohilos de plata.

15

El método de la presente invención para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero comprende un paso (iv) de realización opcional de un proceso de purificación de la suspensión obtenida en el paso (iii) para obtener una suspensión purificada que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

20

En una realización particular, el proceso de purificación del paso (iv) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende un proceso de filtración.

25 En una realización particular, el proceso de purificación del paso (iv) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende:

- a. realizar una filtración angular de la suspensión del paso (iv) para obtener un retenido que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero;
- 30 b. dispersar el retenido obtenido en el paso (a) en un disolvente para formar un flujo de entrada que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero; y
- c. realizar una filtración de flujo tangencial del flujo de entrada obtenido en el paso (b) para obtener una suspensión purificada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero; y
- 35 d. opcionalmente, repetir los pasos del (a) al (c).

En una realización particular, el proceso de purificación del paso (iv) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además la repetición de uno o más de los pasos del (a) al (c).

5 En el contexto de la presente invención, el término “purificación” hace referencia a la reducción de materiales no deseados en la suspensión purificada. En el contexto de la presente invención, la suspensión purificada comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero. Algunos ejemplos de materiales no deseados son, entre otros, los disolventes, las nanopartículas tales como las nanopartículas metálicas de transición de valencia cero, las
10 sales, los agentes de revestimiento y similares. Algunos ejemplos de nanopartículas metálicas de transición de valencia cero son, entre otros, las nanopartículas de Ag, Cu, Au, Pt, Pd, Co, Zn, Cd, Pb y sus combinaciones, preferiblemente las nanopartículas de Ag, Au, Cu, Pd y Pt, más preferiblemente las nanopartículas de Ag.

15 En el contexto de la presente invención, el término “retenido” hace referencia al material que retiene el filtro durante un paso de purificación. Un ejemplo no limitativo de retenido es un sólido retenido o un lodo que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

En el contexto de la presente invención, la expresión “flujo de entrada” hace referencia al flujo
20 que alimenta la unidad de filtración y que opcionalmente entra a través de la entrada de esta última.

En una realización particular, el “flujo de entrada” del paso (iv) es una suspensión que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

25 En el contexto de la presente invención, la expresión “flujo de filtración” hace referencia al flujo que sale de la unidad de filtración después de salir por el filtro como permeado o filtrado y que opcionalmente sale por la salida de la unidad de filtración. Ejemplos no limitativos de materiales que puede comprender el flujo de filtración son disolventes, iones y nanopartículas.

30 En el contexto de la presente invención, la expresión “filtración angular” hace referencia a un proceso de filtración donde el flujo de entrada y la dirección del flujo de filtración forman un ángulo entre 90 y 180 grados, preferiblemente entre 100 y 170 grados.

35 En el contexto de la presente invención, las expresiones “filtración de flujo tangencial” o “filtración de flujo cruzado” hacen referencia a una filtración en la que el flujo de entrada y la

dirección del flujo de filtración forman un ángulo de aproximadamente 90 grados.

En una realización particular, el proceso de purificación del paso (iv) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente
5 comprende además una suspensión purificada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero, preferiblemente nanohilos de plata.

En una realización particular, el proceso de purificación del paso (iv) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente
10 comprende además una suspensión purificada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero y nanopartículas metálicas de transición de valencia cero, donde el porcentaje en peso de las nanopartículas metálicas de transición de valencia cero es inferior al 20 %, preferiblemente inferior al 10 %, más preferiblemente inferior al 5 %, todavía más preferiblemente inferior al 1 %.

15 Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención creen que el proceso de purificación de la presente invención permite obtener una suspensión de nanohilos metálicos de transición de valencia cero con un porcentaje en peso de nanopartículas más bajo. En particular, los autores de la presente invención han descubierto
20 sorprendentemente que el paso de purificación del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero de la presente invención da lugar a nanohilos metálicos de transición de valencia cero muy purificados sin provocar agregaciones ni daños en la estructura de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero. Además, el proceso de purificación de la presente invención es respetuoso con el medio ambiente y apto para
25 procesos de purificación a gran escala. Además, el proceso de purificación de la presente invención permite el uso de filtros de larga duración y resistentes.

En una realización particular, el método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además la dilución de la
30 suspensión que comprende los nanohilos metálicos de transición de valencia cero resultantes del paso (iii) para formar una suspensión diluida que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero, preferiblemente diluyendo la suspensión resultante del paso (iii) 20 veces para formar una suspensión diluida que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero, más preferiblemente diluyendo la suspensión resultante del paso (iii)
35 40 veces para formar una suspensión diluida que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

En una realización particular, el método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además secar la suspensión purificada de nanohilos metálicos de transición de valencia cero del paso (iv) para obtener
5 nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

Además, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero purificados y secos obtenidos por el método definido anteriormente pueden volver a dispersarse fácilmente, por ejemplo, mediante una suave agitación mecánica, en agua y/o en disolventes orgánicos. Las
10 redispersiones resultantes de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero purificados presentan una gran estabilidad, por lo que no es necesario añadir tensioactivos o estabilizadores que produzcan residuos indeseados. Algunos ejemplos no limitativos de disolventes redispersantes son, entre otros, el agua y alcoholes como el metanol, el etanol, el isopropanol y similares.

15 Las redispersiones resultantes en disolventes adecuados son estables para caracterizaciones y almacenamiento, pero también para la preparación de composiciones de tintas conductoras.

En una realización particular, la filtración de flujo tangencial del paso (c) del proceso de purificación del paso (iv) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además la recirculación del flujo de entrada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero.
20

En el contexto de la presente invención, el término “recircular” hace referencia a hacer circular continuamente el flujo de entrada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero durante la filtración de flujo tangencial.
25

En una realización particular, la filtración de flujo tangencial del paso (c) del proceso de purificación del paso (iv) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además la recirculación del flujo de entrada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero a un intervalo de caudales entre 10 y 2500 ml/min por filtro, preferiblemente entre 25 y 1500 ml/min por filtro, más preferiblemente entre 50 y 750 ml/min por filtro.
30

En una realización particular, la filtración de flujo tangencial del paso (c) del proceso de purificación del paso (iv) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además la recirculación del flujo de entrada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero durante un periodo entre 1 y 5 200 horas, preferiblemente entre 5 y 150 horas, todavía más preferiblemente entre 6 y 100 horas.

En una realización particular, el proceso de purificación del paso (iv) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente 10 comprende además una unidad de filtración (F) que comprende:

- a. un receptáculo del filtro que comprende una entrada, una primera salida y una segunda salida;
 - b. al menos un filtro cilíndrico alojado dentro del receptáculo entre la entrada y la primera y la segunda salidas; y
- 15 donde la entrada y las dos salidas se comunican fluídicamente.

En una realización más particular, el proceso de purificación del paso (iv) del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende además una unidad de filtración (F) que comprende:

- 20 a. un receptáculo del filtro que comprende una entrada (10), una primera salida (20) y una segunda salida (30);
 - b. al menos un filtro cilíndrico alojado dentro del receptáculo entre la entrada (10) y la primera (20) y la segunda salidas (30); y
- donde la entrada (10) y las dos salidas (20) y (30) se comunican fluídicamente, 25 preferiblemente como se muestra en la Figura 2.

En una realización particular, el filtro cilíndrico es al menos 2 filtros en paralelo alojados dentro del receptáculo de la unidad de filtración, preferiblemente al menos 5 filtros, más preferiblemente al menos 10 filtros.

30 En una realización particular, el filtro cilíndrico del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende al menos un material seleccionado entre cerámicas, metales y aleaciones como el acero inoxidable, preferiblemente aleaciones tales como las de acero inoxidable, más preferiblemente acero

inoxidable.

5 En una realización particular, el al menos un filtro cilíndrico del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente es un filtro de acero inoxidable.

10 En una realización particular, el al menos un filtro cilíndrico del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente comprende una malla metálica, preferiblemente una malla metálica de acero inoxidable.

15 En una realización particular, el al menos un filtro cilíndrico del método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente tiene un diámetro de poro entre 0,01 y 10 micrómetros, preferiblemente entre 0,1 y 5 micrómetros, más preferiblemente entre 0,5 y 3 micrómetros.

