



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 341 637**

② Número de solicitud: 200803642

⑤ Int. Cl.:

C01B 33/40 (2006.01)

C01F 7/00 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **22.12.2008**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
23.06.2010

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑦ Inventor/es: **Ruiz Hitzky, Eduardo;**
Aranda Gallego, Pilar y
Gómez Avilés, Almudena

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Materiales composites micro- y nano-estructurados basados en hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita y silicatos de la familia de las arcillas.**

⑤ Resumen:

Materiales composites micro- y nano-estructurados basados en hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita y silicatos de la familia de las arcillas.

La presente invención se refiere a materiales composites micro- o nano-estructurados basados en hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita y silicatos de la familia de las arcillas. La invención también se refiere al procedimiento de preparación de estos materiales así como a su uso en aplicaciones diversas tales como adsorbente, tanto de gases como de contaminantes en medio acuoso, absorbente, neutralizante de ácidos, intercambiador iónico, en aplicaciones medicas y biológicas, como soportes de materiales de origen biológico como enzimas, como cargas en polímeros, así como precursores de de óxidos metálicos y de catalizadores.

ES 2 341 637 A1

DESCRIPCIÓN

Materiales composites micro- y nano-estructurados basados en hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita y silicatos de la familia de las arcillas.

5

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a materiales composites micro- o nano-estructurados basados en hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita y silicatos de la familia de las arcillas. Por tanto, la invención se encuentra dentro del sector de los nuevos materiales, mientras que sus aplicaciones se ubican principalmente en los sectores químico (adsorbente, neutralizante de ácidos, intercambiador iónico, catalizador), farmacéutico y médico (aditivos, principios activos) y medioambiental (tratamiento de aguas, adsorción de gases contaminantes), así como protector frente a la corrosión.

10

15

Estado de la técnica

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) del tipo de las hidrotalcitas, son también conocidas como “arcillas aniónicas” debido a sus propiedades de cambio aniónico (inversamente a lo que ocurre con las arcillas que son materiales intercambiadores de cationes). La estructura de los HDL corresponde a la del mineral natural denominado hidrotalcita, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, la cual suele describirse a partir de la estructura de la brucita de composición $Mg(OH)_2$, donde los iones M^{2+} son parcialmente sustituidos por iones M^{3+} , lo que crea un déficit de carga en las láminas que es compensada por aniones que se colocan en el espacio interlaminar y que pueden ser intercambiados por procesos de cambio iónico. En general los HDLs suelen describirse mediante la fórmula general $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2] [A^{n-}_{x/n} \cdot zH_2O]$ en donde M^{2+} (normalmente) y M (III) son iones metálicos y A^{n-} es el anión que compensa el déficit de carga negativa en las láminas y puede ser de un catión inorgánico (típicamente Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) u orgánico de naturaleza muy variada provistos de grupos carboxilatos, sulfonatos, etc.. La notación M^{2+} puede indicar la presencia de más de un tipo de catión divalente y M^{3+} de más de un catión trivalente, sin embargo la relación molar $x = M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ debería permanecer confinada entre 0,2 y 0,4. Los HDLs pueden ser preparados por combinación de una amplia variedad de iones metálicos M^{2+} como por ejemplo, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} o Co^{2+} y de iones metálicos M^{3+} como por ejemplo Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} o Ga^{3+} entre otras combinaciones posibles (A. de Roy, C. Forano, K. El Malki and J.-P. Besse In: M.L. Ocelli and H. Robson, Editors, Expanded Clays and Other Microporous Solids, VNR, New York (1992), p. 108.). El método de preparación más habitual de los HDLs es el llamado de co-precipitación que, con ligeras variantes, consiste en la precipitación a un pH controlado del hidróxido mixto a partir de sales disueltas de los cationes metálicos, en presencia del anión que se quiera incorporar en el espacio interlaminar. Es posible también formar el HDL mediante un proceso conocido como “de reconstrucción”, a partir de los respectivos óxidos, cuando estos se han formado a partir de un HDL calcinado a temperaturas de entre 500-800°C, que luego es rehidratado en presencia de aniones y agua.

