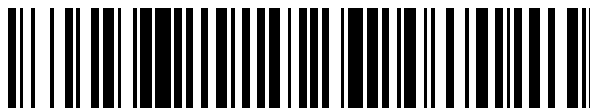


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 303**

21 Número de solicitud: 201200078

51 Int. Cl.:

C09C 1/28 (2006.01)

C09D 1/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.01.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.08.2013

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.0%)

Carretera San Vicente del Raspeig, s/n

03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES

72 Inventor/es:

BAENA MURILLO, Ernesto Román;

MICÓ VICENT, Bárbara y

MARTÍNEZ VERDÚ, Francisco Miguel

54 Título: **Método para la síntesis de pigmentos híbridos nanoestructurados con propiedades sintonizables**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un método para la síntesis de un pigmento híbrido nanoestructurado con propiedades ópticas y coloidales sintonizables que comprende la dispersión de al menos un material inorgánico de tipo filosilicato en agua y la adición posterior de, al menos, un colorante orgánico solubilizado en agua, en agitación, donde la concentración del material inorgánico tipo filosilicato varía entre 25g/l-3g/l, la concentración del colorante orgánico varía entre 1.5×10^{-6} - 2×10^{-4} M, la fuerza iónica varía mediante la adición de NaCl en una concentración que varía entre 6.50×10^{-3} - 1.5×10^{-4} M, el pH varía entre 7-11 y la temperatura en la dispersión de la etapa es de al menos 25°C. La invención se refiere también al pigmento obtenido por ese método y al uso del mismo en productos de tintas, pinturas y recubrimientos.

ES 2 421 303 A1

DESCRIPCIÓN

MÉTODO PARA LA SÍNTESIS DE PIGMENTOS HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS CON PROPIEDADES SINTONIZABLES

Campo de la invención

5 La presente invención se encuadra en el campo general de la coloración de los materiales y en particular se refiere a un procedimiento de obtención de pigmentos híbridos nanoestructurados con propiedades sintonizables y a los pigmentos obtenidos mediante dicho método.

10 Estado de la técnica anterior

La mayoría de los reportes sobre la termodinámica y cinética de la adsorción de especies orgánicas sobre la superficies de sólidos inorgánicos provienen del área de la descontaminación de aguas residuales, principalmente las que se derivan de procesos industriales de tinción textil (Song Hong, Cheng Wen, Jing He, Fuxing Gan, and Yuh-Shan Ho, *Journal of Hazardous Materials* **167**, 630-3, 15 2009; T.B. Iyim and G. Guclu, *Desalination* **249**, 1377–1379, 2009). En estos estudios se detallan las condiciones bajo las cuales se puede favorecer la adsorción tanto en cantidad como en tiempo, pero no se aplican para la obtención de materias colorantes.

20 Los aspectos de ciencia molecular referentes a las transiciones de los niveles electrónicos de especies fotoactivas cuando están adsorbidas en sustratos inorgánicos se refieren a los fenómenos cuánticos del acoplamiento de los momentos de transición dipolar y no a la generación de nuevas especies fotoactivas para la coloración de materiales (Y Miyashita, H Yokoyama, M 25 Tanabe, H Kasai, H Nakanishi, and T Miyashita, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **201**, 208-213, 2009; N Miyamoto, R Kawai, K Kuroda, and M Ogawa, *Appl. Clay Sci.* **16**, 161-170, 2000.

En las solicitudes de patente WO01/04216 y WO2009/092103, se describe la síntesis de colorantes híbridos mediante diferentes procesos a baja o alta 30 temperatura, el uso de diferentes sustratos inorgánicos y la incorporación de aditivos.

En la fabricación de compuestos de intercalación de sistemas de silicatos y especies orgánicas no se ha reportado nunca, a nivel de artículos científicos o de desarrollos tecnológicos a nivel de patentes, la sintonización a voluntad de la respuesta óptica de un pigmento híbrido.

- 5 El requerimiento para considerar un sólido como un material híbrido orgánico-inorgánico, es que la combinación de las dos partes integrantes debe ocurrir al nivel molecular. Todos estos nuevos materiales tienen en común la característica de que son preparados a relativamente bajas temperaturas, generalmente inferiores a 200°C. En estos procesos la componente orgánica se mantiene asociada y uniformemente distribuida en un esqueleto inorgánico.

10 La estructura nanoscópica y el grado de organización que pueden ser obtenidos dependen de la naturaleza química de sus componentes, sin embargo, las propiedades del nuevo material solo pueden ser entendidas dependiendo del tipo de interacción entre estas.

- 15 Se hace necesario a la luz de lo anteriormente expuesto, proponer una solución tecnológica con mayor control de rendimiento del color (gama más amplia de colores y control de la gama de colores) y una morfología diversa en forma y tamaño.

Explicación de la invención

- 20 La presente invención proporciona una solución a los problemas planteados en el estado de la técnica puesto que proporciona un método de síntesis de nanopigmentos que sintoniza a voluntad ciertas propiedades, principalmente mediante el control en la cantidad y tipo de área superficial de la componente inorgánica y la accesibilidad de las moléculas orgánicas.

- 25 Así pues en un primer aspecto la presente invención se refiere a un método para la síntesis de un pigmento híbrido nanoestructurado con propiedades ópticas y coloidales sintonizables que comprende (de ahora en adelante, método de la presente invención)

- (a) la dispersión de al menos un material inorgánico en agua,
- 30 (b) la adición posterior de, al menos, un colorante orgánico solubilizado en agua, en agitación,

que se caracteriza porque comprende las etapas de variación de la concentración del material inorgánico y/o la variación de la concentración del colorante orgánico, y/o la variación de la fuerza iónica, y/o la variación del pH y/o la temperatura en la dispersión de la etapa (a).

- 5 En un aspecto más en particular de la presente invención, el material inorgánico tiene una morfología de partículas mixta del tipo laminar y/o fibrilar.

En otro aspecto más en particular de la presente invención, el material inorgánico tiene una escala de tamaño mixto.

- 10 En otro aspecto más en particular de la presente invención, el colorante orgánico es seleccionado de entre los colorantes de tipo azoico, de complejo metálico, nitrosado, nitrado, arilmetina, metina, iminoquinona, sulfuroso, antraquinona, indigoide, ftalocianina, y en general naturales o sintéticos.

- 15 En otro aspecto más en particular, el método de la presente invención comprende un paso adicional previo al paso a) de secado del material inorgánico.

En otro aspecto más en particular, el aumento de la temperatura de la dispersión del método de la presente invención, da lugar a un pigmento híbrido nanoestructurado con una proporción mayor del material orgánico adsorbido sobre el sólido.

- 20 En otro aspecto más en particular, la disminución del pH de la dispersión del método de la presente invención da lugar a un pigmento híbrido nanoestructurado que comprende especies espectrales con un desplazamiento en el máximo de la absorción a mayores longitudes de onda.

- 25 En otro aspecto más en particular, el aumento en la concentración del material inorgánico del método de la presente invención da lugar a un pigmento híbrido nanoestructurado con mayor tamaño de partícula.

En otro aspecto de la presente invención la disminución de la fuerza iónica en el método de la presente invención da lugar a un pigmento híbrido nanoestructurado con una distribución de partículas de menor tamaño.

En otro aspecto más en particular, el aumento de la concentración del colorante orgánico en el método de la presente invención da lugar a un pigmento híbrido nanoestructurado con un desplazamiento en el máximo de la absorción a mayores longitudes de onda.

- 5 En otro aspecto más en particular de la presente invención, la respuesta óptica del nanopigmento varía en función de la distribución del tamaño de las partículas del material inorgánico en la dispersión final.