20 El dispositivo de filtración para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente es fácil de limpiar, resiste varios usos y evita la agregación de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

20 Nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

Según una divulgación, la invención describe los nanohilos metálicos de transición de valencia cero que se pueden obtener por el método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente en cualquiera de sus realizaciones.

25 En una realización particular, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero definidos anteriormente son nanohilos de plata cristalinos.

30 En una realización particular, los nanohilos metálicos de transición de valencia cero definidos anteriormente tienen un diámetro inferior a 70 nm y una relación de aspecto superior a 500; preferiblemente los nanohilos metálicos de transición de valencia cero definidos anteriormente

tienen un diámetro inferior a 50 nm y una relación de aspecto superior a 700; más preferiblemente los nanohilos metálicos de transición de valencia cero definidos anteriormente tienen un diámetro inferior a 30 nm y una relación de aspecto superior a 1000.

5 Composición de tinta conductora.

Según una divulgación, la invención describe una composición de tinta conductora que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero obtenidos por el método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero definido anteriormente en
10 cualquiera de sus realizaciones.

Además, la buena humectación o secado de la suspensión purificada que comprende los nanohilos metálicos de transición de valencia cero definidos anteriormente permite usarlos para recubrir diferentes sustratos.

15 En una realización particular, la composición de tinta conductora con nanohilos metálicos de transición de valencia cero es capaz de recubrir una superficie.

20 En una realización particular, la composición de tinta conductora definida anteriormente comprende además un disolvente.

Usos.

25 Según una divulgación, la invención describe el uso de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero definidos anteriormente en optoelectrónica, detección bioquímica, imágenes biomédicas, campo de dispersión Raman de superficie mejorada, catálisis, blindaje contra interferencias electromagnéticas y aplicaciones antimicrobianas.

Horno reactor.

30

Según un aspecto adicional, la invención se dirige a un horno reactor para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero, que comprende:

- una cámara aislada térmicamente, que comprende al menos una entrada y un medio de control de la temperatura;
- 5 - un transportador adaptado para realizar un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria;
- al menos una plataforma giratoria situada sobre el transportador; y
- al menos un reactor situado sobre la plataforma giratoria, donde dicho al menos un reactor comprende un eje longitudinal X-X'; y
- 10 donde dicha plataforma giratoria está adaptada para efectuar un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.

Una realización particular de la presente invención se dirige a un horno reactor (1) para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero, que comprende:

- una cámara aislada térmicamente (1.1), que comprende al menos una entrada (1.2) y un medio de control de la temperatura;
- un transportador (2) adaptado para realizar un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria;
- 20 - al menos una plataforma giratoria (3) situada sobre el transportador (2); y
- al menos un reactor (4) situado sobre la plataforma giratoria (3), donde dicho al menos un reactor (4) comprende un eje longitudinal X-X'; y
- donde dicha plataforma giratoria (3) está adaptada para efectuar un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal
- 25 X-X', preferiblemente como se muestra en la Figura 1.

En una realización particular, el horno reactor de la presente invención es para la preparación de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero de la presente invención antes descrita.

30

Unidad de filtración.

Según una divulgación, la invención describe una unidad de filtración (F) que comprende:

- a. un receptáculo del filtro que comprende una entrada, una primera salida y una segunda salida;

b. al menos un filtro cilíndrico alojado dentro del receptáculo entre la entrada y la primera y la segunda salidas; y
donde la entrada y las dos salidas se comunican fluidicamente.

5 Una realización particular de la presente invención está dirigida a una unidad de filtración (F) que comprende:

c. un receptáculo del filtro que comprende una entrada (10), una primera salida (20) y una segunda salida (30);

10 d. al menos un filtro cilíndrico alojado dentro del receptáculo entre la entrada (10) y la primera (20) y la segunda salidas (30); y
donde la entrada (10) y las dos salidas (20) y (30) se comunican fluidicamente, preferiblemente como se muestra en la Figura 2.

En una realización particular, el al menos un filtro cilíndrico comprende además una malla de alambre de acero inoxidable, donde dicha malla de alambre tiene un intervalo de diámetros de poro entre 0,01 y 10 micrómetros.

En una realización particular, la unidad de filtración de la presente invención es para la preparación de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero de la presente invención antes descrita.

El horno reactor para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero presenta todas las ventajas y características definidas anteriormente para el método de preparación de los nanohilos metálicos de transición de valencia cero de la presente invención en cualquiera de sus realizaciones.

EJEMPLOS

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que en ningún caso limitan el alcance de la invención.

Ejemplo 1: Preparación de nanohilos de plata usando tres hornos diferentes.

Las soluciones siguientes se prepararon de forma independiente:

- Solución de 1,27 mg/ml de KBr en etilenglicol (EG) (solución madre de KBr);
 - Solución de 2,06 mg/ml de cloruro de tetrapropilamonio (TPA-C) en EG (solución madre de TPA-C);
 - Solución de 8,83 mg/ml de polivinilpirrolidona (PVP) en EG (solución de PVP); y
- 5 – Solución de 10,71 mg/ml de AgNO_3 en EG (solución de AgNO_3).

Procedimiento: La solución de PVP antes descrita se calentó a 110 °C removiéndola vigorosamente usando un matraz de fondo redondo de 500 ml en un baño de aceite con una sonda de temperatura. Una vez estabilizada la temperatura a 110 °C, la solución se mantuvo a dicha temperatura durante 2 horas y después se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. Posteriormente se añadió una mezcla de soluciones madre de TPA-C y KBr con una fracción molar de 1,65 de TPA-C/KBr, y después se agregó la solución de AgNO_3 (en ese orden) a la solución de PVP removiéndolo a temperatura ambiente para formar una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se removió durante 5 min más a temperatura ambiente y se dividió en partes iguales entre 15 reactores solvotérmicos (reactores de acero inoxidable revestidos de PTFE) de 50 ml de capacidad cada uno.

A continuación, se usaron tres hornos diferentes para calentar los reactores que contenían la misma mezcla de reacción. Dichos hornos eran del modo siguiente:

- 20
- a. un horno de convección, donde la energía térmica se transfería por convección y radiación a la carga de la cámara; el horno de convección utilizado era un Nahita™ serie 631 PLUS;
 - 25 b. un horno de circulación de aire, donde la energía térmica se transfería por convección y radiación a la carga de la cámara; y un ventilador aceleraba la transferencia de calor (convección) y el intercambio de aire, y distribuía la temperatura de manera homogénea dentro de la cámara; el horno de circulación de aire utilizado era un POL-EKO™, modelo SLW 400; y
 - 30 c. un horno reactor (Figura 1) compuesto por un transportador que seguía una trayectoria curva elíptica de 9 m y 15 plataformas giratorias circulares de 37 cm de diámetro cada una, situadas sobre el transportador. Las plataformas podían transportar de 1 a 5 reactores, en función de las dimensiones de los reactores y de la
 - 35 plataforma. Dichos reactores eran reactores solvotérmicos cilíndricos y comprendían un eje longitudinal de rotación definido como X-X' que pasaba por el centro del

cilindro. Los reactores podían colocarse y fijarse en el centro de dicha plataforma giratoria o a cierta distancia del centro de la plataforma (Figuras 1b y 1c). Por lo tanto, cada una de las plataformas podía girar alrededor de dicho eje de rotación X-X' o alrededor de un eje de rotación W-W' paralelo a dicho eje de rotación X-X' (Figura 1c). Cuando se colocaban varios reactores a cierta distancia del centro, dicha distancia era la misma en todos ellos. Este horno también comprende una cámara aislada térmicamente con medios de control de la temperatura. La energía térmica se transfiere por convección y radiación a la cámara aislada térmicamente, y un ventilador acelera la transferencia de calor (convección) y el intercambio de aire y distribuye la temperatura de manera homogénea dentro de la cámara.

