



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 354 782**

② Número de solicitud: 200930256

⑤ Int. Cl.:
C08G 8/10 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **03.06.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
18.03.2011

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

⑧ Inventor/es: **Zubizarreta Sáenz de Zaitegui, Leire;**
Gómez Calvo, Esther;
Menéndez Díaz, José Ángel y
Arenillas de la Puente, Ana

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos de porosidad controlada.**

⑦ Resumen:

Procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos de porosidad controlada.

La presente invención describe un método de obtención de xerogeles orgánicos porosos basado en un calentamiento por microondas, en el que las etapas de polimerización, curado y secado se producen en un solo paso, con lo que se consigue acortar el tiempo del proceso.

ES 2 354 782 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos de porosidad controlada.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos porosos basado en un proceso de calentamiento con energía microondas durante el cual se producen las etapas de polimerización, curado y secado en un solo proceso. Además, la presente invención describe un procedimiento de obtención de xerogeles de carbono basado en el anterior que incluye una etapa de carbonización. Por tanto, la presente invención se enmarca dentro del sector químico o el sector medioambiental.

10

Estado de la técnica

Los geles de carbono son unos materiales singulares, que están siendo objeto de un gran interés desde hace más de una década debido a su gran potencial, ya que existe una gran diversidad de geles dependiendo de los precursores utilizados y del procedimiento de elaboración. Los geles de carbono se obtienen a partir de la policondensación de bencenos hidroxilados (fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona, etc.) y aldehídos (formaldehído, furfural, etc.) en un disolvente, seguido de una etapa de secado y posterior carbonización, como se describe en la publicación N. Job *et al.* Carbon, 42, 619 (2004). Tras la carbonización del gel orgánico se obtiene un material carbonoso que está formado por cadenas o aglomerados tipo coloidal de partículas poliméricas, con un diámetro típico de unos 10 nm. Este tipo de nanoestructura es la responsable de una serie de propiedades térmicas, ópticas, eléctricas y mecánicas que hacen de los geles de carbono unos materiales de gran potencial y versatilidad.

Entre las propiedades más destacadas de estos materiales cabe mencionar su gran porosidad (>80%), área superficial ($400-1.200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y volumen de poros; magnitudes que dependen notablemente de las condiciones de síntesis. Este factor proporciona a estos materiales una gran importancia en comparación con otro tipo de materiales de carbono, ya que se pueden diseñar con propiedades específicas para muy diversas aplicaciones variando simplemente las condiciones de operación durante la síntesis. Debido a su textura porosa, los geles de carbono pueden utilizarse en aplicaciones relacionadas con reacciones heterogéneas, por ejemplo: reacciones catalíticas, adsorción, en pilas de combustible, etc. Por otra parte, debido a su extremadamente baja conductividad térmica, estos materiales de carbono tienen un gran interés como aislantes térmicos [S.Y. Kim *et al.* Journal of chemical engineering of Japan, 34, 216 (2001)]. Por último, varios estudios han demostrado que la estructura nanoporosa de los geles de carbono permite utilizar estos materiales como electrodos en supercondensadores de doble capa, una aplicación de gran interés en la actualidad [H. Pröbstle *et al.* Journal of Power Sources, 105, 87 (2002)]. Otro aspecto importante de este tipo de materiales y que favorece su utilización en muy diversos campos es que se pueden obtener en varias formas: monolitos [F.J. Maldonado-Hódar *et al.* Carbon, 41, 1291 (2003)], polvo, películas, microesferas [Y. Yamamoto *et al.* Carbon, 40, 1345 (2002)] o formando parte de un composite, tal como se informa, por ejemplo, en el documento de la patente Lawrence W. Hrubesh US 2003/134916 A1.

El proceso de secado de geles más utilizado para eliminar el disolvente es un secado convencional en estufa y a vacío, donde la temperatura va aumentando gradualmente mientras va disminuyendo la presión pero, por otro lado, en algunos trabajos ha sido utilizado el secado convectivo utilizando aire [N. Job *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 24 (2006)], donde el calentamiento se produce por convección y conducción.