En otro aspecto más en particular, en el método de la presente invención se dispersa más de un material inorgánico en la etapa (a), en donde dichos
10 materiales comprenden distribuciones de tamaño de partícula a diferentes escalas, de tal forma que el nanopigmento obtenido comprende una distribución de tamaño de partícula proporcional a los materiales inorgánicos de la formulación, de tal forma que se controle la respuesta óptica del nanopigmento.

En un segundo aspecto la presente invención se refiere a un pigmento híbrido nanoestructurado (de ahora en adelante pigmento híbrido nanoestructurado de
15 la presente invención) obtenido por el procedimiento de la presente invención.

En un tercer aspecto la presente invención se refiere al uso del pigmento híbrido nanoestructurado de la presente invención en productos de tintas de impresión, pinturas y recubrimientos, textiles, papel, fibras sintéticas o naturales, materiales
20 poliméricos y cerámicos, morteros y cosméticos.

Descripción de las figuras

La Figura 1 muestra el espectro de absorción VIS de: 1) Azul de metileno en disolución ($1,5 \times 10^{-6}$ M), 2) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (25 g/L) y azul de
25 metileno ($1,5 \times 10^{-6}$ M) y 3) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (3 g/L) y azul de metileno ($1,5 \times 10^{-6}$ M).

La Figura 2 muestra la distribución de tamaño de partícula obtenida mediante Dispersión dinámica de luz de: 1) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (25 g/L) y azul de metileno ($1,5 \times 10^{-6}$ M) y 2) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (3 g/L) y azul de
30 metileno ($1,5 \times 10^{-6}$ M)

La Figura 3 muestra el espectro de absorción VIS de: 1) Azul de metileno en disolución ($1,5 \times 10^{-4}$ M), 2) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (25 g/L), azul de metileno ($1,5 \times 10^{-4}$ M) y baja fuerza iónica en la disolución; y 3) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (25 g/L) y azul de metileno ($1,5 \times 10^{-4}$ M)) y alta fuerza iónica en la disolución

5

La Figura 4 muestra la distribución de tamaño de partícula obtenida mediante Dispersión dinámica de luz de: 1) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (20 g/L), azul de metileno ($1,5 \times 10^{-4}$ M) y baja fuerza iónica en la disolución; y 2) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (20 g/L), azul de metileno ($1,5 \times 10^{-4}$ M)) y alta fuerza iónica en la disolución

10

La Figura 5 muestra el espectro de absorción VIS de: A) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (10 g/L) y rodamina 6G ($1,0 \times 10^{-5}$) y B) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (10 g/L) y rodamina 6G ($2,0 \times 10^{-4}$ M).

La Figura 6 muestra el espectro de absorción VIS de Pigmento Híbrido de nanoarcilla (10 g/L) y rodamina 6G ($2,0 \times 10^{-4}$ M). A) pH=7 y B) pH=11.

15

La Figura 7 muestra el espectro de absorción VIS de: A) Pigmento Híbrido conformado por una mezcla de nanoarcilla sintética (15 g/L) y arcilla natural (5 g/L) y brilliant green ($5,0 \times 10^{-4}$) y B) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (10 g/L) y rodamina 6G ($2,0 \times 10^{-4}$ M).

La Figura 8 muestra la distribución de tamaño de partícula obtenida mediante Dispersión dinámica de luz de: A) Pigmento Híbrido conformado por una mezcla de nanoarcilla sintética (15 g/L) y arcilla natural (5 g/L) y brilliant green ($5,0 \times 10^{-4}$) y B) Pigmento Híbrido de nanoarcilla (10 g/L) y rodamina 6G ($2,0 \times 10^{-4}$ M).

20

25 **Descripción detallada de la invención**

Los nanopigmentos obtenidos mediante el sistema de síntesis descrito en la presente invención resultan de la inserción intracristalina de las moléculas orgánicas dentro de la estructura inorgánica y se refiere a procesos reversibles en los que se involucra un reordenamiento atómico debido a la influencia de las nuevas interacciones.

30

Esta inserción molecular en la estructura del sólido puede ser descrita en dos o tres dimensiones, posibilitando una amplia cantidad de aplicaciones en función de la diversidad de propiedades asociadas a la configuración espacial de los componentes, limitándose únicamente por requisitos geométricos y la afinidad
 5 entre el par huésped-anfitrión, basada en el comportamiento termodinámico del sistema.

El empaquetamiento de las partículas del sólido en la dispersión, es decir, sus propiedades coloidales, es un factor fundamental, teniendo en cuenta que condiciona la cantidad de superficie disponible para las reacciones de
 10 intercambio.

Las interacciones entre el sólido y el colorante podrían resumirse en dos aspectos: en primer lugar, la molécula del colorante tendrá un cambio en su densidad de carga electrónica y en la estructura de conformación al pasar del estado catiónico cuando está en disolución, al estado neutro cuando se adsorbe
 15 sobre la partícula del sólido inorgánico. Por otra parte, la distribución electrónica de su orbital molecular ocupado más alto tendrá un cambio cuando las moléculas formen agregados entre ellas, debido al acoplamiento entre los momentos de transición dipolar. El otro aspecto es que la absorción de la luz visible variará en función de la relación de la concentración de moléculas
 20 adsorbidas en el sustrato inorgánico y en disolución. Luego, teniendo control en la cantidad de superficie y el tipo de porosidad del material de acogida disponible para la reacción de intercambio, tendremos control sobre el tipo de especies espectrales; en otras palabras, control sobre la absorción de luz de la materia colorante, y así, sintonizar el tipo de colores que la aplicación final requiera.

25 *Ejemplo 1: Procedimiento de síntesis para obtener un nanopigmento híbrido con espectro de absorción visible determinado por la concentración del sólido inorgánico.*

Como sólido inorgánico se utilizó arcilla sintética con una estructura y composición similar a la arcilla natural hectorita. Es un hidrosilicato de magnesio
 30 laminar, perteneciente a la familia de los filosilicatos. La fórmula empírica $(\text{Na}_{0,7}^+ [(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3}) \text{O}_{20}(\text{OH})_4]_{0,7}^-)$ describe la presencia átomos de oxígeno y grupos hidroxilo, mientras que los átomos de magnesio en las posiciones tetraédricas

son parcialmente sustituidos por átomos de litio, proporcionando una carga neta negativa balanceada por cationes interlaminares, predominantemente de sodio. De esta forma su capacidad de intercambio catiónico es de 0,95 meq/g que, de acuerdo con su tamaño, se traduce en una densidad de carga de $0,014 \text{ e}/\text{Å}^2$.

5 Una vez dispersada en agua, la arcilla se hidrata y expande. La liberación de los iones de Na^+ conduce al desarrollo de la carga negativa en las superficies del sólido y una protonación de los grupos OH en los bordes de cada cristal, generándose una carga positiva. De esta forma, la arcilla forma una suspensión coloidal de partículas cargadas con forma de disco, con un diámetro de 25 nm y
10 1 nm de ancho, con cargas negativas en las caras y positivas en los bordes. Su densidad es de $2,53 \text{ g}/\text{cm}^3$ y el área superficial determinada mediante la técnica BET es de $370 \text{ g}/\text{m}^2$.

Como colorante orgánico se utilizó azul de metileno (C.I. Basic Blue 9, CAS No. 122965-43-9). Es un colorante catiónico de la familia tiazina, su fórmula química
15 es $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}]^+ \text{Cl}^-$ y su peso molecular es $319,85 \text{ g}/\text{mol}$. Es un polvo fino de color verde, de alta solubilidad en agua y en disolución se torna azul.

