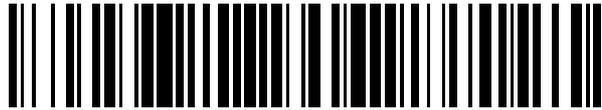


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 351 468**

21 Número de solicitud: 200901633

51 Int. Cl.:

**C09B 67/20** (2006.01)

**C01B 25/32** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **23.07.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.2011**

Fecha de la concesión: **15.11.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **25.11.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**25.11.2011**

73 Titular/es:  
**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
AV. SENECA 2  
28040 MADRID, ES**

72 Inventor/es:  
**VALLET REGI, MARIA;  
SALINAS SANCHEZ, ANTONIO y  
ANDERSSON, JENNY MARIA ELISABET**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL HIBRIDO CERAMICO DE FOSFATO DE CALCIO NANOCRISTALINO-COLORANTE ORGANICO.**

57 Resumen:

Procedimiento para la preparación de un material híbrido cerámico de fosfato de calcio nanocristalino-colorante orgánico.

El pigmento híbrido preparado está formado por un colorante orgánico que funcionaliza y dirige la estructura de un cerámica de fosfato de calcio nanocristalina. El colorante orgánico se obtiene por condensación de un nitrobenzaldehido sustituido y se enlaza covalentemente y/o electrostáticamente a la matriz fosfato de calcio nanocristalino formando también microesferas que se sitúan en la matriz de fosfato cálcico.

Tanto el pigmento híbrido como el colorante orgánico no contienen metales y son resistentes al agua y pueden utilizarse en numerosas aplicaciones como colorantes de cementos, colorantes textiles y colorantes de otros productos de consumo.

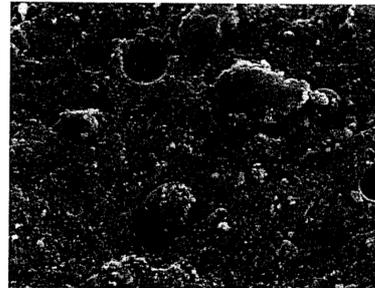


Figura 1

ES 2 351 468 B1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un material híbrido cerámico de fosfato de calcio nanocristalino-colorante orgánico.

5

**Sector de la técnica**

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de fabricación pigmentos y colorantes. De manera más concreta, la invención se refiere a la preparación de pigmentos híbridos constituidos por un colorante orgánico que funcionaliza un fosfato de calcio nanocristalino y puede aplicarse como colorante de cementos, textiles, productos generales de consumo, implantes dentales o células solares sensibles a los tintes.

10

**Estado del arte**

Los pigmentos basados en materiales cerámicos son ampliamente utilizados para inducir color y/o opacidad a muchos artículos sintéticos y son generalmente incorporados como pequeñas partículas a pinturas, plásticos y otros materiales.

15

Existen diferentes documentos donde se describen pigmentos cerámicos para una gran variedad de aplicaciones obtenidos por distintos procedimientos.

20

El documento EP02014451 describe un compuesto de fórmula general  $M_5(AO)_4X_3$  donde M es Ba, Sr, Ca o mezcla de ambos, A es P, V o mezcla de los mismos y X representa una mezcla de Cu, O,  $OH^-$ , F, Cl, Br, y/o I. El compuesto tiene estructura apatita con X situado en los canales hexagonales e incluyendo átomos de Cr. Para preparar el compuesto, se mezclan precursores de los elementos M, A y X y después se somete la mezcla a un tratamiento térmico entre 200 y 1700°C. El tono del color deseado se regula utilizando elementos M y A diferentes. La presencia de cobre es una característica esencial del pigmento pues aporta brillo al color. El compuesto puede utilizarse como pigmento en pinturas, plásticos y otros materiales.

25

US 6630019 se refiere a colorantes de fosfato de calcio no tóxico para uso en alimentación, farmacia y cosmética, que incluyen fosfato de calcio, hidróxido de aluminio y tintes. El fosfato de calcio está en forma de partículas recubiertas con hidróxido de aluminio que fija el tinte.

30

En la literatura también se describen otros pigmentos cerámicos obtenidos por el método sol-gel basados en sistemas CoO-ZnO-SiO<sub>2</sub> (Djambazov *et al.* *Ceramics International* **24**, 1998). Partiendo de disoluciones de precursores de Zn y Co y de disolución de SiO<sub>2</sub>, se forma el gel por gelificación. Para que el pigmento resultante tenga estructura cristalina es necesario realizar un tratamiento térmico por encima de 500°C.