20

25

30

35

Los HDLs presentan interés en diversas áreas de aplicación, incluyendo su empleo como carga de polímeros, como sustrato para cromatografía, como antiácido, como soporte o agente para la liberación controlada de fármacos y pesticidas, como sustrato para inmovilización de enzimas, como precursores de materiales magnéticos o de catalizadores, como adsorbentes de colorantes, captadores de especies contaminantes, fluoruros, ácidos y gases como el dióxido de carbono y óxidos de azufre y de nitrógenos, así como en la protección contra la corrosión (F. Li, X. Duan, Applications of layered double hydroxides. Struct. Bonding (Berlin) 2006, 119, 193; F. Zhang, M. Sun, S. Xu, L. Zhao, B. Zhang. Fabrication of oriented layered double hydroxide films by spin coating and their use in corrosion protection, Chemical Engineering Journal, 141 (2008)362-367).

40

45

La preparación de LDHs soportados sobre otros sólidos inorgánicos presenta un doble interés. Por un lado la asociación con el sólido puede facilitar el proceso de separación de los coloides formados en la síntesis. Por otro lado, la preparación sobre un soporte permite obtener materiales de mayor superficie específica, lo que puede tener ventajas en muchas de las aplicaciones para las que se preparan. En relación con este tema se ha descrito la síntesis de HDLs de magnesio y aluminio, soportados sobre nanofibras de carbono, para su utilización como catalizadores en la síntesis de metil-isobutil cetona (MIBK) (F. Winter, V. Koot, A. Jos van Dillen, J. W. Geus, K. P. de Jong, Hydrotalcites supported on carbón nanofibers as solid base catalysts for the synthesis of MIBK, Journal of Catalysis, 236 (2005) 91-100). También se han descrito composites de HDLs de magnesio y aluminio con zeolita Y (Hydrotalcite-zeolite composites and catalysts thereof by NOx storage method, Patente WO 2008/066275-A1). Otro tipo de composites ya preparados se refiere al uso de celulosa como soporte de HDLs para su empleo en la adsorción de fluoruros en soluciones acuosas (S. Mandal, S. Mayadevi, Cellulose supported layered double hydroxides for the adsorption of fluoride from aqueous solution, Chemosphere 72 (2008) 995-998).

55

60

No se tiene constancia de la preparación de materiales composites comprendidos por HDLs y arcillas combinados a la escala micro o nanométrica. El empleo de arcillas como sustratos para el crecimiento de HDLs presenta un indudable interés ya que las arcillas presentan características complementarias a los HDLs, como pueden ser sus propiedades de cambio catiónico o la posibilidad de presentar diferentes propiedades texturales, de adsorción, intercambio iónico y reactividad química. En este sentido, es de especial relevancia señalar el hecho de que las arcillas, compuestos descritos como aluminosilicatos hidratados de origen natural o sintético, generalmente presentan una estructura laminar con partículas muy anisotrópicas, como es el caso de las esmectitas entre las que se incluyen las montmorillonitas. Las arcillas han sido ampliamente utilizadas por el hombre como materia prima para la preparación de cerámica,

65

en construcción e ingeniería civil, como aditivo de plásticos, pinturas, papel, cauchos, en cosmética y medicina, en alimentación, como adsorbente, soporte de catalizadores, etc. Además de las arcillas laminares, existen arcillas de naturaleza fibrosa, como son la sepiolita y la palygorskita (también conocida como atapulgita), caracterizadas por poseer una elevada superficie específica, ser altamente microporosas y tener un elevado número de grupos silanoles superficiales, lo que las dota de unas propiedades de superficie muy especiales (E. Ruiz-Hitzky, Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite, Journal of Materials Chemistry, 11 (2001) 86-91). Estas propiedades superficiales las hace especialmente interesantes como soporte de nanopartículas de diversa naturaleza como metales, óxidos, etc. fundamentalmente para aplicaciones en catálisis (P. Aranda, R. Kun, M.A. Martín-Luengo, S. Letaïef, I. Dékány, E. Ruiz-Hitzky, "Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route", Chem. Mater. 20, 84-89 (2008)). La formación de HDLs soportados sobre arcillas se plantea por tanto, como un avance en el desarrollo de nuevos materiales composites micro- y nano-estructurados con propiedades de interés en procesos de adsorción, intercambio iónico, reserva básica frente a ácidos, propiedades reológicas, etc.