Descripción de la invención

45

Descripción breve de la invención

La presente invención describe un procedimiento basado en el calentamiento con energía microondas, mediante el cual pueden obtenerse xerogeles de carbono en un tiempo mucho menor, y con un notable ahorro de energía, en comparación con otros procedimientos existentes para la fabricación de este tipo de xerogeles. La novedad del procedimiento consiste en usar el calentamiento con microondas durante las etapas de polimerización (también denominada gelación), curado y secado del xerogel. El procedimiento permite además controlar la textura porosa de los xerogeles resultantes. Esto supone una gran ventaja con respecto a otros procedimientos, dado que, controlando las condiciones de fabricación, es posible obtener xerogeles de carbono destinados a aplicaciones concretas que requieran de una determinada textura porosa. En esencia el procedimiento consiste en someter una mezcla precursora, un disolvente y un catalizador a una radiación de microondas de intensidad controlada durante un determinado tiempo. Esto hace que tengan lugar la polimerización, curado y secado de la mezcla precursora en una única etapa. De esta forma se obtiene un xerogel orgánico que, tras su carbonización, da lugar a un xerogel de carbono. El ahorro de tiempo que representa este procedimiento con respecto a otros procedimientos existentes para la obtención de xerogeles puede llegar a representar más del 90%. En consecuencia, el ahorro energético supone una ventaja a la hora de utilizar el procedimiento de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

65 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos, caracterizado porque las etapas de gelación, curado y secado tienen lugar al someter una mezcla precursora que comprende un benceno hidroxilado o derivados de bencenos hidroxilados y un aldehído, un disolvente polar y un catalizador capaz de regular el pH, a un proceso de calentamiento con microondas.

ES 2 354 782 A1

Por xerogel orgánico se entiende el tipo de gel que se obtiene cuando se emplea un proceso de secado convencional para eliminar el disolvente. El procedimiento de obtención de dicho xerogel orgánico consta de tres etapas principales: i) gelación, o reacción de polimerización; ii) curado, donde el polímero se entrecruza y se forma el gel; y iii) secado del gel obtenido saturado de disolvente.

5

En una realización preferida, el benceno hidroxilado del procedimiento descrito anteriormente se seleccionan entre resorcinol, fenol, catecol, hidroquinona o fluoroglucinol, y los derivados de bencenos hidroxilados pueden ser cualquier ácido carboxílico.

10

En otra realización preferida, el aldehído del procedimiento descrito anteriormente se selecciona entre formaldehído, acetaldehído, propanaldehído, butanaldehído y glutaraldehído.

Preferiblemente, la relación molar entre el benceno hidroxilado y el aldehído se encuentra entre 0.2 y 1. Más preferiblemente, la relación molar entre el benceno hidroxilado y el aldehído es 0.5.

15

En otra realización preferida, el disolvente polar del procedimiento descrito anteriormente se selecciona entre agua, metanol y etanol.

20

El disolvente polar debe ser capaz de absorber la energía microondas y, por tanto, ser susceptible de ser evaporado mediante el proceso de calentamiento con microondas.

Preferiblemente, la relación molar entre el disolvente polar total y la mezcla de benceno hidroxilado-aldehído se encuentra entre 4 y 7. Más preferiblemente, la relación molar entre el disolvente polar total y la mezcla de benceno hidroxilado-aldehído es de 5,7.

25

En otra realización preferida, el catalizador capaz de regular el pH de la mezcla precursora del procedimiento descrito anteriormente se selecciona entre Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH y KOH.

30

Preferiblemente, en el procedimiento descrito anteriormente se usa un catalizador en una concentración tal que puede hacer variar el pH entre 4 y 8. Más preferiblemente, dicho catalizador se usa en una concentración tal que puede hacer variar el pH entre 5 y 6,5.

Preferiblemente, en dicho procedimiento la mezcla precursora además incluye una sustancia dopante que se selecciona entre nanotubos de carbono o partículas de metales de transición, sus sales u óxidos.

35

En la presente invención las partículas de metales de transición se pueden seleccionar, pero sin limitarse a, partículas de níquel, cobre, titanio, aluminio y sus sales y óxidos.

40

Las sustancias dopantes se introducen como elementos de forma que una vez obtenido el xerogel de carbono quedan integrados en su estructura, y tienen por objeto dotar al xerogel de carbono de determinadas propiedades como, por ejemplo, una mayor conductividad eléctrica, un efecto catalítico para determinada reacción, etc.

