

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 833**

21 Número de solicitud: 201531534

51 Int. Cl.:

**C09C 3/08** (2006.01)  
**C09C 3/04** (2006.01)  
**C09C 1/42** (2006.01)  
**C09C 1/28** (2006.01)  
**C09D 1/02** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**27.10.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**04.05.2016**

Fecha de concesión:

**11.04.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**20.04.2017**

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE  
ALICANTE (100.0%)  
Edificio Torre de Control. Crta. San Vicente del  
Raspeig, s/n  
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**MICÓ-VICENT, Bárbara y  
MARTÍNEZ VERDÚ, Francisco Miguel**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

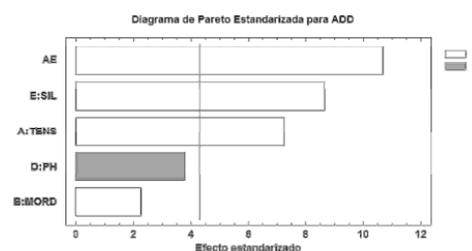
54 Título: **Procedimiento para la optimización de la síntesis de nanopigmentos híbridos**

57 Resumen:

Procedimiento para la optimización de la síntesis de nanopigmentos híbridos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para sintetizar un nanopigmento híbrido con unas propiedades mecánicas, ópticas y térmicas determinadas que comprende la aditivación de al menos dos compuestos seleccionados de entre tensoactivos, mordientes, agentes de acoplamiento, nanoarcillas y resina. La presente invención también se refiere al nanopigmento híbrido natural obtenido mediante ese procedimiento y al uso del mismo en productos cerámicos, tintas de impresión, pinturas, fibras sintéticas o naturales, recubrimientos, textiles, papel, materiales poliméricos, cementos, morteros y cosméticos.

FIG. 1



ES 2 568 833 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

## DESCRIPCIÓN

**PROCEDIMIENTO PARA LA OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE NANOPIGMENTOS HÍBRIDOS****Campo de la invención**

La presente invención se encuentra englobada en el campo de la síntesis de materiales y en particular, se refiere a un procedimiento para la síntesis de nanopigmentos híbridos naturales con unas propiedades ópticas, térmicas y mecánicas determinadas en función de la acción de la combinación de los compuestos que se incluyan durante la síntesis.

**Estado de la técnica anterior**

En las últimas décadas la generación de materiales compuestos empleando aditivos de tamaño nanométrico, como las nanoarcillas, ha ido evolucionando y encabezando las líneas de investigación para la generación de materiales con altas prestaciones para industrias como el transporte. Las esmectitas se han utilizado como aditivos en distintas clases de materiales poliméricos, y el refuerzo de las propiedades mecánicas, ha sido sustancial cuando se consigue la exfoliación de las arcillas en el seno del material. El efecto conseguido depende de la concentración de las nanoarcillas, y de la compatibilidad de las mismas con la matriz polimérica empleada.

La mejora de las propiedades de los polímeros, independientemente de la clase del material, dependen de si se consiguen materiales compuestos intercalados o exfoliados (Jumahat, A., et al., Compressive Properties of Nanoclay/Epoxy Nanocomposites. Procedia Engineering, 2012. 41(0): p. 1607-1613). Las nanoarcillas modificadas previamente con compuestos orgánicos (órgano-arcillas), han supuesto un gran avance a la hora de compatibilizar diferentes clases de materiales poliméricas, con los aditivos inorgánicos (Beltrán, M.I., et al., The influence of surfactant loading level in a montmorillonite on the thermal, mechanical and rheological properties of EVA nanocomposites. Applied Clay Science, 2013. 83–84(0): p. 153-161).

Los agentes de acoplamiento tipo silano han pasado de emplearse únicamente por separado a la hora de mejorar las interacciones entre los polímeros y los aditivos inorgánicos, y se han empezado a usar para modificar previamente las arcillas con estos agentes, antes de su incorporación. Igual que ocurría con los tensoactivos, el grado de exfoliación de las nanoarcillas aumenta de forma considerable con las arcillas modificadas con diferentes clases de silanos (Liu, S.-P. and L.-C. Tu, Studies on mechanical properties of dispersing intercalated silane montmorillonite in low density polyethylene matrix. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2011. 38(7): p. 879-886).

Los materiales compuestos siguen avanzando a la hora de sustituir a los materiales comunes empleados en la industria en constante evolución, y una de las tendencias más marcadas en la última década, es la de incorporar en la industria materiales con polímeros biodegradables, que vayan sustituyendo a los plásticos convencionales, con origen en los combustibles fósiles. Por este motivo, recientemente aparecen estudios que se centran en la mejora de las propiedades de estos materiales, respetuosos con el medio ambiente, mediante técnicas de aditivación con cargas inorgánicas, como las que se han empleado con los polímeros convencionales. Con esto se consiguen materiales compuestos, con propiedades térmicas y mecánicas mejoradas, que les abren la puerta a diversas aplicaciones industriales.