35

Yuan *et al.* (*J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 388-394) han descrito un método para recubrir partículas de pigmentos orgánicos con titanio, a través de un procedimiento sol-gel, para mejorar su resistencia a la intemperie y su capacidad de dispersión en sistemas al agua.

40

Aunque en el mercado hay muchos compuestos que son eficazmente aplicados como pigmentos, sería deseable encontrar nuevos compuestos y mezclas que presenten colores brillantes y sean relativamente baratos, estables al calentamiento y a la luz, resistentes al agua, compatibles químicamente con los materiales deseados, no-tóxicos e inofensivos para el medio ambiente.

45

Para ello, la presente invención se refiere a pigmentos híbridos orgánicos- inorgánicos basados en fosfatos de calcio. El colorante por sí mismo o el pigmento híbrido podrían ser una alternativa a los colorantes existentes basados en el grupo azo (-N=N-). Los compuestos azo pueden producir efectos indeseados (como reacciones alérgicas o presentar carácter cancerígeno) por lo que muchos de ellos han sido prohibidos.

50

El colorante objeto de la presente invención no contiene ningún grupo azo y el pigmento híbrido colorante-apatita tampoco contiene iones metálicos con posibles efectos nocivos para los seres vivos como aluminio o cromo, habitualmente presentes en otros colorantes, lo que supone una ventaja desde el punto de vista ambiental.

55

**Descripción**

El material híbrido al que se refiere la presente invención es un nanocomposite fosfato de calcio (con estructura apatita)-colorante orgánico que se obtiene mediante un sencillo método sol-gel. El proceso se realiza a temperaturas entre 30 y 120°C y el material híbrido final presenta una matriz uniforme a escala nanométrica.

60

En una primera etapa, una disolución acuosa de una sal precursora de fosfato se calienta a una temperatura 30-120°C y agita en presencia de un surfactante catiónico. Este surfactante catiónico puede ser un surfactante de amonio cuaternario como bromuro de dodeciltrimetil amonio  $[CH_3(CH_2)_9N(CH_3)_3Br]$ , bromuro de dodeciltrimetil amonio  $[CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br]$ , cloruro de dodeciltrimetil amonio  $[CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Cl]$ , bromuro de tetradeciltrimetil amonio  $[CH_3(CH_2)_{13}N(Br)(CH_3)_3]$ , cloruro de tetradeciltrimetil amonio  $[CH_3(CH_2)_{13}N(Cl)(CH_3)_3]$ , bromuro de hexadeciltrimetil amonio  $[CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3]$  o cloruro de hexadeciltrimetil amonio  $[CH_3(CH_2)_{15}N(Cl)(CH_3)_3]$ .

65

A continuación, se añade un nitrobenzaldehído sustituido disuelto en un alcohol de bajo peso molecular (como metanol o etanol) y se agita la mezcla. Una vez completada esta etapa, se disminuye la temperatura hasta alcanzar 40-80°C y se lleva a la mezcla hasta un pH básico próximo a 10. En este medio básico, comienza un proceso de condensación donde se forma un colorante polimérico orgánico presente principalmente en forma de esferas y también como entidades poliméricas disueltas.

Sobre la mezcla resultante se añade una sal precursora de calcio.

Se obtiene así un gel del que se recupera el pigmento híbrido fosfato de calcio nanocristalino - colorante orgánico.

El colorante se enlaza covalentemente y/o electrostáticamente a la matriz de fosfato de calcio nanocristalino y también forma microesferas. Las microesferas de pigmento están distribuidas homogéneamente en una matriz y permitirán obtener una macroporosidad uniforme en el material (diámetro de poro entre 2,5 y 4,7  $\mu\text{m}$ ) tras su extracción.

El pigmento híbrido resultante no contiene ningún ión metálico que induzca color. El colorante puro tiene un punto de fusión de alrededor de 230°C pero soporta temperaturas de 250°C sin descomponerse.

La apatita puede ser molida o mezclada con arcilla o yeso (sulfato de calcio) según su aplicación. El híbrido apatita-colorante orgánico podría también utilizarse en otros materiales compuestos, resinas, porcelanas y metales. El cemento ordinario es de color gris pero también existe cemento blanco. El colorante o el sistema híbrido apatita-colorante orgánico podrían utilizarse como un colorante duradero (resistente al agua) para sistemas de cemento (cementos de uso general y clinkers).

Además, dado que el colorante orgánico parece ser térmicamente estable hasta 230°C, podría aplicarse en otros campos, tales como la industria textil, que requiere colorantes estables hasta 220°C-245°C.