Descripción breve de la invención

La presente invención se basa en tres aspectos fundamentales:

Un primer aspecto de la presente invención es el composite micro- y nano-estructurado, en adelante composite de la invención, que comprende un silicato de la familia de las arcillas y un hidróxido doble laminar de tipo hidrotalcita.

Un segundo aspecto de la presente invención es el procedimiento de preparación del composite de la invención que comprende la formación del hidróxido doble laminar *in situ* en presencia de una arcilla.

Un tercer aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención en aplicaciones diversas tales como adsorbente o absorbente, tanto de gases como de contaminantes en medio acuoso, neutralizante de ácidos, intercambiador iónico, en aplicaciones medicas y biológicas, como cargas en polímeros, en la protección de la corrosión, así como precursores de óxidos metálicos y de catalizadores.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en un nuevo tipo de material compuesto o composite, preparado por los inventores, que comprende un silicato de la familia de las arcillas, en adelante arcilla, y un hidróxido doble laminar de tipo hidrotalcita, en adelante HDL. Este tipo de materiales son sistemas micro- o nano-estructurados en los que las partículas de HDL están asociadas a partículas de arcilla que pueden considerarse como soporte de dichos hidróxidos, los cuales son formados en presencia de dicha arcilla.

En la presente invención se entiende como silicato de la familia de las arcillas aquellos silicatos de aluminio y/o magnesio naturales o sintéticos, tanto de estructura laminar (montmorillonita, saponita, vermiculita, hectorita, etc), como de tipo fibroso (sepiolita o palygorskita, también llamada atapulgita).

La sinergia entre ambos componentes, esto es entre el HDL y la arcilla, determina propiedades de interés en procesos de adsorción, intercambio iónico, reserva básica frente a ácidos, propiedades reológicas, etc. En efecto, la presencia de la arcilla puede contribuir a que el HDL esté depositado sobre un sólido que aporta una mayor superficie específica y porosidad al conjunto. Otra ventaja, se refiere a la mejora del proceso de recuperación de los HDLs después de su síntesis, ya que frecuentemente en la preparación de dichos hidróxidos se forman coloides de difícil recuperación, pero que al estar así asociados a partículas de arcillas mejora las propiedades de sedimentación o filtración. Otra ventaja se refiere a la capacidad de percolación que procura la arcilla.

Un aspecto de la presente invención es el composite micro- y nano-estructurado, en adelante composite de la invención, que comprende un HDL y una arcilla.

Un aspecto preferente de la presente invención es el composite de la invención en el que la arcilla es de morfología fibrosa.

Un aspecto más preferente de la presente invención es el composite en el que la arcilla de morfología fibrosa es sepiolita.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el composite de la invención en el que la arcilla de morfología fibrosa es palygorskita.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el composite de la invención en el que la arcilla es de estructura laminar.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el composite de la invención en el que la arcilla de estructura laminar es de origen natural, como las arcillas esmectíticas y las vermiculitas.

Una realización particular de la presente invención es el composite de la invención en el que la arcilla laminar de origen natural es una arcilla esmectítica.

ES 2 341 637 A1

Un ejemplo particular de la presente invención es el composite de la invención en el que la arcilla esmectítica es una montmorillonita.

5 Otros ejemplos particulares de la presente invención es el composite de la invención en el que la arcilla esmectítica es una saponita, hectorita o estevensita.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el composite de la invención en el que la arcilla laminar es sintética.

10 Otra realización preferente de la presente invención es el composite de la invención en el que la arcilla laminar sintética es del tipo de la hectorita, como por ejemplo la Laponite®.

15 El composite de la invención se obtiene mediante la co-precipitación del HDL en presencia de la arcilla, que actúa como un soporte del HDL o como la matriz inorgánica del material composite. De esta manera se produce *in situ* la formación de partículas de HDL sobre la superficie de la arcilla pudiendo tener lugar interacciones entre grupos hidroxilo de de dicha arcilla con los del HDL.