La incorporación de colorantes orgánicos en las nanoarcillas proporciona, además de la mejora de las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales, una mejora considerable de las propiedades ópticas en los materiales poliméricos, con garantías evidentes de la resistencia de los colores conseguidos (Beltrán, M.I., et al., Characterisation of montmorillonites simultaneously modified with an organic dye and an ammonium salt at different dye/salt ratios. Properties of these modified montmorillonites EVA nanocomposites. Applied Clay Science, 2014. 97–98(0): p. 43-52).

La patente US 8372908 describe un método para la obtención de nano-compuestos con polímeros, con el menor coste y la reducción de la incorporación de aditivos [22]. Por otro lado la síntesis de los nanopigmentos híbridos nanoestructurados, ha sido descrita a altas y bajas temperaturas en las patentes US 7052541 y US 8268070 respectivamente. Por otro lado, también se ha descrito la sintonización de las propiedades colorimétricas, en función de las condiciones de pH durante la síntesis de estos materiales ES2421303.

Existe pues la necesidad de proporcionar nanopigmentos híbridos a partir de colorantes orgánicos, capaces de conferir las mejores propiedades ópticas, térmicas y mecánicas en los materiales en que se apliquen.

### **Explicación de la invención**

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica puesto que proporciona un procedimiento para la síntesis de nanopigmentos híbridos nanoestructurados de tal forma que se proporcionan las mejores propiedades a los nanopigmentos sintetizados según la naturaleza de la nanoarcilla, el colorante natural incorporado, los aditivos, y el orden en el que éstos se incorporan.

En función de la propiedad del material que se pretenda reforzar, se responderá a la cuestión de qué clase de nanoarcilla y de aditivos deben emplearse durante la síntesis de los nanopigmentos, y además se responde a cuándo deben incorporarse estos aditivos, antes o después del intercambio de los colorantes naturales.

5 Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para sintetizar un nanopigmento híbrido (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención) con unas propiedades mecánicas, ópticas y térmicas determinadas que comprende la aditivación de al menos dos compuestos seleccionados de entre tensoactivos, mordientes, agentes de acoplamiento, nanoarcillas, colorantes naturales y resinas  
10 caracterizado por que:

- la cantidad de colorante adsorbido y la temperatura de degradación del colorante se determina mediante la adición de un tensoactivo y un agente de acoplamiento,
- la temperatura de degradación de la resina se determina por el tipo de nanoarcilla que se añade,
- 15 - la resistencia a la flexión se determina mediante la adición de un tensoactivo y un agente mordiente,
- la transparencia se determina mediante la adición del mordiente y la nanoarcilla,
- el poder de coloración se determina mediante la adición de un agente mordiente y de un tensoactivo.

20 En una realización en particular de la presente invención, el nanopigmento híbrido es un nanopigmento híbrido natural.

En una realización en particular de la presente invención, la adición de un tensoactivo y un agente de acoplamiento durante la síntesis de nanopigmento híbrido aumenta la cantidad de colorante adsorbido y la temperatura de degradación del color.

25 En una realización en particular de la presente invención, la adición de una nanoarcilla de intercambio aniónico aumenta la temperatura de degradación de la misma.

En una realización en particular de la presente invención, la adición de un mordiente y una nanoarcilla de intercambio catiónico, aumenta la transparencia del nanopigmento híbrido.

Más en particular, la transparencia aumenta cuando el mordiente se adiciona después del  
30 colorante.

En una realización en particular de la presente invención, la adición de un tensoactivo y un agente mordiente aumenta la resistencia a la flexión y el poder de coloración.

En una realización en particular de la presente invención, el poder de coloración aumenta cuando el tensoactivo y la nanoarcilla aniónica se adicionan después del colorante.

En otra realización en particular de la presente invención, los tensoactivos son seleccionados de entre los tensoactivos iónicos, aniónicos, anfóteros y no iónicos.

- 5 En otra realización en particular de la presente invención, el agente mordiente es seleccionado de entre el ácido tánico, alumbre, urea, alumbre de cromo, sales metálicas y sales halógenas.

En otra realización en particular de la presente invención, el agente de acoplamiento es de tipo silano o siloesquioxano.

- 10 En otra realización en particular de la presente invención, el material inorgánico tiene una morfología de partículas mixta del tipo laminar y/o fibrilar, y una escala de tamaño mixto.

En otra realización en particular de la presente invención, el colorante es un colorante orgánico seleccionado de entre los colorantes de tipo azoico, de complejo metálico, nitrosado, nitrado, arilmetina, metina, iminoquinona, sulfuroso, antraquinona, indigoide,

- 15 ftalocianina, y en general naturales o sintéticos.

En una realización en particular de la presente invención, el procedimiento de la presente invención comprende la aditivación de un tensoactivo y un mordiente antes de la incorporación del colorante y la posterior adición del agente de acoplamiento tipo silano.