45

En primer lugar, se mezclan los diferentes componentes de la mezcla precursora con una relación molar adecuada en un recipiente, o reactor, que tiene que ser capaz de aguantar la temperatura a la que se va a producir la polimerización, normalmente inferior a los 100°C. Si bien no es necesario, es aconsejable que el reactor sea de un material transparente a las microondas, por ejemplo, vidrio, teflón, cuarzo, etc. Es conveniente, aunque no necesario, someter esta mezcla precursora a agitación durante algunos minutos, antes de introducirla en el horno microondas, de forma que la mezcla precursora sea lo más homogénea posible. Esto es de particular importancia en el caso de usar sustancias dopantes. Las proporciones en las que se mezclan los diferentes componentes que darán lugar al xerogel de carbono son importantes. Los monómeros precursores del polímero han de mezclarse, normalmente, en unas proporciones predeterminadas para que tenga lugar la polimerización. Con respecto al catalizador, no sólo es importante el tipo de catalizador que se use, sino también la cantidad del mismo, puesto que de ello depende el pH al que tiene lugar la polimerización, lo que a su vez va a influir en la textura porosa del xerogel resultante. Éste es uno de los aspectos más notables del procedimiento objeto de la presente invención, dado que variando la cantidad y tipo de catalizador, y por tanto el pH, es posible obtener xerogeles de carbono con unas determinadas características texturales. Existen, no obstante, un límite superior y uno inferior por encima del cual no es posible la gelación (pH 8) y por debajo del cual no se obtiene modificación alguna de las propiedades (pH 4), respectivamente. En el caso de usar sustancias dopantes, una mayor o menor proporción de las mismas conferirá diferentes propiedades al xerogel resultante. Un ejemplo del uso de una sustancia dopante puede ser la adición de nanotubos de carbono, que aumentan la conductividad eléctrica del xerogel de carbono. Otro ejemplo, podría ser la adición de un metal, añadiendo una sal del mismo, o partículas de dicho metal finamente divididas, de forma que al final del procedimiento de síntesis el metal queda incorporado en la estructura del xerogel y éste puede utilizarse posteriormente como catalizador.

65

La siguiente etapa del procedimiento objeto de la presente invención consiste en someter la mezcla precursora a la acción de las microondas, lo que producirá un calentamiento de la misma. Para ello se utiliza un dispositivo, u horno microondas. Normalmente el horno microondas opera a una frecuencia de 2,45 GHz. El dispositivo, u horno microondas, ha de permitir tanto la medida como el control de la temperatura de la mezcla que se encuentra dentro del

ES 2 354 782 A1

reactor. Para ello debería ir equipado con un controlador de temperatura, preferiblemente del tipo PID, y, al menos, un termopar, o sonda óptica, para medir la temperatura del reactor. El control de la temperatura puede hacerse de manera que el controlador encienda y apague el horno (todo/nada), de esta forma se consigue que la temperatura de la mezcla no sobrepase la temperatura de consigna, o bien, que el controlador modifique la potencia suministrada por el microondas de forma que la mezcla se mantenga a la temperatura de consigna. Esta última opción es preferible a la primera. También es conveniente que el horno cuente con un dispositivo capaz de evacuar los gases y volátiles generados durante el procedimiento. Esto puede hacerse con un sistema de ventilación para forzar la circulación de aire a través del horno, si se utiliza un reactor abierto, o con un dispositivo para circular un gas inerte a través de un reactor cerrado.

Preferiblemente, en dicho procedimiento el proceso de calentamiento con microondas se realiza a una temperatura comprendida entre 40°C y 110°C.

La mezcla precursora se somete a un proceso de calentamiento en el horno microondas. El calentamiento se hace de acuerdo a un programa de temperaturas determinado. Este programa de temperaturas de calentamiento constituye una peculiaridad importante del procedimiento descrito en la presente invención. Así, en los primeros estadios del procedimiento conviene que la temperatura, o la potencia de microondas empleada, no sea muy elevada, por ejemplo, unos 40°C de media, en el caso de una mezcla de resorcinol/formaldehído. Una de las características que distinguen a este procedimiento del resto de procedimientos para la obtención de xerogeles de carbono radica precisamente en esta primera etapa de calentamiento en el microondas, o fase de polimerización. Por un lado, la gelación es prácticamente instantánea. En cuestión de minutos, la mezcla precursora pierde fluidez y da lugar al gel orgánico (procedimiento denominado gelación), que tras una etapa en la que se favorecen los entrecruzamientos estructurales, denominada etapa de curado, se obtiene un polímero estable. Cuando se usan procesos convencionales de calentamiento, estos procesos pueden tardar días. Por otro lado, las etapas de gelación y curado ocurren a menor temperatura en comparación con los procesos de calentamiento convencionales. El procedimiento objeto de la presente invención, basado en el uso de la radiación microondas para obtener xerogeles de carbono, es netamente superior a los procedimientos convencionales en lo que se refiere al ahorro de tiempo y energía, sin que ello vaya en detrimento del control de la porosidad y características texturales de los xerogeles.