20 Por tanto, otro aspecto de la presente invención es el procedimiento de preparación del composite de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende la formación del hidróxido doble laminar *in situ* en presencia de una arcilla.

25 Algunas de las condiciones de preparación, como por ejemplo temperatura de síntesis o pH varían dependiendo del tipo de HDL empleado. Dicho HDL puede estar formado por diferentes pares de iones metálicos como pueden ser Mg/Al, Zn/Al, Co/Al, Cu/Al, Ni/Al, etc. Se obtienen suspensiones homogéneas de distintas proporciones HDL/arcilla que pueden ser envejecidas, centrifugadas, lavadas y consolidadas, obteniéndose así el composite HDL-arcilla.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la formación del hidróxido doble laminar se lleva a cabo por co-precipitación.

30 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la preparación del composite implica un tratamiento hidrotermal.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la preparación del composite implica un tratamiento térmico convencional.

35 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la preparación del composite implica un tratamiento por irradiación de microondas.

40 Estos composites pueden también ser sometidos a tratamientos térmicos para obtener nuevos materiales composites formados por los óxidos mixtos procedentes del HDL (óxidos dobles laminares, ODL) soportados sobre la arcilla.

45 El composite de la invención puede tener interés en aplicaciones diversas tales como aditivos y cargas de polímeros, en alimentación o farmacología; en cromatografía, y en el campo de los biosensores; como precursores en materiales magnéticos; en biología y medicina; en catálisis; en la protección contra la corrosión y en la protección medioambiental.

50 Otro aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención como adsorbente, es decir como un material capaz de atrapar o retener especies atómicas, moleculares o poliméricas en su superficie o como absorbente, es decir como un material capaz de incorporar en su volumen a esas diferentes especies.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del composite de la invención como adsorbente de gases.

55 Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del composite de la invención como absorbente de contaminantes en medios acuosos.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención como neutralizante de ácidos.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención como intercambiador iónico.

60 Otro aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención como principio activo en aplicaciones médicas y biológicas.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención como agente antiácido.

65 Otro aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención como cargas de PVC y otros polímeros.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención como precursores de óxidos metálicos.

ES 2 341 637 A1

Otro aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención como protector contra la corrosión.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención como precursores de catalizadores.

- 5 Otro aspecto de la presente invención es el uso del composite de la invención como precursores de adsorbentes y absorbentes.

Ejemplos de realización de la invención

10 Ejemplo 1

Preparación de composites que comprenden el HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita

Se han preparado composites del HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita variando las cantidades de reactivos precursores del HDL a fin de permitir formar materiales cuyas proporciones en peso de HDL:sepiolita puedan variar teóricamente desde 0,3:1 hasta 1:1. Para ello se prepara una disolución A que contiene los iones Al^{3+} y Mg^{2+} en proporciones estequiométricas para dar el HDL indicado. Típicamente para una proporción teórica de 0,3:1 HDL-sepiolita se usan 0,340 g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0,573 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en 500 ml de agua bidestilada, la cual se descarbonata haciéndole pasar una corriente de N_2 . Por otro lado se prepara una suspensión B que contiene 1 g de sepiolita (PANGEL® S9 suministrado porTolsa SA) en 100 ml de agua bidestilada, a la cual también se le hace pasar una corriente de N_2 . A continuación se produce la adición de la disolución A sobre la B lentamente mediante una bomba peristáltica (velocidad 2 ml/min) manteniendo la disolución B con agitación constante a un pH de $9,0 \pm 0,1$ mediante la adición controlada de NaOH 1M. Cuando se ha incorporado toda la disolución A al sistema se continúa con el burbujeo y la agitación durante unas 4 horas para asegurar un envejecimiento del sistema que permita el crecimiento de los cristales de HDL. Tras este período de tiempo el sólido se recupera mediante centrifugación (3600 rpm durante 15 minutos) y se lava varias veces con agua bidestilada. El sólido es posteriormente sometido a un tratamiento térmico controlado con un calentamiento en rampa de $26^\circ C/h$ hasta alcanzar $150^\circ C$, temperatura a la que se mantiene el sistema durante 3 horas más. El sólido obtenido es sometido a un proceso de molienda para su caracterización físico-química mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, medidas de superficie específica y porosidad, análisis químico elemental, resonancia magnética nuclear de alta resolución de ^{29}Si , microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión. Los rendimientos de formación de HDL respecto del valor teórico están en el rango de 60-70% para las proporciones ensayadas. La técnica de difracción de rayos X permite confirmar la formación de partículas cristalinas del HDL al apreciarse picos de difracción a 0,77, 0,39 y 0,26 nm. Los resultados de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si muestran la desaparición de la señal Q^2 que aparece a valores de desplazamiento químico hacia -85,0 ppm con respecto a la señal de Si del tetrametilsilano, asignada a la presencia de grupos silanoles localizados en la superficie externa de las fibras de sepiolita, desarrollándose una nueva señal Q^3 que aparece a -96,6 ppm y que puede asignarse a la formación de un nuevo enlace Si-O por condensación de silanoles superficiales de la sepiolita con grupos hidroxilo del HDL. Mediante las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión es posible observar el crecimiento de micro- y nano-partículas de HDL sobre las fibras de sepiolita a las cuales se asocia recubriéndolas.