Inicialmente se secó toda la arcilla necesaria para la fabricación de la muestra durante 4 horas a 100°C . Luego, se dispersó en agua ultrapura a 25°C mediante
20 agitación continua hasta obtener un sistema isotrópico. Dependiendo de la concentración del sólido en el sistema se promueven diferentes estados coloidales en la dispersión, así, una muestra se sintetizó con una concentración de $25 \text{ g}/\text{L}$ y la otra con una concentración de $3 \text{ g}/\text{L}$.

Previamente solubilizado en agua ultrapura a 25°C , se agregó el colorante a cada dispersión y se dejó en agitación hasta alcanzar un estado metaestable en
25 los fenómenos de adsorción en la interfase del sólido inorgánico y el colorante orgánico. La concentración se fijó en $1,5 \times 10^{-6} \text{ M}$.

El pH se mantuvo en 9, para no afectar el equilibrio isoeléctrico de las láminas individuales del sólido y mantener configuraciones de partículas "cara-cara".

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante Espectroscopia de
30 Absorción Visible y Dispersión Dinámica de Luz. Los resultados se detallan en las figuras 1 y 2 respectivamente.

La muestra que corresponde a la más alta concentración del sólido en la dispersión presentó mayor formación de especies moleculares con absorción a ~600 nm (figura 1) y el tamaño de las partículas agregadas del sólido tenía una distribución unimodal con un máximo a 9 nm en el radio hidrodinámico (figura 2).

- 5 La muestra que corresponde a menor concentración de sólido, donde las partículas estaban en clústeres pequeños con una distribución de tamaño unimodal centrada en 4 nm del radio hidrodinámico, ofreciendo pocos sitios activos para la formación de dímeros moleculares, evidenciado porque la absorción es preferentemente por monómeros moleculares del colorante.
- 10 De esta forma se obtienen dispersiones con propiedades reológicas y ópticas características.

Ejemplo 2: Procedimiento de síntesis para obtener un nanopigmento híbrido con espectro de absorción visible determinado por la fuerza iónica del sistema.

- 15 Como sólido inorgánico se utilizó la misma arcilla sintética tipo hectorita descrita en el ejemplo anterior y como colorante orgánico azul de metileno, también descrito en el ejemplo anterior.

Inicialmente se secó toda la arcilla necesaria para la fabricación de la muestra durante 4 horas a 100°C. Luego, se dispersó en agua ultrapura a 25 °C con una
20 concentración de 25 g/L, mediante agitación continua hasta obtener un sistema isotrópico. Dependiendo de la fuerza iónica en el sistema se promovieron diferentes estados coloidales en la dispersión y una ocupación parcial de los sitios activos de adsorción, así, una muestra se sintetizó con una concentración de cloruro de sodio de $6,50 \times 10^{-3}$ M y la otra a $1,5 \times 10^{-4}$ M.

- 25 Previamente solubilizado en agua ultrapura a 25°C, se agregó el colorante a cada dispersión y se dejó en agitación hasta alcanzar un estado metaestable en los fenómenos de adsorción en la interfase entre el sólido inorgánico y el colorante orgánico.. La concentración se fijó en $1,5 \times 10^{-4}$ M.

El pH se mantuvo a 9, para no afectar el equilibrio isoeléctrico de las láminas
30 individuales del sólido y mantener configuraciones de partículas "cara-cara".

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante Espectroscopia de Absorción Visible y Dispersión Dinámica de Luz. Los resultados se detallan en las figuras 3 y 4 respectivamente.

5 La muestra que corresponde a la mayor fuerza iónica en la dispersión presentó mayor formación de especies moleculares monoméricas adsorbidas sobre el sustrato inorgánico, con absorción a ~656 nm (figura 3) y el tamaño de las partículas agregadas del sólido tuvo una distribución unimodal con un máximo a 9 nm en el radio hidrodinámico (figura 4). La muestra que corresponde a una menor fuerza iónica en la dispersión, debido a la mayor distancia de la doble
10 capa eléctrica de las partículas, forma agregados del sólido más voluminosos facilitando el acceso del colorante a los sitios activos de adsorción, obteniendo especies espectrales con absorción a menores longitudes de onda debido a la estabilización de las moléculas dentro de la estructura inorgánica.

De esta forma se obtiene una dispersión con propiedades reológicas y ópticas
15 características.

Ejemplo 3: Procedimiento de síntesis para obtener un nanopigmento híbrido con espectro de absorción visible determinado por la concentración de colorante.

Como sólido inorgánico se utilizó la misma arcilla sintética tipo hectorita descrita en el ejemplo anterior. El colorante orgánico fue rodamina 6G (C.I. Basic Red 1,
20 CAS 989-38-8). Es un colorante catiónico heterocíclico con el grupo funcional tipo fluorona. Su fórmula química es $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ y su peso molecular es 479,01 g/mol.

Inicialmente se secó toda la arcilla necesaria para la fabricación de la muestra durante 4 horas a 100 °C. Luego, se dispersó en agua ultrapura a 25 °C con una
25 concentración de 10 g/L, mediante agitación continua hasta obtener un sistema isotrópico.

Previamente solubilizado en agua ultrapura a 25 °C, se agregó el colorante a cada dispersión y se dejó en agitación hasta alcanzar un estado metaestable en los fenómenos de adsorción en la interfase entre el sólido inorgánico y el
30 colorante orgánico. La concentración del colorante se mantuvo en un nivel inferior al de formación de especies espectrales de moléculas agregadas, así,

una muestra se sintetizó con una concentración de colorante de $1,0 \times 10^{-5}$ M y la otra a $2,0 \times 10^{-4}$ M.

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante Espectroscopia de Absorción Visible. Los resultados se detallan en la figura 5.

- 5 Cuando la cantidad de colorante en la dispersión es menor, las moléculas disponibles para la reacción de intercambio saturarán los sitios activos para la adsorción que sean más electronegativos, generando especies espectrales características con absorción máxima a 529 nm. Así mismo, cuando la concentración de colorante es mayor, cierta cantidad de moléculas saturarán
- 10 inicialmente los sitios más activos para la adsorción, sin embargo quedará una cantidad de moléculas disponibles que se adsorberá en sitios donde su estabilización estructural es menor, así generar una respuesta óptica determinada por las interacciones entre ellas a diferente distancia y la consiguiente redistribución de sus orbitales moleculares a causa del
- 15 acoplamiento del momento dipolar. Así la absorción de estas especies espectrales será a menores energías o mayores longitudes de onda.

De esta forma se obtiene una dispersión con propiedades ópticas características.

- Ejemplo 4: Procedimiento de síntesis para obtener un nanopigmento híbrido con*
- 20 *espectro de absorción visible determinado por el pH del sistema.*

Como sólido inorgánico se utilizó la misma arcilla sintética tipo hectorita descrita en el ejemplo anterior. El colorante orgánico fue rodamina 6G (C.I. Basic Red 1, CAS 989-38-8), descrito en el ejemplo anterior.

- 25 Inicialmente se secó toda la arcilla necesaria para la fabricación de la muestra durante 4 horas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Luego, se dispersó en agua ultrapura a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una concentración de 10 g/L, mediante agitación continua hasta obtener un sistema isotrópico.