Una vez que han tenido lugar las etapas de gelación y curado es necesario eliminar el disolvente empleado como medio de reacción (etapa de secado). Sin embargo, a pesar de que estas etapas están bien distinguidas en los procedimientos convencionales, en el calentamiento con microondas sólo se puede determinar con exactitud cuándo termina la etapa de gelación, mientras que las otras dos etapas del procedimiento, curado y secado, no se pueden distinguir claramente. Una vez que ha tenido lugar la gelación, es posible elevar la potencia del microondas, o la temperatura, a unos 60°C, y mantenerla hasta la eliminación total del disolvente, o bien ir elevándola progresivamente. De esta forma se consigue acortar el tiempo total del procedimiento de producción del xerogel. No obstante, es conveniente no sobrepasar ciertos límites; no es conveniente superar los 110°C en el caso de los xerogeles preparados a partir de resorcinol/formaldehído. La temperatura, o potencia, usada determinará la velocidad de eliminación del disolvente. Dicha velocidad puede tener también influencia sobre la textura porosa del xerogel resultante. De forma que, controlando la velocidad de las etapas de curado y secado del xerogel, también podremos influir en las características de la textura porosa del xerogel resultante. La velocidad de estas etapas influye también a la hora de preparar xerogeles monolíticos. En este caso, la velocidad ha de ser lo suficientemente lenta como para evitar que se resquebraje el monolito, debido a una salida excesivamente brusca de los volátiles producidos por la evaporación del disolvente. Cuando el grado de compactación del xerogel resultante no es una propiedad relevante del mismo, caso, por ejemplo, de que el producto deseado sean polvos, es posible aumentar la velocidad de eliminación del disolvente, lo cual puede conseguirse aumentando la temperatura de la etapa. El procedimiento de obtención del xerogel implica la eliminación total del disolvente. Esto se puede determinar por pesada, de forma que el procedimiento puede darse por concluido cuando el peso del xerogel que está siendo tratado sea constante.

El procedimiento objeto de la presente invención suele llevarse a cabo en una atmósfera de aire. No obstante, es posible mantener la circulación de un gas reactivo o inerte durante la preparación del xerogel en el microondas. Para ello, es necesario que el reactor, además de cumplir las condiciones anteriormente citadas, esté cerrado y permita la circulación del gas correspondiente. Además, el horno microondas deberá poseer los orificios correspondientes para las conducciones del gas correspondiente. Una vez finalizado el proceso en el microondas se obtiene un xerogel orgánico.

Preferiblemente, dicho procedimiento además comprende una etapa de carbonización bajo atmósfera inerte de nitrógeno realizada a una temperatura de entre 400°C y 1000°C para obtener un xerogel de carbono.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de xerogeles de carbono, caracterizado porque comprende:

- a) el procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos descrito anteriormente,
- b) una etapa de carbonización bajo atmósfera inerte de nitrógeno realizada a una temperatura de entre 400°C y 1000°C para obtener un xerogel de carbono.

Por xerogel de carbono se entiende el tipo de xerogel que se obtiene cuando se lleva a cabo un proceso de carbonización del xerogel orgánico.

Para ello se utiliza un horno convencional, en el que los xerogeles orgánicos se calientan, en atmósfera inerte, como atmósfera de N_2 , a una temperatura comprendida entre unos 400 y 1000°C, y durante el tiempo necesario para producir la carbonización completa del xerogel orgánico, es decir, la total eliminación de las sustancias volátiles. Hay que hacer notar que estos compuestos volátiles son diferentes a los eliminados en las etapas anteriores. Así, mientras que en las etapas anteriores los volátiles procedían de la evaporación del disolvente, en la etapa de carbonización los volátiles se originan como consecuencia de la transformación experimentada por las moléculas orgánicas del xerogel hasta transformarse en un xerogel de carbono, compuesto mayoritariamente por carbono sp^2 . El tiempo de carbonización depende de la temperatura y rampa de calentamiento seleccionadas. Las variables implicadas en esta etapa de producción del xerogel de carbono, es decir, temperatura, velocidad de calentamiento y tiempo de recocido, también pueden tener influencia en las propiedades del xerogel de carbono resultante. Transcurrida esta etapa de carbonización obtenemos un xerogel de carbono.