Ejemplo 2

45 *Preparación de composites que comprenden el HDL de fórmula $[Zn_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita*

Se han preparado composites del HDL de fórmula $[Zn_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita variando las cantidades de reactivos precursores del HDL a fin de permitir formar materiales cuyas proporciones en peso de HDL:sepiolita puedan variar teóricamente desde 0,1:1 hasta 1:1. Para ello se prepara una disolución A que contiene los iones Al^{3+} y Zn^{2+} en proporciones estequiométricas para dar el HDL, típicamente para una proporción teórica de 0,3:1 HDL-sepiolita se usan 0,127 g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0,448 g de $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ en 500 ml de agua bidestilada, la cual se descarbonata haciéndole pasar una corriente de N_2 . Por otro lado se prepara una suspensión B que contiene 1 g de sepiolita (PANGEL® S9, Tolsa S.A.) en 100 ml de agua bidestilada, a la cual también se le hace pasar una corriente de N_2 . A continuación se produce la adición de la disolución A sobre la B lentamente mediante una bomba peristáltica (velocidad 2 ml/min) manteniendo la disolución B con agitación constante a $55 \pm 0,5^\circ C$ y un pH de $9,0 \pm 0,1$ mediante la adición controlada de NaOH 1M. Cuando se ha incorporado toda la disolución A al sistema se continúa con el burbujeo y la agitación durante unas 4 horas para asegurar un envejecimiento del sistema que permita el crecimiento de los cristales de HDL. Tras este período de tiempo el sólido se recupera mediante centrifugado (3600 rpm durante 15 minutos) y se lava varias veces con agua bidestilada. El sólido es posteriormente sometido a un tratamiento térmico controlado con un calentamiento en rampa de $26^\circ C/h$ hasta alcanzar $150^\circ C$, temperatura a la que se mantiene el sistema durante 3 horas más. El sólido obtenido es sometido a un proceso de molienda para su caracterización físico-química mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, medidas de superficie específica y porosidad, análisis químico elemental, resonancia magnética nuclear de alta resolución de ^{29}Si , microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión. Los rendimientos de formación de HDL respecto del valor teórico están próximos al 100% para todas las proporciones ensayadas. La técnica de difracción de rayos X permite confirmar la formación del HDL (picos de difracción a 0,774, 0,386, 0,261 y 0,191 nm). Los resultados de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si muestran la desaparición de la señal Q^2 (-85,0 ppm) asignada a la presencia de grupos silanoles localizados en la superficie externa de las fibras de

ES 2 341 637 A1

sepiolita, desarrollándose una nueva señal Q^3 (96,7 ppm) que puede asignarse a la formación de un nuevo enlace Si-O por condensación de silanoles superficiales de la sepiolita con grupos hidróxilo del HDL. Mediante las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión es posible observar el crecimiento de micro- y nano-partículas de HDL sobre las fibras de sepiolita a las cuales se asocia recubriéndolas.