- El pH de la dispersión está determinado por la concentración de arcilla, debido a la liberación de iones hidroxilo de su estructura. El nanopigmento se sintetizó
- 30 ajustando el pH en dos niveles, por encima y por debajo del pH de equilibrio de la dispersión. El nivel inferior se ajustó a pH 7, con ácido clorhídrico 0,5 M,

mientras que el nivel superior se ajustó a pH 11, con hidróxido de sodio 0,1 M. Las interacciones entre partículas, determinadas por la distancia de la doble capa eléctrica, se afectan por el cambio de pH, generando determinadas zona activas en el sólido para las reacciones de adsorción, además de desplazar la
5 concentración de equilibrio de colorante adsorbido a niveles inferiores en medios ácidos.

Previamente solubilizado en agua ultrapura a 25 °C, se agregó el colorante a cada dispersión y se dejó en agitación hasta alcanzar un estado metaestable en los fenómenos de adsorción en la interfase entre el sólido inorgánico y el
10 colorante orgánico. La concentración del colorante se ajustó en $2,0 \times 10^{-4}$ M, nivel inferior al de formación de especies espectrales de moléculas agregadas.

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante Espectroscopia de Absorción Visible. Los resultados se detallan en la figura 6.

Cuando el pH del sistema es inferior al de equilibrio, los bordes de las caras de
15 las partículas del sólido inorgánico pierden los grupos hidroxilo que estaban adsorbidos debido a la coordinación incompleta de las capas octaédricas y tetraédricas. De este modo, se creará un sitio activo para la adsorción de las moléculas de colorante que facilitará el acoplamiento de los momentos de transición dipolar y generar bandas de absorción visible características.

20

Ejemplo 5: Procedimiento de síntesis para obtener un nanopigmento híbrido con distribución de tamaño bimodal y respuesta óptica sintonizable.

Como sólido inorgánico se utilizó una combinación de la misma arcilla sintética tipo hectorita descrita en el ejemplo anterior y una montmorillonita de origen
25 natural tipo esmectita con una capacidad de intercambio iónico de 1,16 meq/g, densidad de 340 g/L y área superficial de 750 m²/g. La principal diferencia con la arcilla anterior es su relación longitud-espesor, que está alrededor de 1000:1, a comparación de la relación de 25:1 de la arcilla sintética.

Mediante la adición de cantidades relativas de arcillas sintéticas y naturales se
30 controla la distribución de tamaño de las partículas, así los agregados del sólido inorgánico serán del orden de la nanoescala y la microescala, respectivamente.

El colorante orgánico fue Brilliant Green (C.I. Basic Green 1, CAS 633-03-4). Es un colorante catiónico heterocíclico con un esqueleto estructural del grupo trifenilmetano. Su fórmula química es $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ y su peso molecular es 482,63 g/mol.

- 5 Inicialmente se secó toda la arcilla necesaria para la fabricación de la muestra durante 4 horas a 100°C. Una muestra se dispersó en agua ultrapura a 25 °C con una concentración de 15 g/L de arcilla sintética y 5 g/L de arcilla natural, mediante agitación continua hasta obtener un sistema isotrópico. Otra muestra se preparó mediante la adición de arcilla sintética únicamente con una
10 concentración de 20 g/L.

Previamente solubilizado en agua ultrapura a 25°C, se agregó el colorante a cada dispersión y se dejó en agitación hasta alcanzar un estado metaestable en los fenómenos de adsorción en la interfase entre el sólido inorgánico y el colorante orgánico. La concentración del colorante se ajustó en $5,0 \times 10^{-4}$ M.

- 15 Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante Espectroscopia de Absorción Visible y Dispersión Dinámica de Luz. Los resultados se detallan en las figuras 7 y 8 respectivamente.

- La muestra que corresponde a la mezcla de los dos tipos de arcilla presenta una distribución de tamaño de partícula bimodal, con agregados en la nanoescala y
20 la microescala. Los agregados en la nanoescala son mayoritarios en cuanto a número debido a la mayor concentración de la arcilla sintética.

- De acuerdo con el espectro de absorción de la muestra sin arcilla natural, se confirma que las especies espectrales con absorción a longitud de onda mayor son debidas a la adsorción de las moléculas de colorante en agregados
25 inorgánicos micrométricos. La menor cantidad de arcilla sintética también se refleja en una distribución de tamaño de partícula en el rango nanométrico más estrecha.

Se concluye que las propiedades coloidales y ópticas pueden ser sntonizadas a voluntad, dependiendo de la aplicación final para la que se diseñe el producto.

- 30 Los ejemplos muestran que mediante los procedimientos de síntesis descritos en los ejemplos de la presente invención, se obtiene un nanopigmento con las siguientes propiedades:

Control de la gama de color: Mediante el control en la formación de las diferentes especies espectrales, se modifica la respuesta óptica del sistema híbrido, ampliando la gama de colores (Figura 1, 3, 5, 6, 7) posibles del colorante y el sustrato de partida.

5 **Incremento del poder colorante:** La capacidad del material de incrementar la absorción de una superficie está condicionada a tres aspectos que se pueden obtener con este sistema híbrido. Primero, el coeficiente de absorción molar del nanopigmento es mayor que el del colorante en solución, ya que las nuevas especies espectrales formadas debido a la interacción molécula-molécula y
10 molécula-sólido generan absorción en un rango mayor de longitudes de onda. Segundo, la dispersión de luz provocada por las nanopartículas y el cubrimiento adicional de la superficie a colorear por el sólido, genera mayor opacidad. Tercero, las características reológicas y fisicoquímicas del material no impiden obtener dispersiones homogéneas en las tintas, pinturas o matrices en las que
15 se incorpore el pigmento, aprovechando la alta área superficial por unidad de masa característica de las dispersiones nanoestructuradas.

Reducción del impacto ambiental: Algunos de los pigmentos convencionales contienen metales pesados en su composición, mientras que los sólidos inorgánicos que se utilizan en la presente invención están libres de estas
20 impurezas e incluso figuran en la lista de sustancias permitidas para cosméticos. Si a esto se incluye el uso de colorantes naturales que se encuentran también en la lista de sustancias permitidas en alimentación y cosméticos, tendremos un producto novedoso y respetuoso con el medio ambiente. Así, uno de los argumentos de venta del nanopigmento con colorantes naturales son las
25 garantías de preservación de la salud humana y la reducción del impacto ambiental que generan los pigmentos de uso convencional.

REIVINDICACIONES

1. Método para la síntesis de un pigmento híbrido nanoestructurado con propiedades ópticas y coloidales sintonizables que comprende
 - (a) la dispersión de al menos un material inorgánico de tipo filosilicato en agua,
 - 5 (b) la adición posterior de, al menos, un colorante orgánico solubilizado en agua, en agitación,caracterizado por que la concentración del material inorgánico tipo filosilicato varía entre 25 g/l-3g/l, la concentración del colorante orgánico varía entre 1.5×10^{-6} - 2×10^{-4} M, la fuerza iónica varía mediante la adición de NaCl en una
10 concentración que varía entre 6.50×10^{-3} - 1.5×10^{-4} M, el pH varía entre 7-11 y la temperatura en la dispersión de la etapa a) es de al menos 25°C.
2. Método según la reivindicación 1 donde el colorante orgánico es seleccionado de entre los colorantes de tipo azoico, de complejo metálico, nitrosado, nitrado, arilmetina, metina, iminoquinona, sulfuroso, antraquinona, indigoide, ftalocianina,
15 y en general naturales o sintéticos.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un paso adicional previo al paso a) de secado del material inorgánico tipo filosilicato.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado
20 porque en la etapa a) se dispersa más de un material inorgánico tipo filosilicato con distribuciones de tamaño de partícula a diferentes escalas,
5. Pigmento híbrido nanoestructurado obtenido por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4.
6. Uso del pigmento híbrido nanoestructurado de la reivindicación 5 en productos
25 de tintas de impresión, pinturas y recubrimientos, textiles, papel, fibras sintéticas o naturales, materiales poliméricos y cerámicos, morteros y cosméticos.