Preferiblemente, dicho procedimiento además comprende una etapa de activación.

Dicha etapa de activación puede hacerse, como en el caso de los carbonos activados, utilizando gases oxidantes, como el aire o el CO_2 , o agentes químicos activantes como el H_3PO_4 , $ZnCl_2$, o KOH . No es necesario describir esta etapa dado que no se diferencia de cualquier otro proceso ya conocido de activación de materiales para producir un xerogel de carbono activado.

Por xerogel de carbono activado se entiende el tipo de xerogel de carbono que se obtiene cuando se lleva a cabo un proceso de activación del xerogel de carbono.

A modo de resumen de lo descrito anteriormente, cabe mencionar que las propiedades de la textura porosa del xerogel de carbono resultante pueden controlarse mediante el control de las siguientes variables que intervienen en el procedimiento: (i) tipo de mezcla precursora y proporción de sus componentes; (ii) tipo y cantidad de catalizador que, como se ha mencionado, determina el pH al que transcurre la polimerización; (iii) tipo de disolvente, que influye en el grado de polimerización; (iv) adición, o no, de sustancias dopantes, y cantidad en que se añaden; (v) programa de temperatura seguido en el horno microondas durante las etapas de polimerización, curado y secado para la obtención del xerogel orgánico; (vi) programa de temperatura seguido durante la etapa de carbonización para la obtención del xerogel de carbono; (vii) inclusión, o no, en el procedimiento de una etapa de activación adicional para la obtención de un xerogel de carbono activado. Para ello es necesario tener un conocimiento de cómo influye cada una de estas variables en las propiedades del xerogel de carbono resultante. En este sentido, es necesario aclarar que, si bien la novedad de la presente invención estriba en la etapa (v), es decir, en llevar a cabo la polimerización, curado y secado del xerogel utilizando para ello un proceso de calentamiento con microondas; la influencia que tienen el resto de etapas sobre las propiedades del xerogel de carbono resultante puede ser diferente en el caso de usar el proceso del calentamiento con microondas, objeto de la presente invención, cuando estas etapas se realizan en otros procedimientos de obtención de xerogeles de carbono. Por otro lado, las etapas (vi) y (vii) tienen una influencia similar en las propiedades resultantes del xerogel de carbono, independientemente de que estas etapas se apliquen a un xerogel orgánico obtenido mediante el procedimiento de la presente invención, es decir, usando el proceso de calentamiento con microondas, o que se apliquen a otros procedimientos de obtención de xerogeles de carbono.

Ejemplos

Ejemplo

El siguiente ejemplo ilustra la preparación de varios xerogeles de carbono usando el proceso de calentamiento con microondas descrito en la presente invención, y se comparan algunas de las propiedades de estos xerogeles con las de otros obtenidos usando calentamiento convencional.

Los xerogeles obtenidos se sintetizaron a partir de la polimerización sol-gel de resorcinol (R) y formaldehído (F), empleando como disolvente agua destilada. El catalizador utilizado con el objetivo de ajustar el pH de las disoluciones iniciales fue NaOH. Para preparar las disoluciones precursoras, 59,46 g de resorcinol se disolvieron, bajo agitación magnética, en 112,8 ml de agua destilada. Una vez que todo el resorcinol se ha disuelto, se añadieron 162 ml de formaldehído (37% en peso, estabilizado con metanol en un 10,6% en peso), de nuevo bajo agitación magnética, hasta obtener una mezcla completamente homogénea. Con estas cantidades, las relaciones molares de los distintos componentes son las siguientes: $R/F = 0,50$ y $D = 5,7$, siendo D la proporción molar entre el disolvente total y los reactivos [(agua utilizada como disolvente + agua contenida en el formaldehído + metanol contenido en el formaldehído)/(resorcinol + formaldehído)]. El pH de las mezclas precursoras se ajustó con una disolución de NaOH 1,0 M. Para ello se añadieron las cantidades necesarias de NaOH para conseguir los siguientes pHs: 5,5 - 5,8 - 6,0 - 6,3.