Por otra parte, tanto el colorante orgánico como el pigmento híbrido pueden utilizarse en productos generales de consumo, tales como pigmentos alimentos, fármacos o cosméticos.

El pigmento híbrido también puede aplicarse como implante dental coloreado para recubrir la parte gingival del diente.

El colorante orgánico o el pigmento híbrido pueden aplicarse en el campo de las "dye-sensitized solar cells" (DSSCs).

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido del pigmento híbrido fosfato de calcio nanocristalino.

### Modo de realización de la invención

La invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo, el cual no pretende ser limitativo de su alcance.

#### Ejemplo 1

Se mezclan una solución acuosa de una sal de fosfato de concentración 0,26 M (precursor: hidrógeno-fosfato de sodio dihidratado,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y bromuro de hexadecil trimetil amonio (CTAB) o cloruro de hexadecil trimetil amonio (CTAC) a una temperatura de 80°C durante un tiempo comprendido entre 10 y 12 horas. Se añaden 0,955 g de 4-nitro benzaldehído en 80 mL de metanol (o etanol) y se agita durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 horas. A continuación se disminuye la temperatura a 60°C y se adicionan entre 10 y 20 mL de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$  ó  $\text{NaOH}$  al 25% hasta alcanzar un pH superior a 10. A continuación se añaden 60 mL de la solución acuosa de una sal de calcio de concentración 0,26 M (precursor: cloruro de calcio dihidratado  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y se agita entre 1 y 4 horas.

El gel formado se filtra obteniéndose un pigmento híbrido fosfato de calcio nanocristalino-colorante orgánico de color rojo intenso. Si se deja envejecer antes de filtrar manteniéndolo en una disolución durante 5 días a 40°C, el material híbrido obtenido se oscurece pasando a un color púrpura profundo.

El gel híbrido fosfato de calcio-colorante orgánico filtrado se lava con agua destilada y desionizada. El material obtenido se seca a temperatura ambiente a presión o a temperatura más baja en condiciones de vacío.

Si el pigmento híbrido fosfato de calcio-colorante filtrado se seca a una temperatura entre 30 y 90°C, el color pasa de rojo profundo a naranja. Pero si el material se vuelve a sumergir en agua a temperatura ambiente vuelve a mostrar el color rojo original.

Tras la extracción y secado, el colorante orgánico recogido puede calentarse a temperaturas de hasta 250°C sin que pierda su color.

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico que comprende: (a) preparar una disolución de una sal precursora de fosfato en presencia de un surfactante y calentar con agitación, (b) añadir a la disolución anterior un nitrobenzaldehído sustituido disuelto en un alcohol de bajo peso molecular agitando, enfriar posteriormente hasta temperatura ambiente y elevar el pH hasta medio alcalino, (c) agregar una sal precursora de calcio y agitar la mezcla hasta obtener un gel y (d) recuperar el pigmento híbrido.

10 2. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicación 1, donde las sales precursoras de fosfato de calcio son hidrogenofosfato de sodio dihidratado y cloruro de calcio dihidratado que forman una fosfato de calcio cristalino.

15 3. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicaciones anteriores, donde el alcohol de bajo peso molecular es metanol o etanol.

20 4. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicaciones anteriores, donde el nitrobenzaldehído sustituido es meta-, orto- para- nitrobenzaldehído sustituido y el surfactante es un surfactante catiónico.

25 5. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicaciones anteriores, donde el surfactante catiónico es un surfactante de amonio cuaternario como bromuro de deciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ , bromuro de dodeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ , cloruro de dodeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ , bromuro de tetradeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3]$ , cloruro de tetradeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3]$ , bromuro de hexadeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3]$  o cloruro de hexadeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3]$ .

30 6. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicaciones anteriores, donde el pH se eleva hasta un valor próximo a 10 añadiendo hidróxido de amonio o hidróxido de sodio.

35 7. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicaciones anteriores, donde el pigmento híbrido se recupera por filtración

8. Pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico obtenible a través del procedimiento reivindicado.

9. Uso del pigmento híbrido reivindicado para aportar color en materiales compuestos, arcillas, resinas, porcelanas, metales y cementos.

40 10. Uso del pigmento híbrido reivindicado para colorear materiales textiles.

11. Uso del pigmento híbrido reivindicado como colorante en productos generales de consumo.

45 12. Uso del pigmento híbrido reivindicado en la obtención de la células solares del tipo DSSC.