Los 15 reactores que contenían la misma cantidad de mezcla de reacción se calentaron del modo siguiente:

- Se colocaron 5 reactores en diferentes posiciones dentro del horno de convección precalentado a 145 °C, y la temperatura se mantuvo durante 7 horas;
 - Se colocaron 5 reactores en diferentes posiciones dentro del horno de circulación de aire y se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 180 °C en 30 min, se mantuvieron a 180 °C durante 60 min, se calentaron desde 160 °C hasta 180 °C en 30 min y se mantuvieron a 160 °C durante 5 horas; y
 - Se colocaron 5 reactores en el horno reactor; cada reactor se colocó en el centro de una plataforma diferente del horno reactor; a continuación, los reactores se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 180 °C en 30 min, se mantuvieron a 180 °C durante 60 min, se calentaron desde 160 °C hasta 180 °C en 30 min y se mantuvieron a 160 °C durante 5 horas; y
- durante los pasos de calentamiento, el transportador se movía siguiendo una trayectoria elíptica a una frecuencia constante de 1 rpm y, por lo tanto, los reactores describían un movimiento de traslación siguiendo una trayectoria elíptica a una frecuencia constante de 1 rpm.

Después de enfriarse hasta llegar a temperatura ambiente, las suspensiones obtenidas (que comprendían nanohilos, nanopartículas, sales sin reaccionar, iones y polímero sin reaccionar) se purificaron utilizando la unidad de filtración de la Figura 2 del modo siguiente. Se diluyó un volumen de 1 ml de la suspensión y se filtró por filtración angular tal como se describe en el ejemplo 5, obteniendo así un retenido. A continuación, el retenido se dispersó en un disolvente para formar un flujo de entrada con nanohilos. Posteriormente se realizó un paso de filtración tangencial como el que se describe en el Ejemplo 5, donde dicho flujo de

entrada se hizo recircular a través de la unidad de filtración (F) de la Figura 2 a un caudal de 65 ml/min durante 4 h. Durante la recirculación, el flujo de entrada compuesto por nanohilos y nanopartículas viajaba tangencialmente a lo largo de la superficie del filtro de acero inoxidable de la unidad de filtración. Las nanopartículas presentes en dicho flujo de entrada se separaron selectivamente y se eliminaron del producto que comprendía los nanohilos por medio de dicho filtro. Por último, se eliminó el exceso de disolvente de la dispersión que comprendía los nanohilos, y el producto obtenido que comprendía los nanohilos de plata se dispersó y se mantuvo en agua desionizada, alcohol o una mezcla de ambos para su almacenamiento o posterior caracterización.

10 La tabla 1 muestra las características de los nanohilos de plata obtenidos en los productos.

Horno	Nanohilos		
	Intervalo de diámetros (nm)	Intervalo de longitudes (μm)	Rendimiento (%)
Horno de convección	17-45	10-45	0-52
Horno de circulación de aire	18-32	15-40	20-51
Horno reactor Movimiento de traslación a 1 rpm, Movimiento de rotación a 0 rpm	17-22	15-25	46-52

Los nanohilos obtenidos con el horno reactor tenían diámetros, longitudes y rendimientos uniformes en todas las muestras obtenidas de los cinco reactores. Sin embargo, los productos obtenidos de un horno de convección y de un horno de aire diferían entre los 5 reactores colocados en distintas posiciones en dichos hornos. Por lo tanto, los intervalos de los diámetros y longitudes de estos productos eran más amplios que los de los productos obtenidos en el horno reactor (véase la tabla 1).

Ejemplo 2: Síntesis de nanohilos de plata uniformes con diferentes diámetros.

20

Se sintetizaron nanohilos de plata uniformes con diferentes diámetros medios a través de cuatro reacciones diferentes denominadas reacción de la 1 a la 4 del modo siguiente:

Reacción 1 (nanohilos de plata con un diámetro medio de 17 ± 3 nm):

25 Las soluciones siguientes se prepararon de forma independiente:

- Solución de 1,20 mg/ml de KBr en EG (solución madre de KBr);
- Solución de 5,00 mg/ml de TPA-C en EG (solución madre de TPA-C);
- Solución de 8,83 mg/ml de polvo de PVP en EG (solución de PVP); y
- Solución de 10,71 mg/ml de AgNO₃ en EG (solución de AgNO₃).

5

Procedimiento: La solución de PVP se calentó a 110 °C removiéndola vigorosamente en un matraz de fondo redondo de 50 ml equipado con un baño de aceite de silicona y una sonda de temperatura, y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas. Posteriormente se retiró el baño de aceite y se dejó enfriar la reacción hasta llegar a temperatura ambiente. Después se transfirió la solución de PVP a un reactor solvotérmico de 50 ml.

10

Se añadió rápidamente una mezcla de soluciones madre de TPA-C y KBr con una fracción molar de 1,61 de TPA-C/KBr a la solución de PVP removiéndola. A continuación, se añadió la solución de AgNO₃ a la mezcla y se removió durante 5 min para formar una mezcla de reacción.

15

Se usó el horno reactor para calentar el reactor solvotérmico. El reactor con la mezcla de reacción se colocó en el centro de una plataforma del horno reactor; se calentaron a 135 °C y se mantuvieron a esa temperatura durante 7 h; durante el calentamiento, los reactores describían un movimiento de traslación siguiendo una trayectoria elíptica a 1 rpm.

20

Después de dejar que la mezcla de reacción se enfriara hasta llegar a temperatura ambiente, se purificó el producto obtenido tal como se describe en el Ejemplo 1, y los sólidos obtenidos con nanohilos de plata se dispersaron y mantuvieron en agua desionizada, en alcohol o en una mezcla de ambos, para su conservación o caracterización posterior.

25

Reacción 2 (nanohilos de plata con un diámetro medio de 30±7 nm):

Este ejemplo siguió el mismo procedimiento explicado en la reacción 1. Las únicas diferencias introducidas en el proceso fueron las siguientes:

30 Las soluciones siguientes se prepararon de forma independiente:

- Solución de 1,96 mg/ml de KBr en EG (la solución madre de KBr); y
- Solución de 4,20 mg/ml de TPA-C en EG (la solución madre de TPA-C).

Se añadió rápidamente a la solución de PVP una mezcla con una fracción molar de 2,33 de TPA-C/KBr obtenida de las soluciones antes descritas. Asimismo, los reactores que

contenían la mezcla de reacción se calentaron a 160 °C y se mantuvieron a esa temperatura durante 7 h.

Reacción 3 (nanohilos de plata con un diámetro medio de 70 ± 12 nm):

5 Este ejemplo siguió el mismo procedimiento explicado en la reacción 1.

Las únicas diferencias introducidas en el proceso fueron las siguientes:

Solo se usó NaCl. Se preparó una solución de 1,51 mg/ml de NaCl en EG (la solución madre de NaCl) y se añadieron 97 μ l de dicha solución al reactor que contenía la mezcla de reacción. Los reactores que contenían la mezcla de reacción se calentaron a 160 °C y se

10 mantuvieron a esa temperatura durante 7 h.

Reacción 4 (nanohilos de plata con un diámetro medio de 100 ± 20 nm):

Este ejemplo siguió el mismo procedimiento explicado en la reacción 1.

15 Las únicas diferencias introducidas en el proceso fueron las siguientes:

Solo se utilizó BMIM-Cl. Se preparó una solución de 4,73 mg/ml de BMIM-Cl en EG (la solución madre de BMIM-Cl) y se añadieron 108 μ l de dicha solución al reactor que contenía la mezcla de reacción. Los reactores que contenían la mezcla de reacción se calentaron a

20 160 °C y se mantuvieron a esa temperatura durante 7 h.

La tabla 2 muestra las características de los nanohilos de plata obtenidos mediante las reacciones de la 1 a la 4 en un horno reactor. Los resultados mostraron que mediante simples modificaciones del método de obtención de nanohilos de plata en un horno reactor, 25 tales como las sales utilizadas y la temperatura y el tiempo de calentamiento, se pueden modificar las características de los nanohilos, como el diámetro medio o el intervalo de longitudes. En particular, los productos obtenidos con las reacciones de la 1 a la 4 muestran que cambiando las sales utilizadas se pueden obtener nanohilos con diámetros medios o intervalos de longitudes diferentes.

Número	Sales	Temp. - tiempo	Diámetro medio (nm)	Intervalo de longitudes (μ m)
Reacción 1	TPA-C, KBr	135 °C - 7 h	17 ± 3	15-25
Reacción 2	TPA-C, KBr	160 °C - 7 h	30 ± 7	30-50
Reacción 3	NaCl	160 °C - 7 h	70 ± 12	40-70

Reacción 4	BMIM-Cl	160 °C - 7 h	100±20	50-90
------------	---------	--------------	--------	-------

Ejemplo 3: Ampliación de la síntesis de nanohilos de plata en diferentes reactores

La síntesis de nanohilos de plata uniformes se ha ampliado utilizando diferentes tipos de
 5 reactores: un reactor solvotérmico de acero inoxidable de 50 ml revestido de PTFE, un reactor solvotérmico de acero inoxidable de 1 l revestido de PTFE y un reactor de aluminio de 1 l revestido de PTFE.