- 20 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un nanopigmento híbrido (de aquí en adelante nanopigmento híbrido natural de la presente invención) obtenido mediante el procedimiento de la presente invención.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiera al uso del nanopigmento híbrido de la presente invención, en productos cerámicos, tintas de impresión, pinturas, fibras sintéticas o naturales, recubrimientos, textiles, papel, materiales poliméricos, biopolímeros, cementos,

- 25 morteros, cosméticos, etc.

### **Descripción de las figuras**

Figura 1. Gráfico de Pareto, para el efecto de los factores del experimental de Taguchi L8, en base a la respuesta de la adsorción máxima del colorante natural rojo (extracto de raíz de remolacha).

- 30 Figura 2. Gráfico del efecto de las interacciones entre los factores del experimental de Taguchi L8: tensoactivo (A), el mordiente (B), y silano (E).

Figura 3. Gráfico de pareto para analizar el efecto de los factores del experimental de Taguchi L8, con la finalidad de maximizar el incremento de la temperatura de degradación de tres clases de colorantes naturales (clorofila,  $\beta$ -caroteno y remolacha) ( $\Delta T_d$ ).

5 Figura 4. Gráfico de pareto para maximizar la temperatura de degradación de una resina epoxy biodegradable, en función de los factores experimentales del Taguchi L8, con tres clases de colorante naturales (clorofila,  $\beta$ -caroteno y remolacha).

Figura 5. Gráfico para ver el efecto de las interacciones entre el tensoactivo y el mordiente (AB) o el silano (AE), empleando tres colorantes naturales, para el efecto en la temperatura de degradación de una resina epoxy biodegradable.

10 Figura 6. Gráfico de Pareto para la respuesta de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de los materiales compuestos por una resina epoxy biodegradable, y el 5% de nanopigmentos con tres colorantes naturales (clorofila,  $\beta$ -caroteno y remolacha).

15 Figura 7. Gráfico del efecto en el valor medio de la transparencia de los materiales (T) en función de los factores del experimental de Taguchi L9: B) ARCILLA [1-montmorillonita, 2-hidrotalcita y 3-hidrotalcita calcinada], y A) MORDIENTE [1-Antes, 2-después, 3-sin].

20 Figura 8. Gráfico del efecto en el valor medio del grado de poder de coloración por transparencia (G) de los materiales en función de los factores planteados en un experimental de Taguchi L9: A) BLOQUE (colorante natural) [1- clorofila, 2-  $\beta$ -caroteno, 3-remolacha], B) ARCILLA [1-montmorillonita, 2-hidrotalcita y 3-hidrotalcita calcinada], los tres modificadores C) MORD, D) TENS y E) SIL[1-antes, 2-después, 3-sin].

25 Figura 9. Representación de las diferencias de color de los materiales ( $\Delta E_{ab}^*(g.\text{colorante})$ ) compuestos con el 5% del colorante natural NR (remolacha) y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del Taguchi L9, para cada una de las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas A) TAPADAS y B) DESTAPADAS de las muestras.

Figura 10. Diagrama de pareto para el análisis del efecto de los factores experimentales del Taguchi L8, con los nanopigmentos de los tres colorantes naturales incluidos, para minimizar la respuesta de las diferencias de color ( $\Delta E_{ab}^*(g.\text{colorante})$ ) obtenidas tras finalizar el ensayo de degradación luz UV-VIS.

30 Figura 11. Gráfico de la respuesta media analizada en forma de las diferencias de color ( $\Delta E_{ab}^*(g.\text{colorante})$ ) obtenidas tras finalizar el ensayo de degradación luz UV-VIS, entre los

tres bloques del L9 incluidos en el análisis del experimental Taguchi L8 asignándose: 1-clorofila, 2-β-caroteno, 3-remolacha.

### Descripción detallada de la invención

5

Se hizo un diseño experimental para evaluar las respuestas de forma individual a nivel de rendimiento del proceso de síntesis mediante la concentración de colorante adsorbido, y del refuerzo generado en los colorantes con el intercambio, o pueden evaluarse respuestas en aplicación, como las propiedades térmicas, ópticas o mecánicas de los materiales compuestos resultantes en conjunto.