5

Ejemplo 3

Preparación de composites que comprenden el HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y palygorskita

10

Se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en lugar de sepiolita se emplea palygorskita de grado reológico (suministrada por la empresa Tolsa SA). La disolución A ha sido en este caso 0,453 g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0,763 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en 500 ml de agua bidestilada, para dar una proporción teórica de 0,4:1 HDL-palygorskita. El sólido obtenido una vez seco, es sometido a un proceso de molienda para su caracterización físico-química que indica que se ha formado el HDL y que recubre la superficie externa de las partículas de la palygorskita.

15

Ejemplo 4

Preparación de composites que comprenden el HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y esmectitas de diversas características

20

Se procede igual que en el ejemplo 3, excepto que en lugar de palygorskita se emplean esmectitas de distintas características: 1) una montmorillonita originaria de Wyoming, Estados Unidos, estándar de tipo SWy-1 suministrada por el Clay Source Repository de la Clay Mineral Society de Estados Unidos; 2) una montmorillonita comercializada por la empresa Southern Clay Products con el nombre Cloisite®; y 3) una hectorita sintética conocida como Laponite® comercializada por la empresa Laporte, en todos los casos para obtener una proporción teórica HDL:esmectita en peso de 0,4:1. Los sólidos obtenidos son sometidos a un proceso de molienda para su caracterización físico-química que indica que se ha formado el HDL y que recubre la superficie externa de las partículas de las esmectitas indicadas, especialmente de acuerdo con los datos de difracción de Rayos X y con las microscopías electrónicas de transmisión y de barrido.

25

30

Ejemplo 5

Preparación de composites que comprenden el HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y vermiculita

35

Se procede igual que en el ejemplo 3, excepto que en lugar de palygorskita se emplea vermiculita procedente de Benhavis (Málaga, España), tamizada a tamaño < 200 mallas. La disolución A ha sido en este caso 0,453 g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0,763 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en 500 ml de agua bidestilada, para dar una proporción teórica de 0,4:1 HDL-vermiculita. El sólido obtenido una vez seco, es sometido a un proceso de molienda para su caracterización físico-química que indica que se ha formado el HDL y que recubre la superficie externa de las partículas de la vermiculita.

40

45

Ejemplo 6

Uso de composites del HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita como adsorbente de especies aniónicas

Se han empleado composites del HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita con distintas composiciones relativas HDL:sepiolita (0,1:1, 0,2:1, 0,3:1, 0,4:1, 0,5:1, 1:1) como adsorbentes de especies aniónicas utilizando el colorante aniónico Rojo Congo como molécula modelo. Se ha elegido este compuesto ya que para distintas concentraciones del colorante puede encontrarse una correlación entre la absorción de luz en la región del espectro visible a 498 nm (longitud de onda del máximo de absorción) y la concentración de colorante en una disolución acuosa si ésta se encuentra entre 5 y 25 ppm (región donde se cumple la ley de Lambert-Beer). Para determinar la capacidad de adsorción del colorante aniónico en distintos composites HDL-sepiolita se ponen 50 mg de éste en contacto con 50 ml de una disolución de 350 ppm en Rojo Congo durante 1 día y bajo agitación constante. Después las muestras son filtradas y la cantidad de Rojo Congo que contiene el líquido resultante es determinada mediante espectroscopia UV-visible y comparada con la concentración inicial para establecer la cantidad adsorbida en el composite.

50

55

60

Se comprueba que la capacidad de adsorción del colorante aniónico de HDL por los composites HDL-sepiolita está en el rango del 110 a 125% con respecto a la cantidad teórica correspondiente exclusivamente al HDL puro. Este hecho indica que los materiales presentan una capacidad de adsorción adicional que debe estar relacionada con la presencia de sepiolita. La capacidad de adsorción del colorante llega a alcanzar valores de alrededor de 0,40 g/g de composite.