Las soluciones siguientes se prepararon de forma independiente:

- 10
- Solución de 3,72 mg/ml de NaCl en EG (solución madre de NaCl);
 - Solución de 8,83 mg/ml de PVP en EG (solución de PVP); y
 - Solución de 10,71 mg/ml de AgNO₃ en EG (solución de AgNO₃).

Reacción 5:

15 La solución de PVP antes descrita se calentó a 110 °C removiéndola vigorosamente usando un matraz de fondo redondo de 2 l, y una vez que la temperatura alcanzó los 110 °C, se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas. Posteriormente, se dejó que la reacción se enfriara hasta llegar a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron rápidamente
 20 se añadió rápidamente la solución de AgNO₃ removiéndola, y después también se añadió rápidamente la solución de AgNO₃ removiéndola vigorosamente a temperatura ambiente para formar una mezcla de reacción. A continuación, se vertieron 35 ml de la mezcla de reacción en un reactor solvotérmico de acero inoxidable de 50 ml revestido de PTFE. Además, se añadieron sendos lotes de 700 ml de la misma mezcla de reacción a un reactor solvotérmico de acero inoxidable de 1 l revestido de PTFE y a un reactor de aluminio
 25 de 1 l revestido de PTFE, respectivamente. Dichos reactores se calentaron a 160 °C y se mantuvieron a esa temperatura durante 7 horas en el horno reactor; durante el calentamiento, el transportador se movía siguiendo una trayectoria elíptica a una frecuencia constante de 1 rpm y, por lo tanto, los reactores describían un movimiento de traslación siguiendo una trayectoria elíptica a una frecuencia constante de 1 rpm.

30

Después de dejar que se enfriara hasta llegar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se purificó tal como se describe en el Ejemplo 1, y los sólidos obtenidos con nanohilos de plata se dispersaron y mantuvieron en agua desionizada, en alcohol o en una mezcla de ambos, para su conservación o caracterización posterior.

La tabla 3 muestra los rendimientos y las características de los productos obtenidos utilizando diferentes reactores.

- 5 Cuando se utiliza un reactor de acero inoxidable de 1 l revestido de PTFE, no se producen nanohilos. Sin embargo, utilizando el reactor de aluminio de 1 l diseñado revestido de PTFE en las mismas condiciones (temperatura y tiempo), se pueden obtener nanohilos nuevos de diferente diámetro, longitud y rendimiento. Además, utilizando el reactor de aluminio recubierto de PTFE, se ha obtenido 20 veces más cantidad de nanohilos de plata con similares intervalos de longitudes y diámetros y con un rendimiento similar ajustando el programa de temperatura utilizado en el horno reactor de la siguiente manera: calentándolo desde la temperatura ambiente hasta 180 °C en 30 min, manteniéndolo a 180 °C durante 60 min, calentándolo desde 180 °C hasta 160 °C en 30 min y manteniéndolo a 160 °C durante 5 horas.

15

En la tabla 3 se muestran las características de los nanohilos de plata (rendimiento, intervalos medios de diámetros y longitudes) que se obtuvieron en los diferentes (tamaño y materiales) reactores. Los resultados mostraron que el método es susceptible de ampliación.

Reactor	Vol. de llenado (ml)	Temp. (°C) - tiempo (h)	Rendimiento (%)	Diámetro medio ($\pm X$) (nm)	Intervalo de longitudes (μm)
Reactor de acero inoxidable revestido de PTFE (50 ml)	35	160 °C – 7 h	91	70 \pm 12.	20-50
Reactor de acero inoxidable revestido de PTFE (1 l)	700	160 °C – 7 h	0	Solo nanopartículas	-
Reactor de aluminio	700	160 °C – 7 h	70	40 \pm 8	20-35

revestido de PTFE (1 l)					
Reactor de aluminio revestido de PTFE (1 l)	700	Programas de temperatura variable - 7 h	89	70 ± 12.	20-50

Ejemplo 4: Efecto de los movimientos de traslación y rotación realizados a diferentes frecuencias sobre los nanohilos de plata

- 5 Se prepararon por separado las soluciones siguientes:
- mg/ml de NaCl en EG (solución madre de NaCl);
 - Solución de 8,83 mg/ml de PVP en EG (solución de PVP); y
 - Solución de 10,71 mg/ml de AgNO₃ en EG (solución de AgNO₃).
- 10 Reacción 6:
La solución de PVP antes descrita se calentó a 110 °C removiéndola vigorosamente en un matraz de fondo redondo de 100 ml (equipado con un baño de aceite de silicona y una sonda de temperatura), y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas. Posteriormente se retiró el baño de aceite y se dejó enfriar la reacción hasta llegar a temperatura ambiente.
- 15 Luego se añadieron rápidamente 0,294 ml de solución madre de NaCl removiéndola. A continuación, la solución de AgNO₃, preparada disolviendo sal AgNO₃ en EG en un matraz de fondo redondo de 50 ml durante 30 min removiéndola a alta velocidad, se añadió rápidamente a la mezcla y se mantuvo removiéndola vigorosamente durante 5 minutos a temperatura ambiente.
- 20 Después se llenaron dos reactores solvotérmicos de 50 ml con la mezcla de reacción. Dichos reactores que contenían la mezcla de reacción se colocaron en el horno reactor antes descrito, se calentaron a 160 °C y se mantuvieron a esa temperatura durante 7 h.
- 25 Durante las 7 horas de calentamiento a 160 °C, el primer reactor se mantuvo en el mismo lugar. El segundo reactor se colocó en la plataforma a 20 cm del centro de la misma. Por lo tanto, durante el calentamiento, dicho segundo reactor realizó los siguientes movimientos simultáneos: un movimiento de traslación siguiendo una trayectoria elíptica a una frecuencia

constante de 1 rpm y un movimiento de rotación alrededor de un eje de rotación W-W' paralelo al eje longitudinal del reactor X-X' a una frecuencia constante de 10 rpm. Dicho eje de rotación W-W' pasaba por el centro de la plataforma, por lo que la plataforma estaba girando alrededor de dicho eje de rotación W-W' durante el calentamiento.

5

Después de dejar que se enfriara hasta llegar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se purificó tal como se describe en el Ejemplo 1, y los productos obtenidos con nanohilos de plata se dispersaron y mantuvieron en agua desionizada, en alcohol o en una mezcla de ambos, para su conservación o caracterización posterior.

10

Reacción 7:

Este ejemplo siguió el mismo procedimiento explicado en la reacción 6, pero con un movimiento de rotación alrededor del eje de rotación W-W' paralelo al eje longitudinal del reactor X-X' a una frecuencia constante de 50 rpm.

15

Reacción 8:

Este ejemplo siguió el mismo procedimiento explicado en la reacción 6, pero con un movimiento de rotación alrededor del eje de rotación W-W' paralelo al eje longitudinal del reactor X-X' a una frecuencia constante de 100 rpm.

20

Reacción 9:

Este ejemplo siguió el mismo procedimiento explicado en la reacción 6. Sin embargo, en este ejemplo, el segundo reactor se colocó en el centro de la plataforma. Por lo tanto, durante el calentamiento, dicho segundo reactor realizó los siguientes movimientos simultáneos: un movimiento de traslación siguiendo una trayectoria elíptica a una frecuencia constante de 1 rpm y un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal del reactor X-X' a una frecuencia constante de 10 rpm. Por tanto, dicho eje de rotación X-X' pasaba por el centro de la plataforma; la plataforma estaba girando alrededor de dicho eje de rotación X-X' durante el calentamiento a una frecuencia constante de 10 rpm.

30

Reacción 10:

Este ejemplo siguió el mismo procedimiento explicado en la reacción 9, pero con un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal del reactor (X-X') a una frecuencia constante de 50 rpm.

35

Reacción 11:

Este ejemplo siguió el mismo procedimiento explicado en la reacción 9, pero con un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal del reactor (X-X') a una frecuencia constante de 100 rpm.