10

#### **Ejemplo 1:** Maximización de la cantidad de colorante adsorbida por la nanoarcilla

- Material: se emplearon dos clases de nanoarcillas: la montmorillonita (M) de intercambio catiónico con nombre comercial Gel Whiter de Southern Clay Products, y la Hidrotalcita (H) de intercambio aniónico, hydrotalcite BioUltra anhydrous, ≥99.0% de Sigma-Aldrich. Se empleó un colorante natural rojo, suministrado por Sensient®, conocido como betanina, con clasificación CI.Natural red 33. CI.75840, y como colorante alimenticio E162, CAS: 7659-95-2, fórmula empírica  $C_{24}H_{26}N_2O_{13}$ , peso molecular 550.47 g/mol. Para la modificación previa de las nanoarcillas, se emplearon dos clases de tensoactivos: el bromuro de cetilpiridinio (CPB), CAS: 202869-92-9,  $C_{21}H_{38}BrN \cdot 6H_2O$ , 384.44 g/mol, y el dodecil sulfato sódico (SDS), N°CAS 151-21-3,  $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ , 288.38 g/mol. Se seleccionó como mordiente el alumbre de potasio  $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , CAS 7784-24-9, 474.39 g/mol. Por último se empleó como agente de acoplamiento el silano de 3-aminopropiltrióxido de silano,  $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , CAS: 13822-56-5, 179.29 g/mol. Todos los modificadores se obtuvieron de Sigma Aldrich.

15

20

25

- Diseño experimental para la síntesis de nanopigmentos: se plantea un diseño factorial fraccionado de Taguchi L8. Los factores a controlar en el diseño de síntesis son:

A) TENS: presencia (+) o ausencia (-) de tensoactivo.

30

B) MORD: presencia (+) o ausencia (-) del mordiente.

C) ARCILLA: de intercambio aniónico (+), o catiónico (-).

D) pH: natural (+) o ácido [3-4] (-)

E) SIL: presencia (+) o ausencia (-) de silano.

- Método de síntesis: se dispersan las nanoarcillas entre 1500 y 2000rpm. La concentración de sólidos en la dispersión de arcilla fue de 33 g/L, y el dispersante empleado fue agua o etanol para la montmorillonita, y la hidrotalcita respectivamente. Las disoluciones del colorante naturales se realizaron en agua durante 24h. La concentración del colorante en la dispersión fue [0.02M]. Se modificó el pH de las nanoarcillas entre 3-4 y se incorporaron los modificadores al 1% sobre el peso de la arcilla, en función de las condiciones del diseño de experimentos L8. Los modificadores y el colorante se mantuvieron en agitación severa 1500rpm, durante 1h, y 24 h en agitación suave 500rpm con la nanoarcilla. Las dispersiones se separaron en tubos de 50ml, y se centrifugaron durante 15 min a 8500 rpm. En todos los casos se volvieron a dispersar en agua, y se dejaron 30min en agitación orbital, para repetir el proceso de centrifugado, hasta que los sobrenadantes aparecieran libres de colorante.
- Caracterización: una vez separado todo el sobrenadante, éste se enrasó a un volumen conocido, y se midió la absorbancia en un espectrofotómetro Jasco V650. Esta medida se realizó para poder realizar el cálculo de la concentración de colorante en el sobrenadante, y de forma indirecta se calculó el porcentaje de colorante añadido en la dispersión, que es adsorbido por la nanoarcilla. Este porcentaje se añade como variable respuesta a analizar en el diseño experimental, tomándose como referencia del rendimiento del proceso de síntesis.
- Resultados: los factores significativos en la respuesta de la proporción de colorante adsorbido en estas condiciones experimentales son: la interacción entre el tensoactivo y el silano, el silano y el tensoactivo (Figura 1). Tanto los efectos simples de la presencia del silano, y el tensoactivo como su interacción, favorecen a aumentar la proporción del colorante Cl.Natural Red 33. La interacción entre el tensoactivo y el mordiente no tiene efecto en esta respuesta (Figura 2).

**Ejemplo 2:** Maximización de la resistencia a la temperatura del colorante intercalado en una nanoarcilla.

- Material: se emplearon dos clases de nanoarcillas: la montmorillonita (M) de intercambio catiónico con nombre comercial Gel Whiter de Southern Clay Products, y la Hidrotalcita (H) de intercambio aniónico, hydrotalcite BioUltra anhydrous, ≥99.0%