A partir de estas disoluciones precursoras, se obtuvieron 8 xerogeles orgánicos: 4 de ellos usando el procedimiento objeto de la presente invención, es decir, llevando a cabo la polimerización, curado y secado del xerogel en el horno microondas (M) y otros 4 usando un procedimiento convencional de secado en estufa (E).

ES 2 354 782 A1

Toda la serie de xerogeles sintetizados mediante el proceso de calentamiento convencional se prepararon bajo las mismas condiciones. Dichas condiciones se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)
Gelación + curado	85	3900
Secado	60	120
	90	90
	120	90
	150	1440
Tiempo total		5640

Los xerogeles sintetizados en el horno microondas se prepararon usando los programas de temperatura que se resumen en la Tabla 2.

TABLA 2

pH	Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)
5,5	Gelación	40	42
	Curado + secado	60	166
	Tiempo total		208
5,8	Gelación	40	22
	Curado + secado	60	160
	Tiempo total		182
6,0	Gelación	40	17
	Curado + secado	60	170
	Tiempo total		187
6,3	Gelación	40	51
	Curado + secado	60	120
	Tiempo total		201

Comparando los dos procedimientos de síntesis, el uso del proceso de calentamiento en horno microondas da lugar a los siguientes ahorros de tiempo recogidos en la Tabla 3.

TABLA 3

pH	5,5	5,8	6,0	6,3
Tiempo en E (min.)	5640	5640	5640	5640
Tiempo en M (min.)	208	182	187	201
Ahorro tiempo (%)	96	97	97	96

Como se observa, el ahorro de tiempo supone en todos los casos más del 95%, lo que significa que los xerogeles sintetizados en el horno microondas se consiguen 3,8 veces más rápido que los preparados mediante el procedimiento convencional.

Una vez realizada la síntesis de los xerogeles orgánicos, se procedió a carbonizarlos para obtener los correspondientes xerogeles de carbono. Todas las carbonizaciones se realizaron bajo atmósfera inerte, N₂, en un horno tubular horizontal, y el programa de temperaturas utilizado fue el siguiente: (i) 1,7°C min.⁻¹ desde 25°C hasta 150°C, manteniéndose a esta temperatura durante 15 min. (ii) 5°C min.⁻¹ desde 150°C hasta 400°C, manteniéndose a esta temperatura durante 60 min. (iii) 5°C min.⁻¹ desde 400°C hasta 800°C, manteniéndose a esta temperatura durante 120 min. y (iv) enfriamiento hasta temperatura ambiente a 15°C min.⁻¹.

Las principales características que describen la textura porosa de los xerogeles de carbono obtenidos por ambos procedimientos se recogen en las Tablas 4, 5 y 6.

TABLA 4

pH	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	
	Síntesis en estufa	Síntesis en microondas
5,5	625	651
5,8	635	645
6,0	610	659
6,3	565	666

Es interesante destacar que los xerogeles de carbono obtenidos mediante el proceso de calentamiento con microondas poseen un área superficial equivalente BET totalmente análoga a los obtenidos por procedimientos convencionales, a pesar de utilizarse un procedimiento de obtención más simple y rápido.

En lo que respecta a la porosidad de los xerogeles de carbono, los poros se clasifican en función de su anchura, de tal manera que se pueden distinguir: macroporos (anchura superior a 50 nm), mesoporos (anchura comprendida en el intervalo 2-50 nm) y microporos (poros con anchura inferior a 2 nm). Dentro de la estructura microporosa, se puede diferenciar entre microporos estrechos, aquellos con un tamaño menor de 0,7 nm, y microporos anchos, aquellos con una anchura comprendida entre 0,7 y 2,0 nm. La microporosidad ancha se caracteriza mediante adsorción física de N₂ a -196°C, mientras que la microporosidad estrecha es evaluada por adsorción física de CO₂ a 0°C. Los valores de volumen de microporos de los xerogeles de carbono obtenidos tanto por el procedimiento convencional como por el procedimiento objeto de la presente invención se muestran en las Tablas 5 y 6.