65

ES 2 341 637 A1

Ejemplo 7

Uso de composites del HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita como adsorbente de especies catiónicas

5 Se han empleado composites del HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita de composición relativa HDL:sepiolita 0,3:1 como adsorbente de especies catiónicas utilizando el colorante catiónico Azul de Metileno como molécula modelo. Se ha elegido este compuesto ya que para distintas concentraciones del colorante puede encontrarse una correlación entre la absorción de luz en el visible a 664 nm (longitud de onda del máximo de absorción) y la
10 ley de Lamber-Beer). Para determinar la capacidad de adsorción del colorante aniónico en distintos composites HDL-sepiolita Se ponen 30 mg de éste en contacto con 250 ml de una disolución de 18,6 ppm en Azul de Metileno durante 1 día y bajo agitación constante. Después las muestras son filtradas y la cantidad de Azul de Metileno que contiene el líquido resultante es determinada mediante espectroscopia UV-visible y comparada con la concentración inicial para establecer la cantidad adsorbida en el composite.

15

La capacidad de adsorción del colorante catiónico llega a ser alrededor de 5 mg/g de composite después de lavados con agua destilada.

20 Ejemplo 8

Uso de composites del HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita como adsorbente de especies aniónicas y catiónicas

25 Se han empleado composites del HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita de composición relativa HDL:sepiolita: 0,1:1, 0,3:1, 1:1 como adsorbentes tanto de especies aniónicas como catiónicas. En este estudio se ha procedido primeramente a adsorber el colorante aniónico Rojo Congo como se especifica en el Ejemplo 6 y a continuación los materiales son puestos en contacto con el colorante catiónico Azul de Metileno y se procede como se especifica en el Ejemplo 7. Mediante espectroscopia UV-visible de las disoluciones de los colorantes y análisis químico elemental CHN se establece la capacidad de adsorción de especies aniónicas y catiónicas en los sólidos. Dichos
30 composites tienen la capacidad de absorber ambos tipos de colorantes debido a la aportación de cada componente, esto es sepiolita y HDL, llegando a alcanzar valores de 0,40 g Rojo Congo y 15 mg Azul de Metileno por gramo de composite.

35

Ejemplo 9

Uso de composites del HDL de fórmula $[Zn_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita como precursores de óxidos metálicos soportados

40

Se ha empleado el composite $[Zn_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ y sepiolita de composición 0,3:1 en peso preparado según se describe en el Ejemplo 2, como precursor de óxidos metálicos soportados sobre sepiolita. Para ello el composite se ha calcinado en aire a 600°C durante 3 horas (calentamiento hasta la temperatura de calcinación con una rampa de 10°C/min). Mediante difracción de Rayos X se comprueba la formación de ZnO (ICSD #154486). Mediante microscopías electrónicas de barrido y de transmisión se comprueba la formación de partículas del óxido sobre las fibras de sepiolita.

50

55

60

65

ES 2 341 637 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composite micro- o nano-estructurado **caracterizado** porque comprende un hidróxido doble laminar tipo hidrotalcita y un silicato de la familia de las arcillas.
2. Composite según reivindicación 1 **caracterizado** porque el silicato de la familia de las arcilla tiene una morfología fibrosa.
- 10 3. Composite según reivindicación 2 **caracterizado** porque el silicato con morfología fibrosa es sepiolita.
4. Composite según reivindicación 2 **caracterizado** porque el silicato con morfología fibrosa es palygorskita.
- 15 5. Composite según reivindicación 1 **caracterizado** porque el silicato de la familia de las arcilla tiene una estructura laminar.
6. Composite según reivindicación 5 **caracterizado** porque el silicato de estructura laminar es un silicato natural.
7. Composite según reivindicación 6 **caracterizado** porque el silicato laminar natural es una arcilla esmectítica.
- 20 8. Composite según reivindicación 7 **caracterizado** porque la arcilla esmectítica es montmorillonita.
9. Composite según reivindicación 5 **caracterizado** porque el silicato laminar es un silicato sintético.
- 25 10. Composite según reivindicación 9 **caracterizado** porque el silicato laminar sintético es hectorita sintética.
11. Procedimiento de preparación de los materiales descritos en las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque comprende la formación del hidróxido doble laminar *in situ* en presencia de una arcilla.
- 30 12. Procedimiento según reivindicación 11 **caracterizado** porque la formación del hidróxido doble laminar se lleva a cabo por co-precipitación.
13. Procedimiento según reivindicación 11 **caracterizado** porque la preparación del composite implica un tratamiento hidrotermal.
- 35 14. Procedimiento según reivindicación 11 **caracterizado** porque la preparación del composite implica un tratamiento térmico convencional.
15. Procedimiento según reivindicación 11 **caracterizado** porque la preparación del composite implica un tratamiento por irradiación de microondas.
- 40 16. Uso de los composites descritos en las reivindicaciones 1-10 como adsorbente o absorbente.
17. Uso de los composites según reivindicación 16 como adsorbente de gases.
- 45 18. Uso de los composites según reivindicación 16 como adsorbente de contaminantes en medios acuosos.
19. Uso de los composites descritos en las reivindicaciones 1-10 como neutralizante de ácidos.
- 50 20. Uso de los composites descritos en las reivindicaciones 1-10 como intercambiador iónico.
21. Uso de los composites descritos en las reivindicaciones 1-10 como principio activo en aplicaciones médicas y biológicas.
- 55 22. Uso de los composites descritos en las reivindicaciones 1-10 como agente antiácido.
23. Uso de los composites descritos en las reivindicaciones 1-10 como cargas de PVC y otros polímeros.
24. Uso de los composites descritos en las reivindicaciones 1-10 como precursores de óxidos metálicos.
- 60 25. Uso de los composites según descripción en las reivindicaciones 1-10 como agentes protectores de la corrosión.
26. Uso de los composites según reivindicación 24 como precursores de catalizadores.
- 65 27. Uso de los composites según reivindicación 24 como precursores de adsorbentes y absorbentes.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 341 637