- de Sigma-Aldrich. Se emplearon tres colorantes naturales suministrados por Sensient®: un rojo conocido como betanina, con clasificación CI.Natural red 33. CI.75840, y como colorante alimenticio E162, CAS: 7659-95-2, fórmula empírica  $C_{24}H_{26}N_2O_{13}$ , peso molecular 550.47 g/mol, un naranja conocido como  $\beta$ -caroteno, E160a, CI. 75130, CAS: 7235-40-7,  $C_{40}H_{56}$ , 536,87 g/mol, y un verde como extracto de clorofila de cobre, CI.75810, CAS 11006-34-1,  $C_{34}H_{31}CuN_4Na_3O_6$ , 724.15 g/mol. Para la modificación previa de las nanoarcillas, se emplearon dos clases de tensoactivos: el bromuro de cetilpiridinio (CPB), CAS: 202869-92-9,  $C_{21}H_{38}BrN \cdot xH_2O$ , 384.44 g/mol, y el dodecil sulfato sódico (SDS), N°CAS 151-21-3,  $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ , 288.38 g/mol. Se seleccionó como mordiente el alumbre de potasio  $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , CAS 7784-24-9, 474.39 g/mol. Por último se empleó como agente de acoplamiento el silano de 3-aminopropiltriétoxisisilano,  $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , CAS: 13822-56-5, 179.29 g/mol. Todos los modificadores se obtuvieron de Sigma Aldrich.
- 5
- 10
- 15
- Diseño experimental para la síntesis de nanopigmentos: se plantea un diseño factorial fraccionado de Taguchi L8, replicado tres veces, una por colorante natural. Los factores a controlar en el diseño de síntesis son:
    - A) TENS: presencia (+) o ausencia (-) de tensoactivo.
    - B) MORD: presencia (+) o ausencia (-) del mordiente.
    - 20 C) ARCILLA: de intercambio aniónico (+), o catiónico (-).
    - D) pH: natura (+) o ácido [3-4] (-)
    - E) SIL: presencia (+) o ausencia (-) de silano.
  - Ensayos de resistencia térmica: El objetivo del empleo de la termogravimetría (TG) es justificar el refuerzo de las materias colorantes empleadas mediante la interacción con las nanoarcillas. El equipo empleado en este estudio ha sido un equipo simultáneo de TG-DTA de la marca Mettlet Toledo modelo TGA/SDTA851e/SF/1100 aplicando una rampa de temperatura de 5 oC/min. En un rango de 25-900 °C y atmósfera oxidante  $N_2:O_2$  (4:1).El valor de la temperatura máxima de degradación obtenida en cada caso, se extrae como respuesta, de forma que se busca conseguir obtener las máximas temperaturas de degradación, en los tres colorantes.
  - 25
  - 30
  - Resultados: los factores significativos en la repuesta de la temperatura máxima de degradación, para los tres colorantes naturales, en estas condiciones experimentales

son: la interacción entre el tensoactivo y el silano, el silano y el tensoactivo. Tanto los efectos simples de la presencia del silano, y el tensoactivo como su interacción, favorecen a aumentar la temperatura de degradación de los tres colorantes naturales, mientras que la presencia del mordiente, la clase de nanoarcilla y el pH del medio, no influyen en el efecto del refuerzo térmico de estas materias colorantes (Figura 3).

**Ejemplo 3:** Maximización de la resistencia a la temperatura de una resina biodegradable al modificarla con nanopigmentos.

- Material: se emplearon dos clases de nanoarcillas: la montmorillonita (M) de intercambio catiónico con nombre comercial Gel Whiter de Southern Clay Products, y la Hidrotalcita (H) de intercambio aniónico, hydrotalcite BioUltra anhydrous,  $\geq 99.0\%$  de Sigma-Aldrich. Se emplearon tres colorantes naturales suministrados por Sensient®: un rojo conocido como betanina, con clasificación CI.Natural red 33. CI.75840, y como colorante alimenticio E162, CAS: 7659-95-2, fórmula empírica  $C_{24}H_{26}N_2O_{13}$ , peso molecular 550.47 g/mol, un naranja conocido como  $\beta$ -caroteno, E160a, CI. 75130, CAS:7235-40-7,  $C_{40}H_{56}$ , 536,87 g/mol, y un verde como extracto de clorofila de cobre, CI.75810, CAS 11006-34-1,  $C_{34}H_{31}CuN_4Na_3O_6$ , 724.15 g/mol. Para la modificación previa de las nanoarcillas, se emplearon dos clases de tensoactivos: el bromuro de cetilpiridinio (CPB), CAS: 202869-92-9,  $C_{21}H_{38}BrN \cdot 6H_2O$ , 384.44 g/mol, y el dodecil sulfato sódico (SDS), N°CAS 151-21-3,  $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ , 288.38 g/mol. Se seleccionó como mordiente el alumbre de potasio  $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , CAS 7784-24-9, 474.39 g/mol. Como agente de acoplamiento, se empleó el 3-aminopropiltrietoxisilano,  $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , CAS: 13822-56-5, 179.29 g/mol. Todos los modificadores se obtuvieron de Sigma Aldrich. Por último se empleó, la resina biodegradable con nombre comercial, GreenPoxy 55, con un 55% del carbono procedente de biomasa y el catalizador Endurecedor SD 505 de SICOMIN Composites.
- Diseño experimental para la síntesis de nanopigmentos: se plantea un diseño factorial fraccionado de Taguchi L8, replicado tres veces, una por colorante natural. Los factores a controlar en el diseño de síntesis son:
  - A) TENS: presencia (+) o ausencia (-) de tensoactivo.
  - B) MORD: presencia (+) o ausencia (-) del mordiente.
  - C) ARCILLA: de intercambio aniónico (+), o catiónico (-).

D) pH: natura (+) o ácido [3-4] (-)

E) SIL: presencia (+) o ausencia (-) de silano.