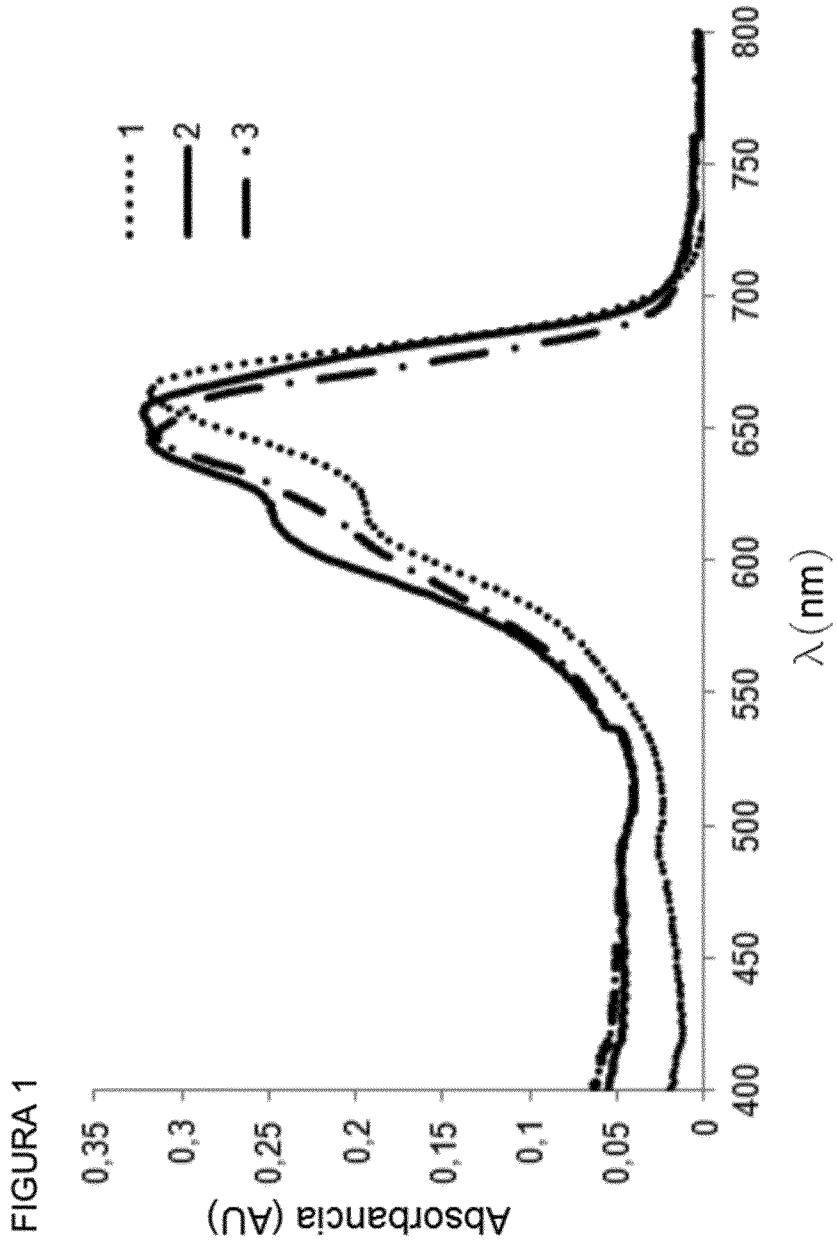
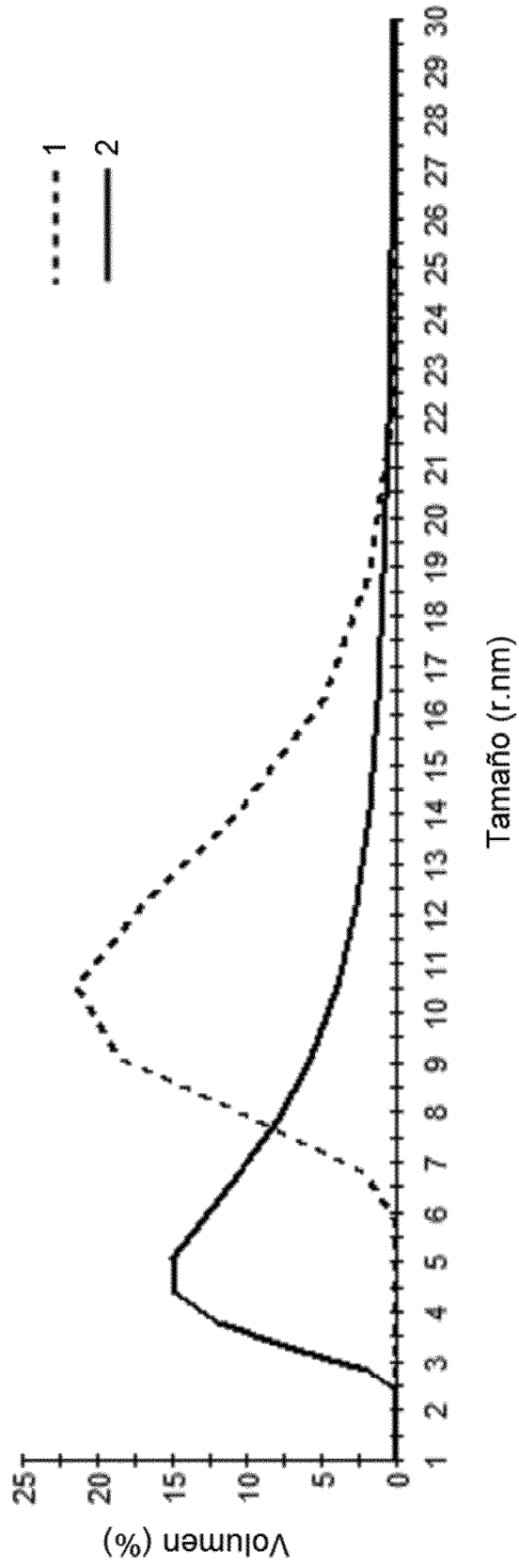