5 La tabla 4 muestra el efecto de los cambios introducidos en las rpm del movimiento de rotación sobre las características de los nanohilos de plata (diámetro, longitud y rendimiento).

10 Los resultados mostraron que los cambios introducidos en la frecuencia del movimiento de rotación realizado alrededor del eje longitudinal del reactor X-X' a una frecuencia constante (es decir, el reactor se coloca en el centro de la plataforma y el eje de rotación X-X' pasa por el centro de dicha plataforma) pueden reducir considerablemente los intervalos de longitudes de los nanohilos de plata. De este modo, se producen nanohilos más uniformes.

15 Además, los cambios introducidos en la frecuencia del movimiento de rotación realizado alrededor de un eje de rotación W-W' paralelo al eje longitudinal del reactor X-X' a una frecuencia constante (es decir, el reactor se coloca en la plataforma a una cierta distancia del centro de dicha plataforma y el eje de rotación W-W' pasa por el centro de dicha plataforma) pueden afectar considerablemente a la longitud, el diámetro y el rendimiento de
 20 los productos con nanohilos de plata. En particular, cuando la frecuencia del movimiento de rotación realizado alrededor de un eje de rotación W-W' paralelo al eje longitudinal del reactor X-X' a una frecuencia constante era de alrededor de 50 rpm, se obtuvieron los máximos valores de rendimiento y longitudes en los nanohilos.

Reacción	Movimiento de traslación (rpm)	Movimiento de rotación (rpm)		Diámetro medio (nm)	Intervalo de longitudes (µm)	Rendimiento (%)	Relación de aspecto
		Eje X-X'	Eje W-W'				
Reacción 6, 7, 8, 9, 10, 11	0	0	0	60 ± 10 nm	20-50	75 %	583

Reacción 6	1	-	10	60 ± 10 nm	55-70	90 %	1042
Reacción 7	1	-	50	150 ± 25 nm	70-120	95 %	633
Reacción 8	1	-	100	120 ± 22 nm	50-100	92 %	625
Reacción 9	1	10	-	60 ± 10 nm	20-50	72 %	583
Reacción 10	1	50	-	60 ± 10 nm	20-40	75 %	500
Reacción 11	1	100	-	60 ± 10 nm	20-30	78 %	416

Ejemplo 5: Purificación

Se purificaron los productos de las reacciones 1-3 y se estudiaron sus características, en particular la cantidad de nanopartículas presentes en los productos.

- 5 La Figura 2 muestra un esquema de la unidad de filtración. La unidad de filtración utilizada en los ejemplos comprendía un receptáculo de filtro (de 220 mm de longitud y 20 mm de diámetro exterior) con una entrada, una primera salida y una segunda salida. Dentro de la unidad de filtración había un filtro cilíndrico de malla de alambre de acero inoxidable con un diámetro de poro de 2 micrómetros. Dicho filtro estaba alojado dentro del receptáculo entre
- 10 la entrada y la primera y la segunda salidas. Además, la unidad de filtración permitía una comunicación fluida entre la entrada y las dos salidas.

El proceso de purificación fue el siguiente. Se purificó 1 ml de la mezcla de reacción obtenida de la reacción 1 (una mezcla que comprendía nanohilos, nanopartículas, sales sin

15 reaccionar, iones y polímero sin reaccionar).

Dicho 1 ml se diluyó dos veces con agua desionizada para formar una suspensión. A continuación, se realizó una filtración angular de la suspensión utilizando la unidad de filtración descrita anteriormente para obtener un retenido que comprendía nanohilos. La salida de la unidad de filtración estaba cerrada durante el paso de filtración angular. Por lo

20 tanto, el fluido circulaba desde la entrada hasta la salida pasando por el filtro de acero

inoxidable. La mayoría de los nanohilos, unas pocas partículas grandes, parte del etilenglicol sin reaccionar y del exceso de sales, entre otras cosas, quedaron retenidas formando una torta de filtración (o retenido). Para eliminar el exceso de etilenglicol y de sales se utilizaron unos pocos mililitros de agua desionizada para lavar dicha torta de filtración (o retenido).

- 5 El retenido se dispersó entonces en agua desionizada para formar un flujo de entrada que comprendía los nanohilos, y se realizó un paso de filtración tangencial.

Durante dicho paso de filtración tangencial estaban abiertas la entrada y las dos salidas de la unidad de filtración. El flujo de entrada se diluyó utilizando 100 ml de agua desionizada (es decir, con un factor de dilución de 100) y se hizo recircular a través del receptáculo del
10 filtro a un caudal de 65 ml/min durante 180 min. En consecuencia, el flujo de entrada que comprendía nanohilos y nanopartículas viajaba tangencialmente a través de la superficie del filtro durante su recirculación. La mayoría de las nanopartículas presentes en dicho flujo de entrada se separaban selectivamente de los nanohilos al pasar a través del filtro y abandonaban la unidad de filtración a través de la salida como flujo de filtración.

- 15 Posteriormente, la salida se volvió a cerrar y toda el agua desionizada sobrante se extrajo a través del filtro y de la salida. Después se secó la torta de filtración o el retenido purificado dentro del filtro que comprendía los nanohilos haciendo pasar gas N₂ a través de él, y luego se dispersó en diferentes disolventes para su posterior caracterización y almacenamiento.

El mismo procedimiento de purificación antes explicado se utilizó para las suspensiones
20 obtenidas de las reacciones 2 y 3, pero utilizando diferentes caudales y factores de dilución: 130 ml/min y 40, y 260 ml/min y 20, respectivamente.

En la tabla 5 se muestra el porcentaje en peso de nanopartículas de plata (NPAg) presente en los sólidos obtenidos mediante la modificación de diferentes parámetros en el proceso de purificación descrito. Cabe señalar que estos resultados pueden mejorarse incrementando el
25 tiempo o/y el factor de dilución del proceso de purificación.

Número de reacción	Diámetro medio (nm)	Factor de dilución	Tiempo de recirculación (min)	Caudal (ml/min)	NPAg (antes de la purificación) (%p)	NPAg (después de la purificación) (%p)
Reacción 1	17±3	100	180	65	60	5

Reacción 2	30±7	40	120	130	40	2
Reacción 3	70±12	20	60	260	20	0

Ejemplo 6: Caracterización de los nanohilos por espectroscopia SEM y TEM

La calidad y las dimensiones (diámetro medio, intervalos de longitudes y rendimiento) de los nanohilos de plata en algunos de los ejemplos anteriores se evaluaron mediante
 5 microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 3), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y a través de mediciones de la difracción de electrones (Figura 4).

Las microfotografías de SEM se tomaron utilizando un microscopio de sobremesa Hitachi
 10 modelo TM3030 con una gama de aumentos entre 15 y 30.000 X. El microscopio tiene un filamento de cartucho precentrado como cañón de electrones y un detector BSE semiconductor de alta sensibilidad de 4 segmentos como sistema de detección único. Este sistema funciona a temperatura ambiente y en condiciones de aire ambiental. Las microfotografías se revelaron mediante la aplicación TM3030. Las muestras para la observación de SEM se prepararon por goteo (*drop casting*) sobre un sustrato de vidrio. La
 15 Figura 3 muestra las microfotografías de SEM: Figura 3d, ejemplo 2, reacción 1; Figura 3c, ejemplo 2, reacción 2; Figura 3b, ejemplo 2, reacción 3; y Figura 3a, ejemplo 2, reacción 4. En cada una de las microfotografías que se muestran en la Figura 3 se pueden observar nanohilos de plata uniformes con un diámetro similar entre sí.

20 Cada valor de diámetro medio se calculó a partir de un promedio de los valores obtenidos al medir los diámetros de más de 100 nanohilos utilizando microfotografías de SEM de alta resolución. También se calcularon los intervalos de los diámetros y longitudes a partir de las longitudes de más de 100 nanohilos medidos con microfotografías de SEM de alta resolución. Además, el porcentaje de masa de NPAg en las muestras se calculó midiendo la
 25 superficie de las NPAg y la de los nanohilos de plata en microfotografías de SEM.