- Ensayos de resistencia térmica: El objetivo del empleo de la termogravimetría (TG) en este caso es el de obtener la temperatura de degradación de la bioresina, y compararla con las temperaturas de degradación obtenidas por los materiales compuestos por esta bioresina, con la incorporación de los nanopigmentos sintetizados. El equipo empleado en este estudio ha sido un equipo simultáneo de TG-DTA de la marca Mettlet Toledo modelo TGA/SDTA851e/SF/1100 aplicando una rampa de temperatura de 5°C/min. En un rango de 25-900 °C y atmósfera oxidante N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1).
- Resultados: los factores significativos en la repuesta de la temperatura máxima de degradación de la bioresina, cuando se incorporan los nanopigmentos con los tres colorantes naturales, en estas condiciones experimentales son: la interacción entre el tensoactivo y el silano, y la nanoarcilla. Siendo mejor emplear la hidrotalcita, que la montmorillonita para este efecto y siendo negativo el efecto de la interacción entre tensoactivo y silano (AE). Para obtener la temperatura máxima de degradación en la bioresina, no influye la presencia del mordiente (Figura 4). Aunque el efecto de la interacción del mismo con el mordiente no llega a ser significativo, se recomendaría su presencia si se emplea el tensoactivo, puesto que el efecto de esta interacción (AB), es positivo a la hora de aumentar la temperatura de degradación de la bioresina.

**Ejemplo 4: Maximización de la resistencia a la flexión**

- Material: se emplearon dos clases de nanoarcillas: la montmorillonita (M) de intercambio catiónico con nombre comercial Gel Whiter de Southern Clay Products, y la Hidrotalcita (H) de intercambio aniónico, hydrotalcite BioUltra anhydrous, ≥ 99.0% de Sigma-Aldrich. Se emplearon tres colorantes naturales suministrados por Sensient®: un rojo conocido como betanina, con clasificación Cl.Natural red 33. Cl.75840, y como colorante alimenticio E162, CAS: 7659-95-2, fórmula empírica C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, peso molecular 550.47 g/mol, un naranja conocido como β-caroteno, E160a, Cl. 75130, CAS:7235-40-7, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>, 536,87 g/mol, y un verde como extracto de clorofila de cobre, Cl.75810, CAS 11006-34-1, C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>CuN<sub>4</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, 724.15 g/mol. Para la modificación previa de las nanoarcillas, se emplearon dos clases de

- tensoactivos: el bromuro de cetilpiridinio (CPB), CAS: 202869-92-9,  $C_{21}H_{38}BrN \cdot 6H_2O$ , 384.44 g/mol, y el dodecil sulfato sódico (SDS), N°CAS 151-21-3,  $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ , 288.38 g/mol. Se seleccionó como mordiente el alumbre de potasio  $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , CAS 7784-24-9, 474.39 g/mol. Como agente de acoplamiento, se empleó el 3-aminopropiltrietoxisilano,  $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , CAS: 13822-56-5, 179.29 g/mol. Todos los modificadores se obtuvieron de Sigma Aldrich. Por último se empleó, la resina biodegradable con nombre comercial, GreenPoxy 55, con un 55% del carbono procedente de biomasa y el catalizador Endurecedor SD 505 de SICOMIN Composites.
- 5
- 10 - Diseño experimental para la síntesis de nanopigmentos: se plantea un diseño factorial fraccionado de Taguchi L8, replicado tres veces, una por colorante natural. Los factores a controlar en el diseño de síntesis son:
- A) TENS: presencia (+) o ausencia (-) de tensoactivo.
- B) MORD: presencia (+) o ausencia (-) del mordiente.
- 15 C) ARCILLA: de intercambio aniónico (+), o catiónico (-).
- D) pH: natura (+) o ácido [3-4] (-)
- E) SIL: presencia (+) o ausencia (-) de silano.
- Caracterización: En este ensayo se ha buscado el módulo de flexión y de elasticidad de los materiales compuestos obtenidos. Para realizar los ensayos se ha empleado una máquina electromecánica de tracción Elib 50 (S.A.E. Ibertest). La célula de carga empleada fue de 5 kN, mientras que la velocidad de ensayo fue la recomendada por la propia normativa y se rige en 5 mm/min. La norma seguida en la elaboración de las probetas de ensayo, y el propio ensayo ha sido: UNE-EN ISO
- 20 178:2011 "Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión". Como precarga inicial se ha utilizado 0,1 kN y las muestras han sido previamente estabilizadas térmicamente a la temperatura ambiente (23 °C) tal y como recomienda la normativa. Los valores registrados en este ensayo han sido la resistencia máxima a la flexión en
- 25 MPa, y estos son los que se han tenido en cuenta para maximizar en el diseño de experimentos.
- 30 - Resultados: Las interacciones que se dejan libres en el diseño, tienen efectos contrarios. El efecto del tensoactivo con el mordiente aumenta la resistencia a la flexión de los materiales compuestos, mientras que el efecto del tensoactivo con el

silano disminuye el efecto (Figura 5), aunque en este caso ninguna de las dos interacciones llegan a ser significativas en la respuesta analizada. Lo que es significativo, es el efecto simple del tensoactivo y el mordiente, que deben estar ambos en la síntesis de los nanopigmentos, para garantizar la mayor resistencia a la flexión de los materiales compuestos con estos materiales (Figura 6).