TABLA 5

pH	V _{DUB-N₂} (cm ³ g ⁻¹)	
	Síntesis en estufa	Síntesis en microondas
5,5	0,27	0,25
5,8	0,27	0,25
6,0	0,27	0,26
6,3	0,24	0,26

Como se observa, los xerogeles de carbono sintetizados por procedimientos convencionales poseen prácticamente el mismo volumen de microporos anchos (Tabla 5) y microporos estrechos (Tabla 6), independientemente del pH del

ES 2 354 782 A1

medio de reacción. Los xerogeles de carbono sintetizados por calentamiento con microondas presentan una microporosidad totalmente análoga a los convencionales, a pesar de ser sintetizados en mucho menos tiempo, siendo esto último una gran ventaja a la hora de producir estos materiales a una mayor escala.

5

TABLA 6

pH	$V_{\text{DUB-CO}_2} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	
	Síntesis en estufa	Síntesis en microondas
5,5	0,24	0,24
5,8	0,24	0,24
6,0	0,24	0,24
6,3	0,24	0,25

10

15

20

25

Por otra parte, en la bibliografía aparece que el pH durante la síntesis convencional de estos materiales sí influye en la porosidad más ancha (mesoporos). En el caso del calentamiento con microondas, procedimiento objeto de la presente invención, también se puede controlar el tamaño medio de mesoporo y el volumen total de poros variando el pH durante la síntesis, tal y como se muestra en la Tabla 7.

TABLA 7

pH	Tamaño medio mesoporo (nm)	Volumen total de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
5,5	43	2,53
6,0	26	1,97
6,5	9	1,13

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos, **caracterizado** porque las etapas de gelación, curado y
5 secado tienen lugar al someter una mezcla precursora que comprende un benceno hidroxilado o derivados carboxílicos
de bencenos hidroxilados y un aldehído, un disolvente polar y un catalizador capaz de regular el pH, a un proceso de
calentamiento con microondas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el benceno hidroxilado se seleccionan de entre resorcinol, fenol,
10 catecol, hidroquinona o fluoroglucinol.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 donde los derivados carboxílicos de bencenos hidroxilados se seleccionan
de entre ácido hidroxibenzoico, dihidroxibenzoico o trihidroxibenzoico.
- 15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el aldehído se selecciona entre formaldehído,
acetaldehído, propanalaldehído, butanalaldehído y glutaraldehído.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la relación molar entre el
benceno hidroxilado y el aldehído se encuentra entre 0.2 y 1.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 4, donde la relación molar entre el benceno hidroxilado y el aldehído es
0.5.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el disolvente polar se selecciona entre agua,
25 metanol y etanol.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la relación molar entre el
disolvente polar total y la mezcla de benceno hidroxilado-aldehído se encuentra entre 4 y 7.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 7, donde la relación molar entre el disolvente polar total y la mezcla de
benceno hidroxilado-aldehído es de 5.7.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el catalizador capaz de regular el pH de la
mezcla precursora se selecciona entre Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH y KOH.
- 35 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** por usar un catalizador en una
concentración tal que puede hacer variar el pH entre 4 y 8.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 **caracterizado** por usar un catalizador en una concentración tal que
40 puede hacer variar el pH entre 5 y 6.5.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque la mezcla precursora además
incluye una sustancia dopante que se selecciona entre nanotubos de carbono o partículas de metales de transición,
sus sales u óxidos.
- 45 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el proceso de calentamiento
con microondas se realiza a una temperatura comprendida entre 40°C y 110°C.
15. Procedimiento según la reivindicación 13 **caracterizado** porque el proceso de calentamiento con microondas
50 se realiza a una temperatura comprendida entre 40°C y 60°C.
16. Procedimiento de obtención de xerogeles de carbono, **caracterizado** porque comprende:
- a) el procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos según la reivindicación 1
- 55 b) una etapa de carbonización bajo atmósfera inerte de nitrógeno realizada a una temperatura de entre 400°C
y 1000.
17. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque además comprende una etapa de activación.
- 60



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 200930256

②² Fecha de presentación de la solicitud: 03.06.2009

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C08G8/10** (01.01.2006)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ZUBIZARRETA, L. et al. "Microwave drying as an effective method to obtain porous carbón xerogels" Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, Vol. 354, páginas 4024-4026. Ver página 4024, resumen; página 4025, Experimental.	1-17
A	TONANON, N. et al. "Preparation of resorcinol Formaldehyde (RF) carbón gels: Use of ultrasonic irradiation followed by microwave drying" Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, Vol. 352, páginas 5683-5686. Ver página 5683, resumen; página 5684, columna 2, párrafo 2.	1-17
A	ZUBIZARRETA, L. et al. "Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions" Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, Vol. 354, páginas 817-825. Ver página 818, Experimental.	1-17
A	JP9157341 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 17.06.1997 (resumen) EPODOC/EPO [en línea] [recuperada el 02.03.2011]	1-17