Las dispersiones de nanohilos de plata se obtienen en agua o en una mezcla adecuada de agua y/o disolventes orgánicos, como etanol, 1-propanol, 2-propanol y metanol removiendo
 30 durante 10 min. Se obtuvo una espectroscopia de absorción óptica (OAS) en las dispersiones de nanohilos de plata mediante una matriz de diodos UV/Vis/NIR LAMBDA 750 de Perkin Elmer en un intervalo de 300-800 nm con el aire como referencia y una resolución de 1 nm. Las mediciones de la OAS se utilizaron para estimar la concentración de nanohilos

de plata mediante la ley de Beer-Lambert, según la relación $A=\epsilon bc$, donde A es la absorbancia, b [cm] es la longitud de la trayectoria de la luz, c [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$] es la concentración de la dispersión de nanohilos de plata dispersión y ϵ [$\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] es el coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción ϵ ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) se situó experimentalmente en el pico máximo para
5 cada nanohilo de diámetro medio. El rendimiento (%) de cada reacción se calculó comparando la cantidad de plata obtenida en las muestras finales de los nanohilos con la cantidad de plata presente al principio de la reacción.

Se obtuvieron microfotografías de TEM en un microscopio electrónico de transmisión de
10 JEOL modelo JEM 2100 con una tensión de aceleración de 200 KV. El microscopio dispone de modos de funcionamiento con TEM y STEM con un detector de campo brillante, una cámara CCD de escaneado múltiple y un modo de análisis de composición por XEDS. Se llevaron a cabo análisis de EELS en la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS), con una resolución de los puntos de 2,5 Å y un goniómetro con una inclinación $\pm 30^\circ$.
15 Todas las muestras de TEM se prepararon mediante goteo de las dispersiones sobre rejillas de cobre revestidas de carbono.

La Figura 4 muestra una de las caracterizaciones de los nanohilos obtenida en el ejemplo 2 (reacción 2). La Figura 4a muestra una microfotografía de TEM de un nanohilo de plata con
20 un diámetro uniforme a lo largo de su longitud. En una ampliación mayor, que se muestra en la Figura 4b, se puede observar una capa de PVP de aproximadamente 1,5 nm de espesor que cubre la superficie de los nanohilos y dos paneles de una estructura poligonal de nanohilos. Los patrones de difracción de electrones de un área de nanohilos de plata atribuida a los planos (111) y (110) se muestran en la Figura 4c. En un solo cristal este
25 ángulo es de 35° . El ángulo entre estas dos zonas era menor de 30° , lo que indica que los nanohilos de plata son cristales en maclado individual. La Figura 3d muestra el espectro EDX de los nanohilos de plata, según el cual estos están formados por plata pura sin que queden sales en su composición.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero que comprende los pasos siguientes:

5 i) proporcionar una mezcla de reacción que comprenda: al menos un agente de revestimiento, al menos una sal de un metal de transición y al menos un disolvente polar;

ii) añadir la mezcla de reacción obtenida en el paso (i) al al menos un reactor;

10 iii) calentar el al menos un reactor del paso (ii) a una temperatura entre 30 y 300 °C durante un período comprendido entre 10 min y 7 días, a una presión de al menos 100 KPa, en un horno reactor para obtener una suspensión que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero;

donde dicho al menos un reactor comprende un eje longitudinal X-X' y realiza al menos uno de los siguientes movimientos:

– un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria, y

15 – un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'; y

iv) opcionalmente realizar un proceso de purificación de la suspensión obtenida en el paso (iii) para conseguir una suspensión purificada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

20 2. El método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero según la reivindicación 1, donde la mezcla de reacción obtenida en el paso (i) comprende una fracción molar agente de revestimiento:sal metálica de transición entre 0,1 y 10.

25 3. El método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero según cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho al menos un reactor del paso (iii) realiza al menos un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.

30 4. El método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero según cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho reactor del paso (iii) realiza simultáneamente un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X', y un movimiento de traslación que sigue una trayectoria.

35 5. El método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero según

cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, donde o bien el movimiento de traslación siguiendo una trayectoria cerrada o el movimiento de rotación del paso (iii) se realizan a una frecuencia constante de entre 1 y 100 rpm.

5 6. El método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el horno reactor comprende:

- una cámara aislada térmicamente, que comprende al menos de una entrada y un medio de control de la temperatura;
- un transportador adaptado para realizar el movimiento de traslación a lo largo de una
10 trayectoria; y
- al menos una plataforma giratoria situada sobre el transportador, donde dicha plataforma giratoria está adaptada para efectuar el movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor del eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X';
y
15 donde el al menos un reactor está situado sobre la plataforma giratoria.

7. El método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero según cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un reactor es al menos dos reactores, y donde dichos al menos dos reactores realizan el movimiento de traslación
20 siguiendo una trayectoria y el movimiento de rotación alrededor de un eje W-W' paralelo al mencionado eje longitudinal X-X'.

8. El método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero según cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el proceso de purificación del paso (iv)
25 comprende:

- a. realizar una filtración angular de la suspensión del paso (iv) para obtener un retenido que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero;
- b. dispersar el retenido obtenido en el paso (a) en un disolvente para formar un flujo de entrada que comprenda nanohilos metálicos de transición de valencia cero; y
- 30 c. realizar una filtración de flujo tangencial del flujo de entrada obtenido en el paso (b) para obtener una suspensión purificada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero; y
- d. opcionalmente, repetir los pasos del (a) al (c).

35 9. El método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero según

la reivindicación 8, donde la filtración de flujo tangencial del paso (c) comprende además la recirculación del flujo de entrada que comprende nanohilos metálicos de transición de valencia cero.

- 5 10. El método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el proceso de purificación del paso (iv) comprende una unidad de filtración (F) que comprende:
- a. un receptáculo del filtro que comprende una entrada, una primera salida y una segunda salida;
 - 10 b. al menos un filtro cilíndrico alojado dentro del receptáculo entre la entrada y la primera y la segunda salidas; y
- donde la entrada y las dos salidas se comunican fluidicamente.

11. El método para la preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los nanohilos metálicos de transición de valencia cero son nanohilos de plata cristalinos.

12. Un horno reactor para el método de preparación de nanohilos metálicos de transición de valencia cero según las reivindicaciones 1-11, que comprende:

- 20 – una cámara aislada térmicamente, que comprende al menos de una entrada y un medio de control de la temperatura;
 - un transportador adaptado para realizar un movimiento de traslación a lo largo de una trayectoria;
 - al menos una plataforma giratoria situada sobre el transportador; y
 - 25 – al menos un reactor situado sobre la plataforma giratoria, donde dicho al menos un reactor comprende un eje longitudinal X-X'; y
- donde dicha plataforma giratoria está adaptada para efectuar un movimiento de rotación alrededor del eje longitudinal X-X' o alrededor de un eje W-W' paralelo a dicho eje longitudinal X-X'.

30 13. El horno reactor de la reivindicación 12 o el método según cualesquiera de las reivindicaciones 1-11; donde el al menos un reactor es adecuado para mantener la presión entre 1 y 500 kPa; preferiblemente al menos un reactor solvotérmico o hidrotérmico.

35 14. El horno reactor de cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, donde la plataforma giratoria situada sobre el transportador comprende al menos un soporte de reactor.

15. El horno reactor de cualesquiera de las reivindicaciones 12-14, donde la plataforma giratoria situada sobre el transportador comprende un soporte de reactor adecuado para mantener una presión entre 1 y 500 kPa.