**Ejemplo 5:** Maximización de la transparencia (*T*) y el poder de coloración (*G*)

- Material: se emplearon dos clases de nanoarcillas: la montmorillonita (M) de intercambio catiónico con nombre comercial Gel Whiter de Southern Clay Products, y la Hidrotalcita (H) de intercambio aniónico, hydrotalcite BioUltra anhydrous,  $\geq 99.0\%$  de Sigma-Aldrich. La hidrotalcita se calcinó previamente a  $600^{\circ}\text{C}$  durante 3h, y este material se considera como otra clase de arcilla. Se emplearon tres colorantes naturales suministrados por Sensient®: un rojo conocido como betanina, con clasificación Cl.Natural red 33. Cl.75840, y como colorante alimenticio E162, CAS: 7659-95-2, fórmula empírica  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{13}$ , peso molecular 550.47 g/mol, un naranja conocido como  $\beta$ -caroteno, E160a, Cl. 75130, CAS:7235-40-7,  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ , 536.87 g/mol, y un verde como extracto de clorofila de cobre, Cl.75810, CAS 11006-34-1,  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{CuN}_4\text{Na}_3\text{O}_6$ , 724.15 g/mol. Para la modificación previa de las nanoarcillas, se emplearon dos clases de tensoactivos: el bromuro de cetilpiridinio (CPB), CAS: 202869-92-9,  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrN} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 384.44 g/mol, y el dodecil sulfato sódico (SDS), N°CAS 151-21-3,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ , 288.38 g/mol. Se seleccionó como mordiente el alumbre de potasio  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , CAS 7784-24-9, 474.39 g/mol. Como agente de acoplamiento, se empleó el 3-aminopropiltriethoxisilano,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , CAS: 13822-56-5, 179.29 g/mol. Todos los modificadores se obtuvieron de Sigma Aldrich. Por último se empleó, la resina biodegradable con nombre comercial, GreenPoxy 55, con un 55% del carbono procedente de biomasa y el catalizador Endurecedor SD 505 de SICOMIN Composites.
- Diseño experimental para la síntesis de nanopigmentos: se plantea un diseño factorial fraccionado de Taguchi L9, replicado tres veces, una por colorante natural. Los factores a controlar en el diseño de síntesis son:
  - A) ARCILLA: 1-Montmorillonita, 2-Hidrotalcita, 3-Hidrotalcita calcinada
  - B) TENS: 1-antes, 2-después, 3-sin.

C) MORD: 1-antes, 2-después, 3-sin.

D) SIL: 1-antes, 2-después, 3-sin.

➤ BLOQUE: 1-clorofila, 2-β-caroteno, 3-betanina

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- Caracterización: se calculan los coeficientes de absorción y difusión (K y S) de los materiales compuestos, mediante las medidas del factor de reflectancia  $\rho(\lambda)$  de la superficie de las muestras. Se utiliza un espectrofotómetro de esfera integradora portátil, modelo CM 2600d, de Konica Minolta, empleando el iluminante normalizado D65, y observador 10°. Los espectros de reflectancia se obtienen en un rango [360-740] nm en un intervalo de 10 nm. A partir de  $K(\lambda)$  y  $S(\lambda)$ , se calcula la transparencia de los materiales T en L/m<sup>2</sup>, como los litros de material con los que se puede pintar una superficie de fondo negro sin ver diferencias de color. También se calcula el grado de poder de coloración G, que es adimensional, y representa los m<sup>2</sup> de una superficie blanca que al recubrirse por un Litro con el material colorante produciría una diferencia de color apreciable,  $E_{ab}^* = 1$ , independientemente de la transparencia del material.
  - Resultados: Los únicos factores significativos, en la respuesta de la transparencia del material son el mordiente y la arcilla. De esta forma para aumentar al máximo la transparencia del material el mordiente debe aplicarse después que el colorante, o no estar presente en la síntesis del nanopigmentos. La arcilla con la que se obtienen muestras más transparentes es la montmorillonita, y con la que se obtiene menor grado de transparencia es con la hidrotalcita, calcinada previamente (Figura 7). Para el grado del poder de coloración, se obtienen como significativos el bloque (colorante), la arcilla, el tensoactivo, y el mordiente, Aunque el silano no resulta significativo, está muy cerca de serlo y también se debe tener en cuenta el efecto de su presencia, y el momento de aplicarlo, siendo mejor aplicarlo antes para garantizar el máximo poder de coloración. Lo mismo ocurre con el mordiente y el tensoactivo, que se garantiza el máximo grado de poder de coloración, independientemente de la transparencia, cuando ambos se incorporan antes que el colorante en la síntesis. El colorante con el que mayor grado de coloración se obtiene es el extracto de clorofila, seguido del β-caroteno, y con el que menor grado de coloración se obtiene es con la betanina. Por último la hidrotalcita calcinada o no previamente, garantiza los mejores resultados de poder de coloración de los materiales compuestos, con respecto a los resultados de la montmorillonita (Figura 8).