FIGURA 2



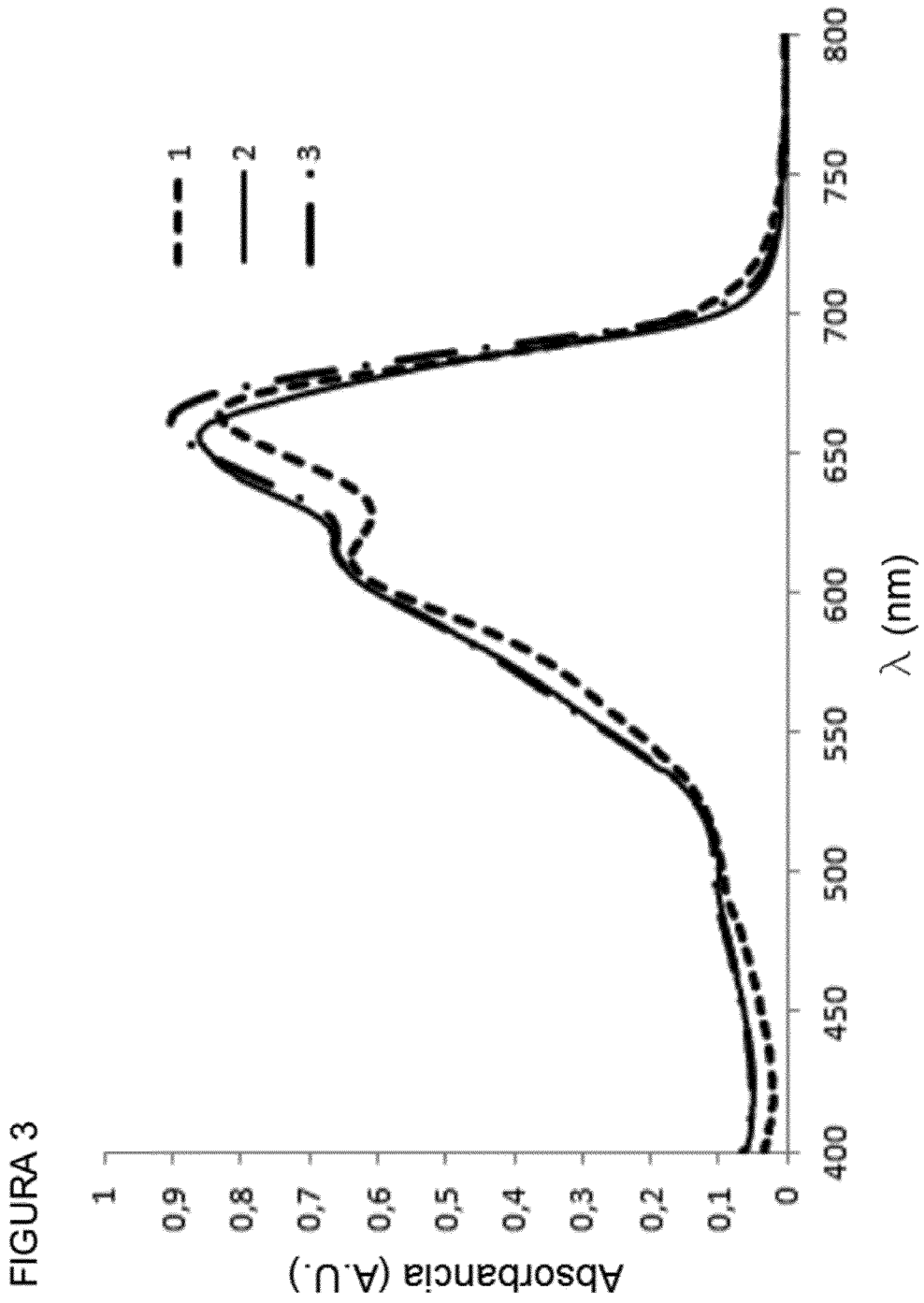
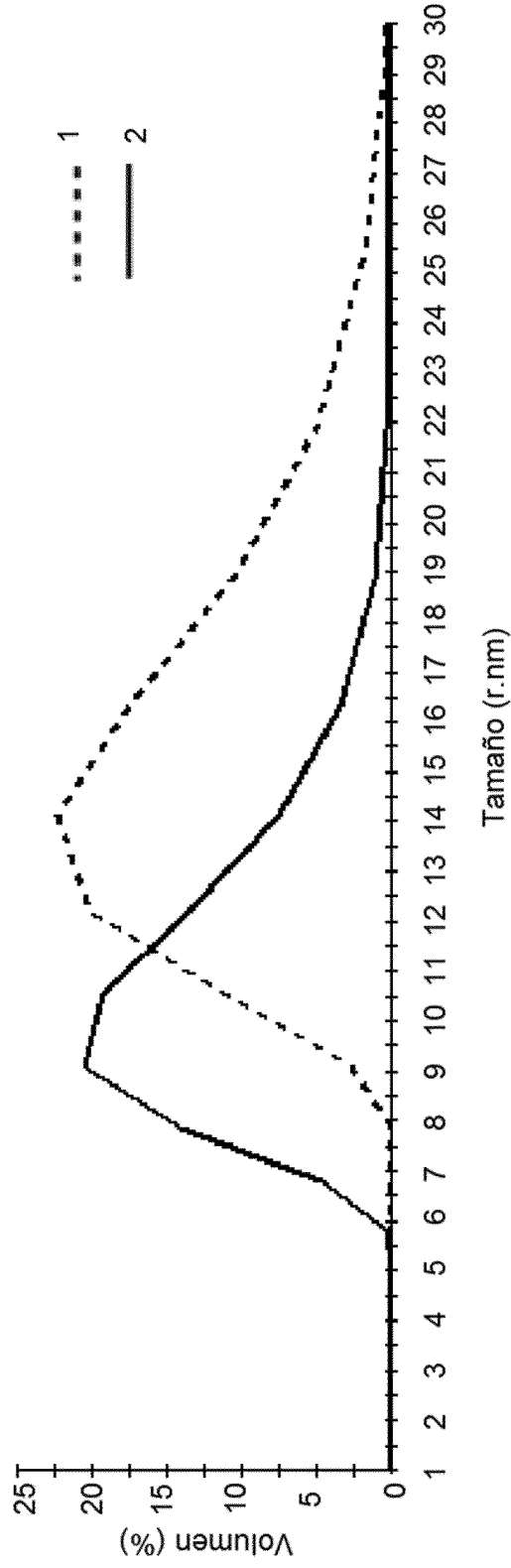