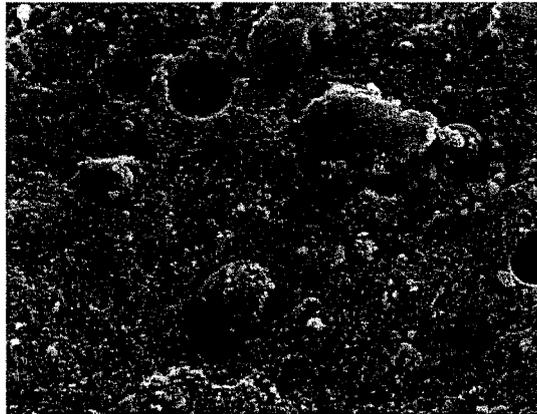
13. Procedimiento para la preparación de un colorante orgánico que comprende la condensación de 4-nitrobenzaldehído en metanol ó etanol y en presencia o ausencia de un surfactante cuaternario con o sin adición de agua a una temperatura entre 30 y 120°C y posterior enfriamiento por debajo de 80°C y adición de hidróxido de sodio o hidróxido de amonio hasta alcanzar un pH superior a 10.

50 14. Procedimiento para la preparación de un colorante orgánico, según reivindicación 13, donde el surfactante cuaternario es un surfactante de amonio cuaternario como bromuro de deciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ , bromuro de dodeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ , cloruro de dodeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ , bromuro de tetradeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3]$ , cloruro de tetradeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3]$ , bromuro de hexadeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3]$  o cloruro de hexadeciltrimetil amonio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3]$ .

55 15. Colorante orgánico obtenible a través del procedimiento reivindicado según reivindicaciones 13 y 14.

60

65



**Figura 1**



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud:200901633

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.07.2009

②③ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C09B67/20**(01.01.2006)  
**C01B25/32**(01.01.2006)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados  | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| A         | US 2003129149 A1 ( PIKE KATHLEEN S ET AL.) 10/07/2003 todo el documento.  | 1-15                       |
| A         | JP 9328623 A (MARUO CALCIUM ) 22/12/1997 resumen;   | 1-15                       |
| A         | WO 0032700 A1 (ENGELHARD CORP ) 08/06/2000 todo el documento.   | 1-15                       |
| A         | HOFACKER, S., et al., Hybrid pigments via sol-gel processing, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, Vol.13, págs.479-484. Todo el documento. | 1-15                       |

#### 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  
07.12.2010

Examinador  
M. García Poza

Página  
1/4

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

C09B, C01B

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, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.12.2010

**Declaración**

|   |                       |           |
|---|-----------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>            | Reivindicaciones 1-15 | <b>SI</b> |
|   | Reivindicaciones      | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones 1-15 | <b>SI</b> |
|   | Reivindicaciones      | <b>NO</b> |

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 se publica.

**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       | US 2003129149 A1 ( PIKE KATHLEEN S ET AL.)  | 10.07.2003        |
| D02       | JP 9328623 A (MARUO CALCIUM )   | 22.12.1997        |
| D03       | WO 0032700 A1 (ENGELHARD CORP )   | 08.06.2000        |
| D04       | HOFACKER, S., et al., Hybrid pigments via sol-gel processing, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, Vol.13, págs.479-484. Todo el documento. |                   |

**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**

El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico.

El documento D01 divulga un procedimiento para preparar colorantes de partículas de fosfato cálcico que son recubiertas con tinte que se fija al fosfato cálcico con hidróxido de aluminio. Se parte de una suspensión de partículas de fosfato cálcico a la que se añade hidróxido de aluminio. Esta suspensión se colorea por la adición de un tinte.

El documento D02 divulga un procedimiento para preparar lacas que contienen fosfato de calcio como portador del tinte, en el que se deposita el tinte en partículas de fosfato de calcio que han sido preparadas a partir de carbonato de calcio y ácido ortofosfórico.

El documento D03 divulga pigmentos híbridos que comprenden una arcilla (caolinita) y óxidos o precursores de óxidos de metales de transición o post-transición y sus combinaciones.

El documento D04 divulga pigmentos híbridos preparados mediante un proceso sol-gel. Se trata de pigmentos orgánicos dentro de matrices inorgánicas.

Ninguno de los documentos citados, que se consideran el estado de la técnica más cercano, divulga un procedimiento de preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico que comprende preparar una disolución de una sal precursora de fosfato de calcio en presencia de un surfactante y calentar con agitación; añadir a la disolución un nitrobenzaldehído sustituido disuelto en un alcohol de bajo peso molecular agitando; agregar una sal precursora de calcio y agitar la mezcla hasta obtener un gel y recuperar el pigmento híbrido.

Por lo tanto, a la vista del estado de la técnica, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 15 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).