5

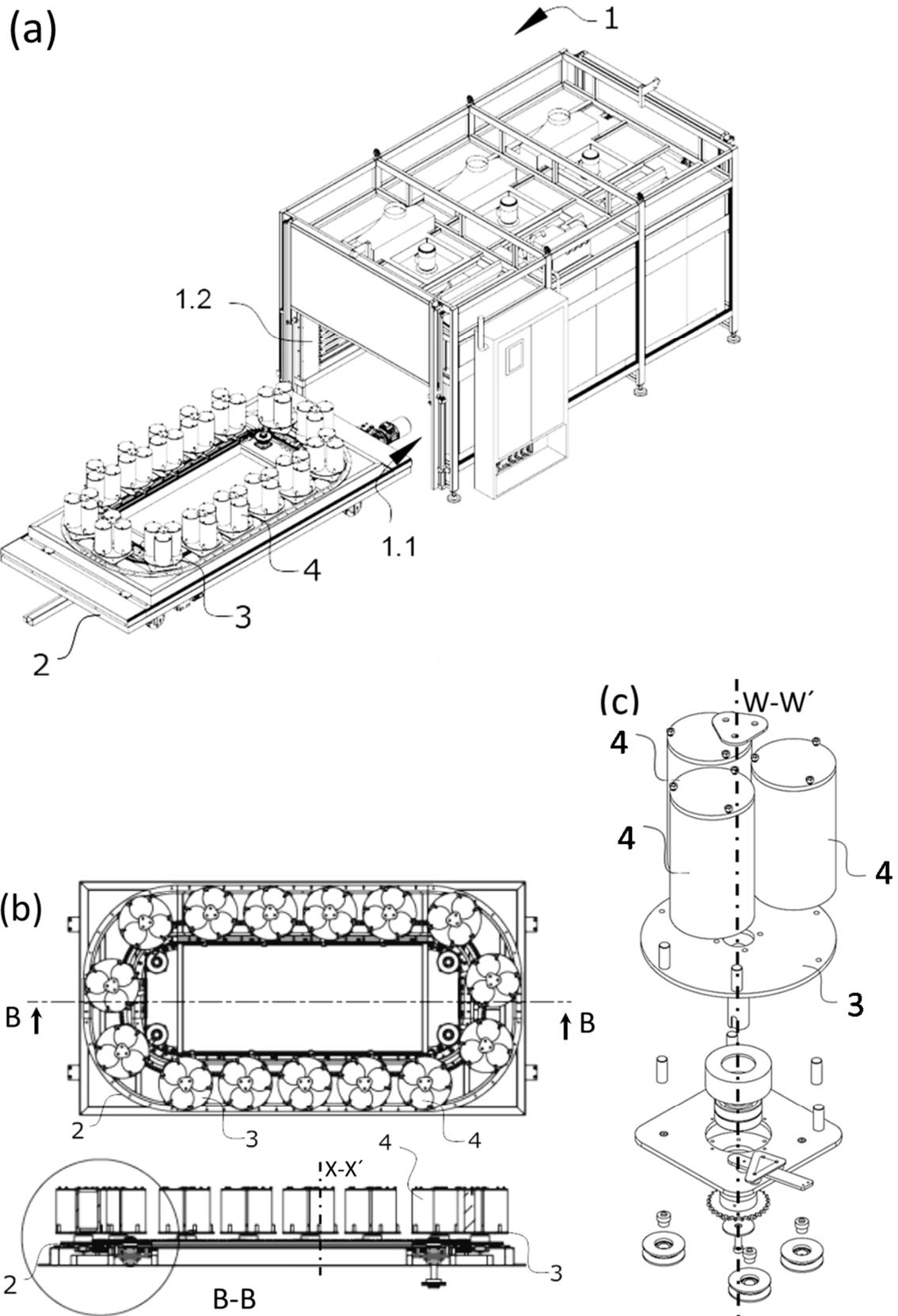


Figura 1

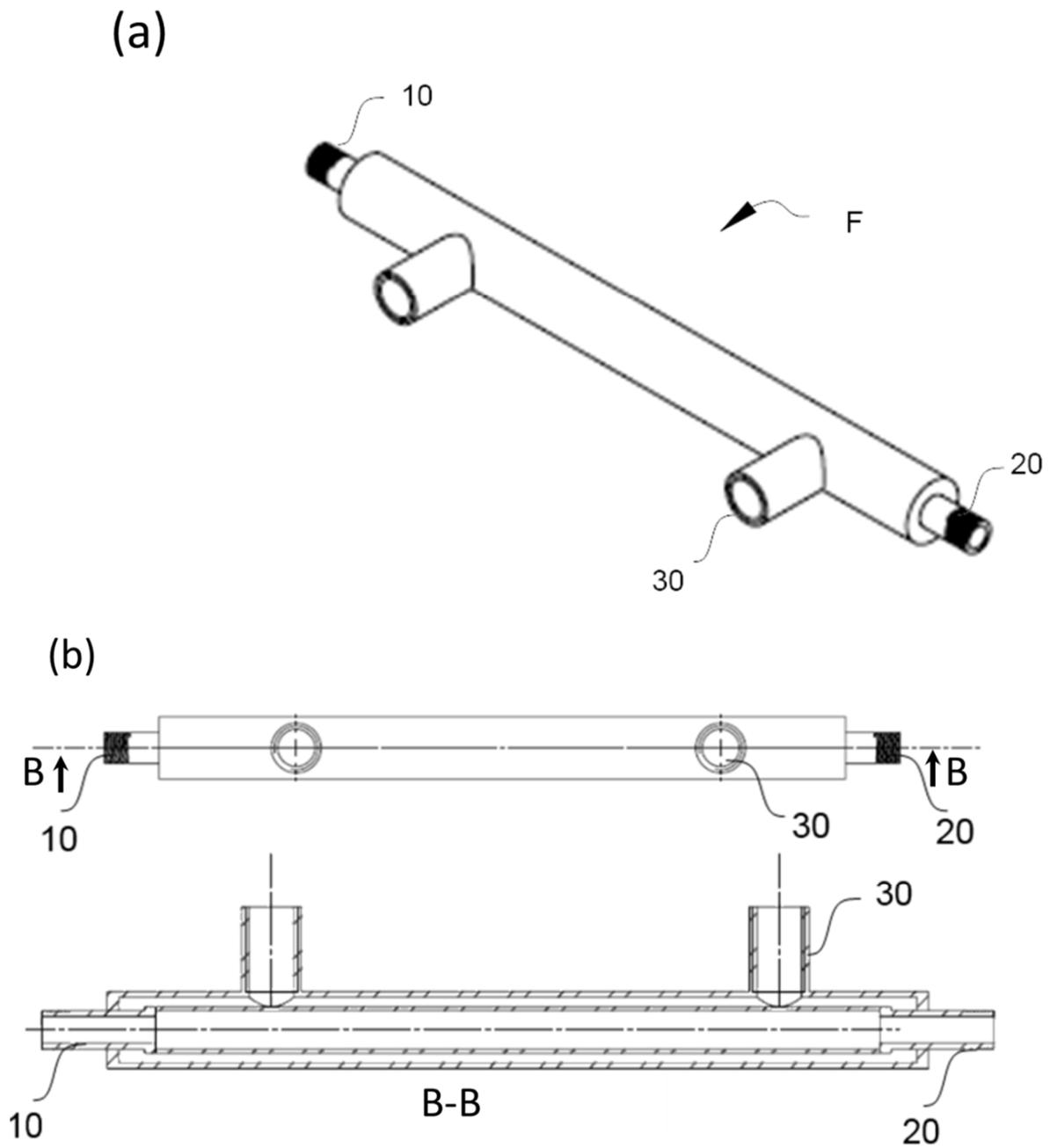


Figura 2

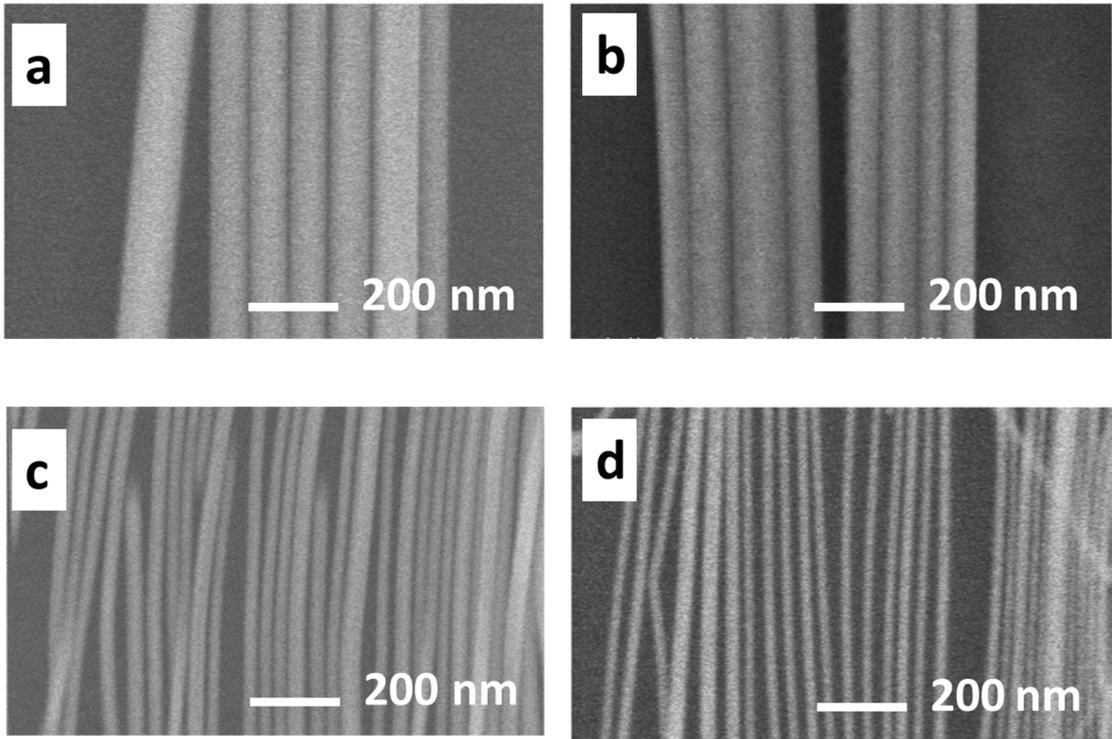