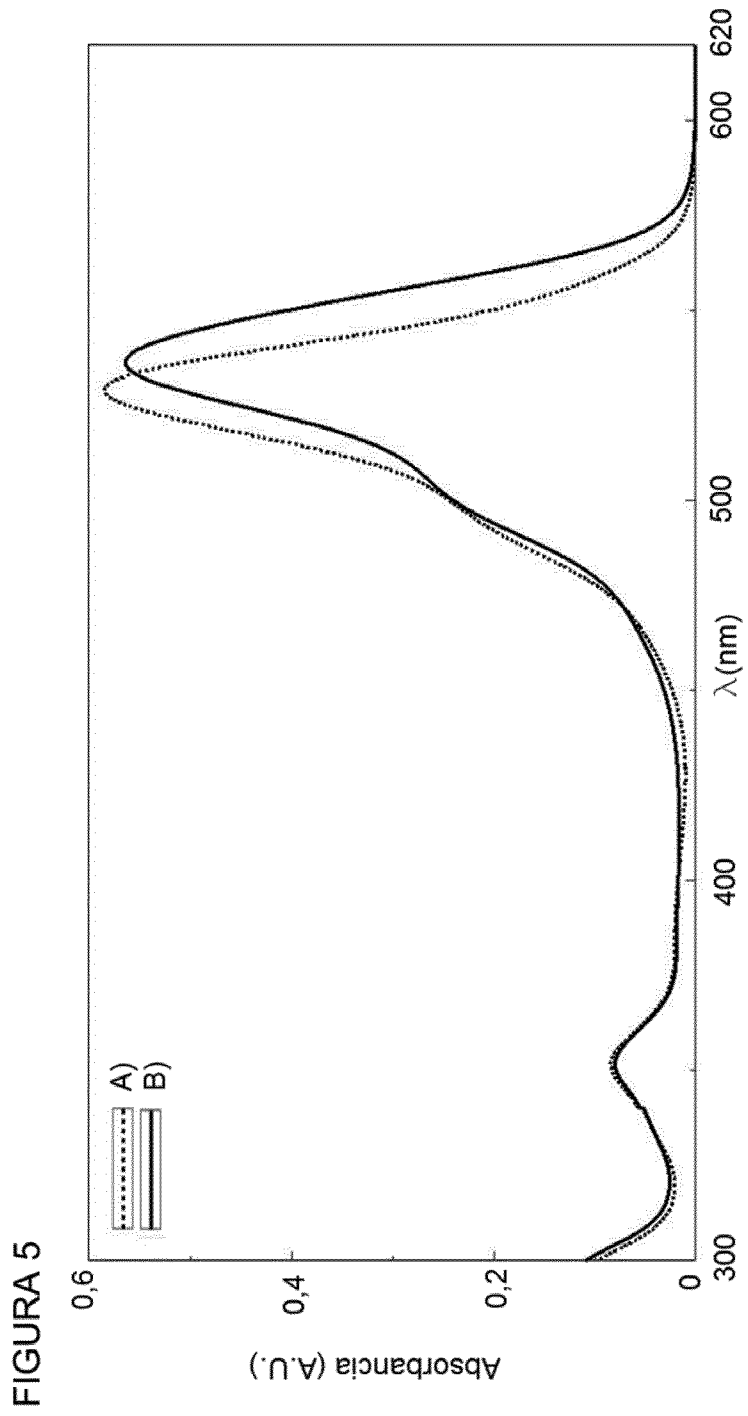
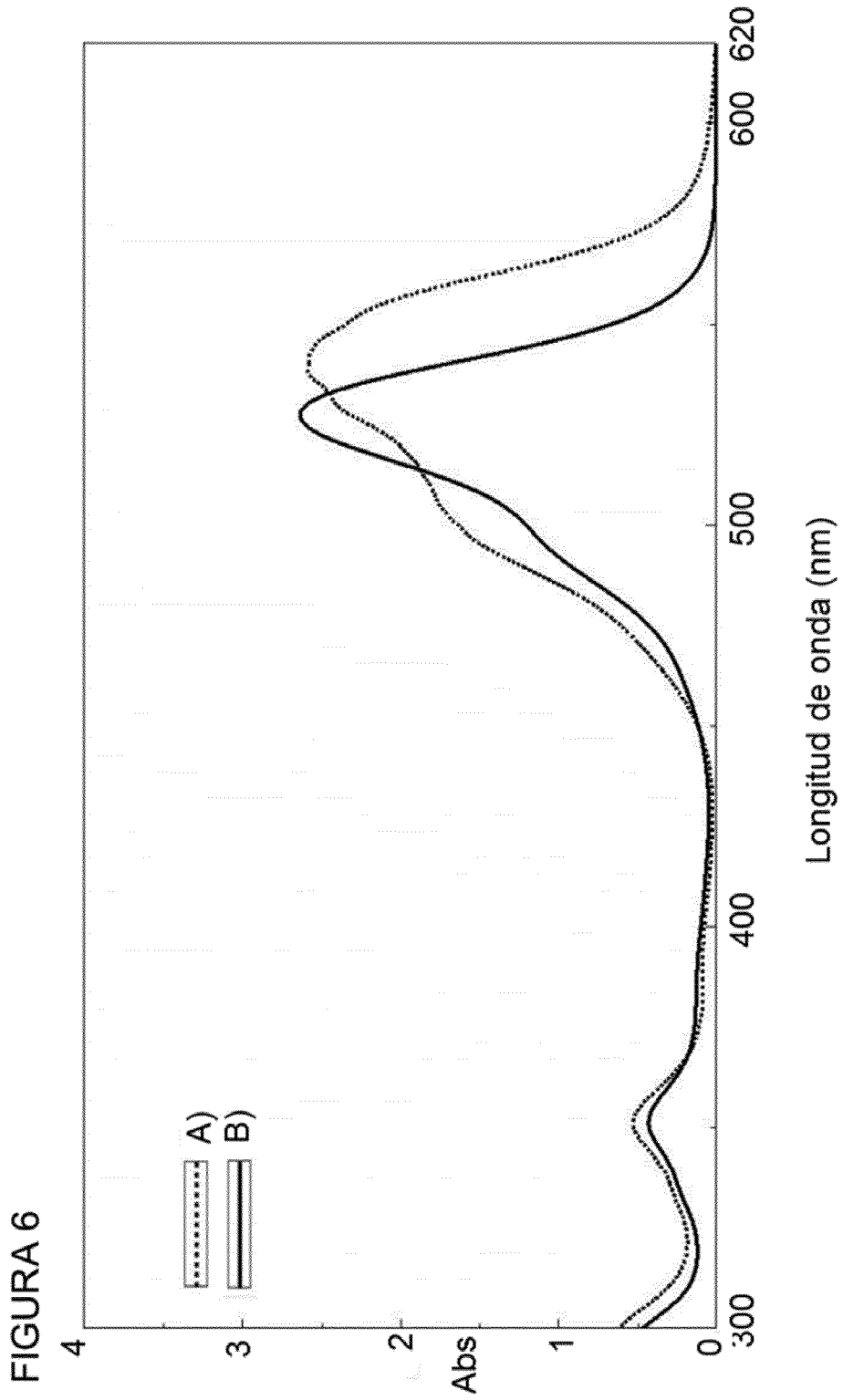