② Nº de solicitud: 200803642

③ Fecha de presentación de la solicitud: **22.12.2008**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2008066275 A1 (HEESUNG CATALYSTS CORP; HAN HYUN-SIK; SEO GON; YOO) 05.06.2008, todo el documento.	1-27
A	OKADA, K., et al., Acidic and basic gas adsorption properties in composites of layered double hydroxide/aluminosilicate xerogels, Materials Research Bulletin, 2002, Vol. 37, págs. 209-219. Todo el documento.	1-27

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

05.04.2010

Examinador

M. García Poza

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B 33/40 (2006.01)

C01F 7/00 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, C01F, B01J, B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI,CAPLUS,XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.04.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-27	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-27	SÍ
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2008066275 A1	05-06-2008
D02	OKADA, Materials Research Bulletin	2002

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La presente invención se refiere a materiales micro- y nanoestructurados basados en hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita y en silicatos de la familia de las arcillas, su procedimiento de preparación y sus usos.

El documento D01 divulga materiales compuestos que comprenden una zeolita y una hidrotalcita, para almacenar óxidos de nitrógeno. La hidrotalcita se encuentra en forma de nanopartículas sobre la superficie de la zeolita.

El documento D02 divulga materiales compuestos que comprenden un hidróxido doble laminar y xerogeles de aluminosilicato para adsorber gases. Estos materiales compuestos se encuentran como aglomerados porosos de las partículas del hidróxido doble laminar y el xerogel.

La invención reivindicada difiere principalmente de los documentos anteriormente citados en que ninguno de los documentos citados muestra materiales micro- y nanoestructurados basados en hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita y en silicatos de la familia de las arcillas. El empleo de arcillas como sustrato para el crecimiento de los hidróxidos dobles laminares presenta ventajas sobre los materiales divulgados en la técnica, ya que las arcillas presentan una estructura laminar con partículas anisotrópicas, en el caso de las esmectitas, o una estructura fibrosa, en el caso de la sepiolita y la palygorskita, con una elevada superficie específica, muy porosa y con un gran número de grupos silanoles superficiales.

Todo esto confiere a las arcillas, que son los silicatos utilizados en el compuesto de la invención, propiedades de textura, de adsorción, de intercambio iónico y de reactividad química complementarias a los hidróxidos dobles laminares, lo que hace que los compuestos de la invención, además de ser nuevos, tengan propiedades mejoradas en comparación con los materiales divulgados en los documentos D01 y D02. Además, no se considera obvio que un experto en la materia obtenga la invención a partir de los documentos mencionados anteriormente.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 27 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).