Figura 3

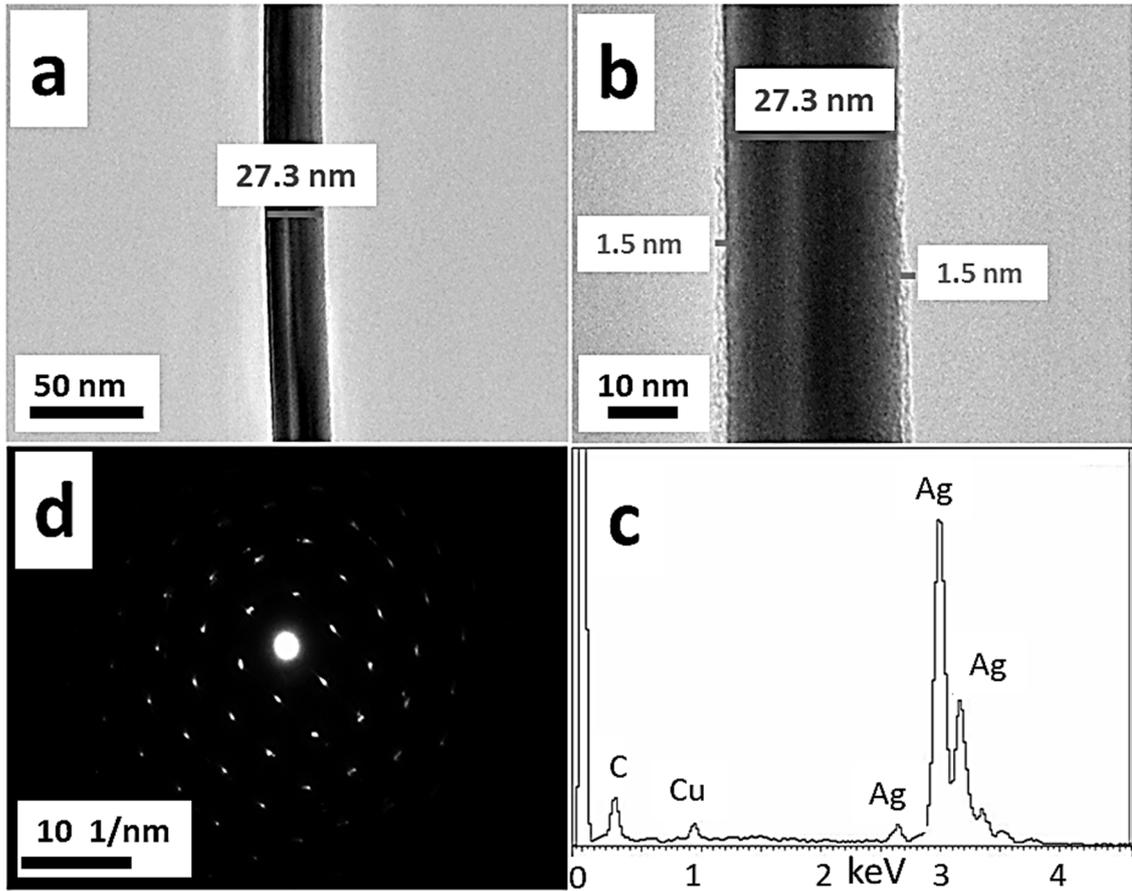


Figura 4

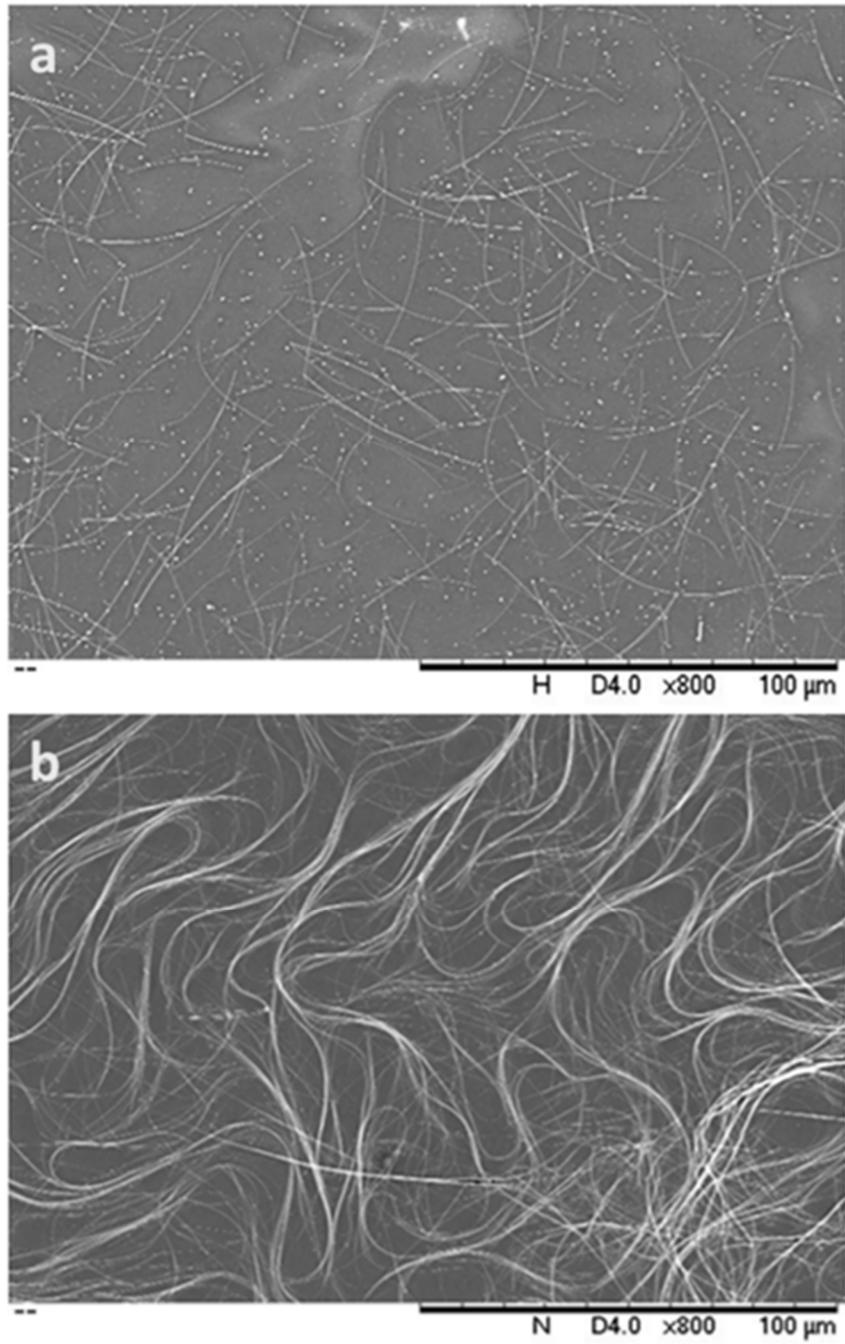


Figura 5