FIGURA 4







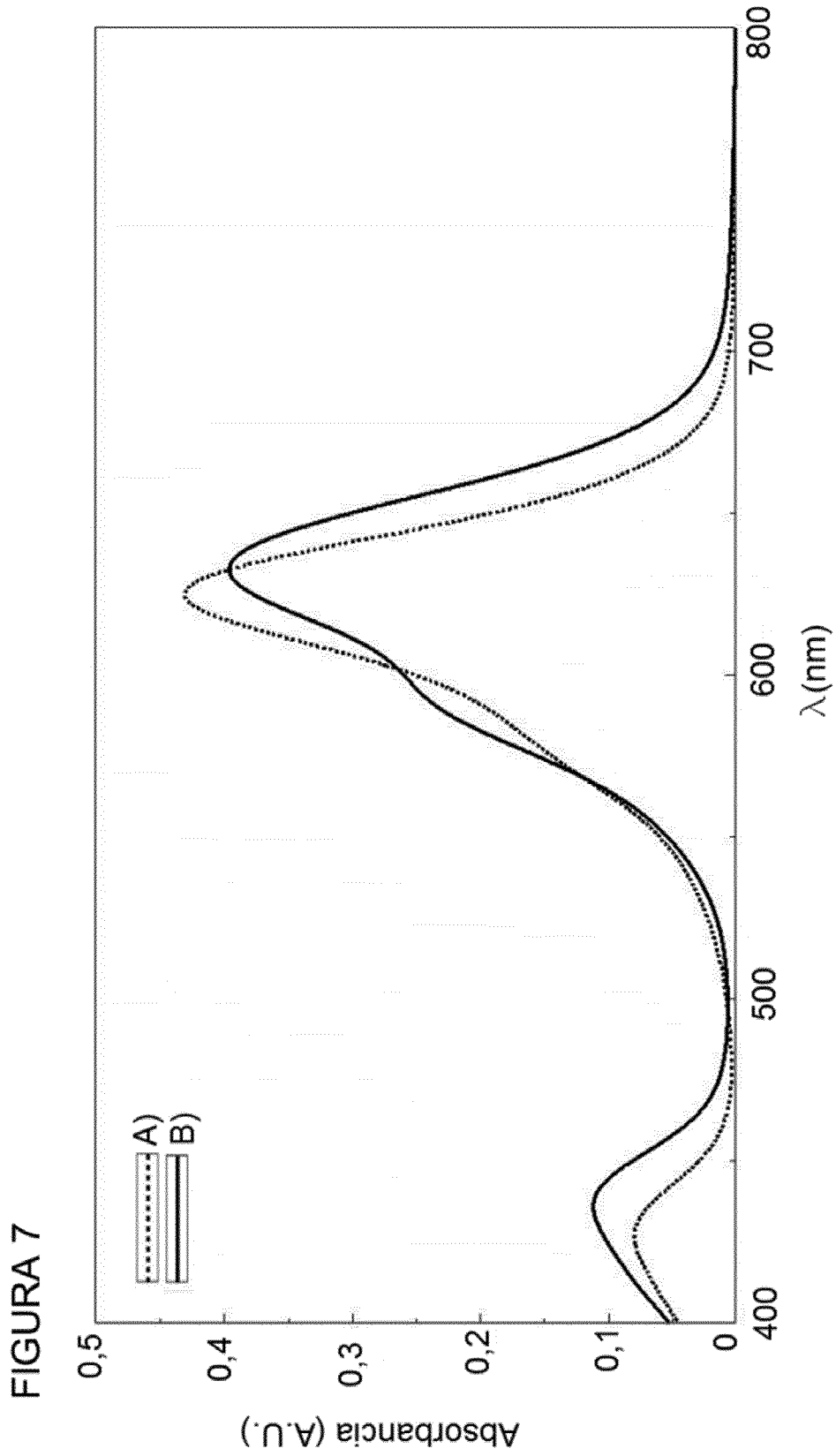
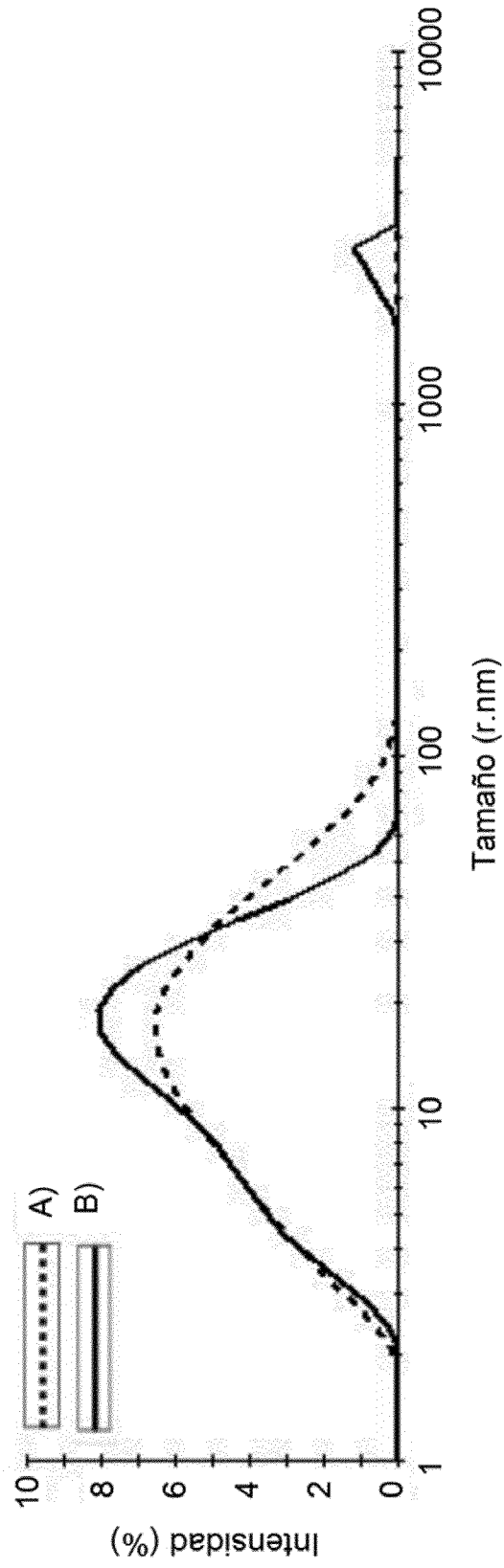


FIGURA 8





- ②① N.º solicitud: 201200078
②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.01.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	BAENA MURILLO, E.R., Síntesis y propiedades ópticas y coloidales de un sistema híbrido arcilla/colorante orgánico, 2011, Trabajo final de Máster Interuniversitario en Nanociencia y Nanotecnología Molecular, Universidad de Alicante, [en línea], [recuperado el 20.03.2013]. Recuperado de Internet: <URL:<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/21704/1/Tesina%20M%C3%A1ster%20-%20Ernesto%20Baena-Murillo.pdf">	1-6
Y	WO 2004000946 A1 (UNIV TEXAS et al.) 31.12.2003, ejemplo 2.	1-6
A	WO 2009114541 A2 (MAYAN PIGMENTS INC et al.) 17.09.2009	1-6
A	WO 2009092104 A1 (MAYAN PIGMENTS INC et al.) 23.07.2009	1-6

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
22.04.2013

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09C1/28 (2006.01)

C09D1/02 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

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

B82Y, C09C, C09D

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, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.04.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-6	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-6	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	BAENA MURILLO, E.R., Síntesis y propiedades ópticas y coloidales de un sistema híbrido arcilla/colorante orgánico, 2011, Trabajo final de Máster Interuniversitario en Nanociencia y Nanotecnología Molecular, Universidad de Alicante, [en línea], [recuperado el 20.03.2013]. Recuperado de Internet: <URL:<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/21704/1/Tesina%20M%C3%A1ster%20-%20Ernesto%20Baena-Murillo.pdf">	
D02	WO 2004000946 A1 (UNIV TEXAS et al.)	31.12.2003

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 método para la síntesis de un pigmento híbrido nanoestructurado, el pigmento y sus usos.

- Novedad (Art. 6.1 LP):

Ninguno de los documentos citados divulga un método de síntesis de un pigmento híbrido que comprende la dispersión de, al menos, un material inorgánico de tipo filosilicato en agua y la adición posterior de, al menos, un colorante orgánico solubilizado en agua, en agitación, donde la concentración del material inorgánico tipo filosilicato varía entre 25 g/l-3 g/l, la concentración del colorante orgánico varía entre $1,5 \times 10^{-6}$ - 2×10^{-4} M, la fuerza iónica varía mediante la adición de NaCl en una concentración que varía entre $6,50 \times 10^{-3}$ - $1,5 \times 10^{-4}$ M, el pH varía entre 7-11 y la temperatura en la dispersión de la etapa es de al menos 25°C.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 6, presenta novedad (Art. 6.1 LP).

- Actividad inventiva (Art.8.1 LP):

El documento D01 divulga un método para la síntesis de un pigmento híbrido nanoestructurado que comprende la dispersión de Laponite (previamente calentada durante 4 horas a 100°C) en agua y la adición posterior de azul de metileno en agua en agitación. Se varía la concentración de arcilla (2,5 y 0,3% en peso), de colorante ($1,5 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-4}$ M) y de NaCl (0 y $1,5 \times 10^{-3}$ M), manteniendo la temperatura a 25°C.

La diferencia entre el método divulgado en el documento D01 y el recogido en la reivindicación 1 es que en el primero no se incluye una variación del pH. Sin embargo, en el documento D02 se divulga un método de síntesis de un pigmento híbrido nanoestructurado, donde se varía la concentración del pH entre 3 y 7,5 (en el método de la invención entre 7 y 11), con objeto de obtener un pigmento sintonizable en función del pH (Ejemplo 2).

De modo que el experto en la materia, a la vista del método divulgado en D02, puede incluir una variación del pH en el método divulgado en D01, para obtener el método de la invención con una razonable expectativa de éxito y sin el ejercicio de la actividad inventiva.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en los documentos D01 y D02, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 6, carece de actividad inventiva (Art.8.1 LP).