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
03.03.2011

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

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

C08G

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, TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 03.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	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 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	ZUBIZARRETA, L. et al. "Microwave drying as an effective method to obtain porous carbón xerogels" Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, Vol. 354, páginas 4024-4026.	12.07.2008
D02	TONANON, N. et al. "Preparation of resorcinol formaldehyde (RF) carbón gels: Use of ultrasonic irradiation followed by microwave drying" Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, Vol. 352, páginas 5683-5686.	2006
D03	ZUBIZARRETA, L. et al. "Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions" Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, Vol. 354, páginas 817-825.	25.09.2007
D04	JP9157341 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 17.06.1997 (resumen) EPODOC/EPO [en línea] [recuperada el 02.03.2011]	17.06.1997

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 solicitud se refiere a un procedimiento de obtención de xerogeles mediante reacción de un aldehído y de un benceno hidroxilado o sus derivados carboxílicos en un disolvente polar y en presencia de un catalizador regulador del pH, en el que las etapas de gelación, curado y secado tienen lugar mediante calentamiento con microondas.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de xerogeles mediante reacción de formaldehído y resorcinol (1,3-dihidroxibenceno) en agua y en presencia de carbonato cálcico como catalizador, en el que las etapas de gelación y curado se llevan a cabo en un horno convencional y la etapa de secado en un horno microondas. El formaldehído y el resorcinol se encuentran en el medio de reacción en una relación molar de 0,5. La relación molar entre el disolvente polar y la mezcla resorcinol-aldehído es de 5,7. Los procesos de gelación y curado tienen lugar en el horno convencional mediante calentamiento a 85°C durante 72 horas mientras que la etapa de secado y formación del xerogel se lleva a cabo en un horno microondas a 1000 W durante 30 minutos. Los xerogeles fueron posteriormente sometidos a una etapa de carbonización a 800 °C bajo atmósfera de nitrógeno (página 4024, resumen; página 4025, Experimental).

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de xerogeles a partir de la condensación de formaldehído y resorcinol (1,3-dihidroxibenceno) en un medio acuoso ligeramente básico, en el que las etapas de gelación y curado tienen lugar mediante radiación con ultrasonidos y la etapa de secado mediante calentamiento con microondas. La gelación tiene lugar mediante calentamiento a 34 °C y radiación con ultrasonidos de 22 W. Posteriormente el disolvente acuoso del gel se intercambia por butanol. Los xerogeles se obtienen mediante crio-desección de los geles a -10 °C durante 3 horas y posterior secado en microondas a 200 W durante 10 minutos (página 5683, resumen; página 5684, columna 2, párrafo 2).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de xerogeles mediante reacción de formaldehído y resorcinol (1,3-dihidroxibenceno) en metanol y en presencia de hidróxido sódico como catalizador. La gelación y curado tiene lugar calentando la mezcla de los productos de partida en un horno convencional a 70 °C durante 5 días. El formaldehído y el resorcinol se encuentran en el medio de reacción en una relación molar de 0,5 y la relación molar entre el disolvente polar y la mezcla resorcinol-aldehído es de 20. El secado puede realizarse en un horno microondas de 1000 W en atmósfera inerte durante 15 minutos. Los xerogeles son sometidos posteriormente a una etapa de carbonización en atmósfera de nitrógeno y a una etapa de activación (página 818, Experimental).

El documento D04 divulga un procedimiento para la preparación de resinas fenólicas a partir de un fenol y un aldehído, en el que se utiliza radiación microondas junto al calentamiento convencional para llevar a cabo la eliminación del exceso de fenol y la deshidratación de las resinas.

Ninguno de los documentos anteriores, tomados solos ni en combinación, divulgan ni dirigen al experto en la materia hacia un procedimiento para la preparación de xerogeles a partir de aldehídos y bencenos hidroxilados en los que la etapa de gelación se lleve a cabo en un horno microondas, lo cual conduce a procedimientos más cortos y que permiten controlar la textura porosa de los xerogeles resultantes.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-17 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).