**Ejemplo 6:** Maximización de la resistencia a la degradación de luz UV

- 5 - Material: se emplearon dos clases de nanoarcillas: la montmorillonita (M) de intercambio catiónico con nombre comercial Gel Whiter de Southern Clay Products, y la Hidrotalcita (H) de intercambio aniónico, hydrotalcite BioUltra anhydrous,  $\geq 99.0\%$  de Sigma-Aldrich. La hidrotalcita se calcinó previamente a  $600^{\circ}\text{C}$  durante 3h, y este material se considera como otra clase de arcilla. Se emplearon tres colorantes naturales suministrados por Sensient®: un rojo conocido como betanina, con clasificación Cl.Natural red 33. Cl.75840, y como colorante alimenticio E162, CAS: 7659-95-2, fórmula empírica  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{13}$ , peso molecular 550.47 g/mol, un naranja conocido como  $\beta$ -caroteno, E160a, Cl. 75130, CAS:7235-40-7,  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ , 536,87 g/mol, y un verde como extracto de clorofila de cobre, Cl.75810, CAS 11006-34-1,  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{CuN}_4\text{Na}_3\text{O}_6$ , 724.15 g/mol. Para la modificación previa de las nanoarcillas, se emplearon dos clases de tensoactivos: el bromuro de cetilpiridinio (CPB), CAS: 202869-92-9,  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrN} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 384.44 g/mol, y el dodecil sulfato sódico (SDS), N°CAS 151-21-3,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ , 288.38 g/mol. Se seleccionó como mordiente el alumbre de potasio  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , CAS 7784-24-9, 474.39 g/mol. Como agente de acoplamiento, se empleó el 3-aminopropiltriétoxissilano,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , CAS: 13822-56-5, 179.29 g/mol. Todos los modificadores se obtuvieron de Sigma Aldrich. Por último se empleó, la resina biodegradable con nombre comercial, GreenPoxy 55, con un 55% del carbono procedente de biomasa y el catalizador Endurecedor SD 505 de SICOMIN Composites.
- 10
- 15
- 20
- 25 - Diseño experimental para la síntesis de nanopigmentos: en este ejemplo se utilizan dos diseños de experimentos. En primer lugar se plantea un diseño factorial fraccionado de Taguchi L8, replicado tres veces, uno por colorante natural. Los factores a controlar en el diseño de síntesis son:
- 30
- A) TENS: presencia (+) o ausencia (-) de tensoactivo.
  - B) MORD: presencia (+) o ausencia (-) del mordiente.
  - C) ARCILLA: de intercambio aniónico (+), o catiónico (-).
  - D) pH: natura (+) o ácido [3-4] (-)
  - E) SIL: presencia (+) o ausencia (-) de silano.

- En segundo lugar se plantea un diseño factorial fraccionado de Taguchi L9, replicado tres veces, opor colorante natural. Los factores a controlar en el diseño de síntesis son:
  - A) ARCILLA: 1-Montmorillonita, 2-Hidrotalcita, 3-Hidrotalcita calcinada
  - 5 B) TENS: 1-antes, 2-después, 3-sin.
  - C) MORD: 1-antes, 2-después, 3-sin.
  - D) SIL: 1-antes, 2-después, 3-sin.
  - BLOQUE: 1-clorofila, 2-β-caroteno, 3-betanina
- Caracterización: Los materiales compuestos se ensayaron en una exposición controlada de radiación UV, empleando una cámara climática SolarBox 1500e RH. La reflectancia espectral de las muestras se midió con un espectrofotómetro de esfera integradora portátil, modelo CM 2600d, de Konica Minolta. Los ensayos realizados no fueron normalizados, si no que se controló la radiación de la lámpara 550 W/m<sup>2</sup>, la temperatura ambiente, y diferentes tiempos de exposición. En cada
  - 10 intervalo de tiempo se midió la reflectancia espectral de las muestras para calcular las diferencias de color  $\Delta E_{ab}^*$  en cada instante. Estas diferencias de color se normalizan en función de la concentración de colorante total en la muestra  $\Delta E_{ab}^*(g.colorante)$ , y se plantea el valor de la diferencia de color al finalizar el ensayo a los 44 días, como respuesta a minimizar en ambos diseños de experimentos.
  - 15
- Resultados: En todos los casos se aumenta considerablemente la resistencia del color de los materiales compuestos, como se observa en el ejemplo con el colorante natural rojo (betanina), las diferencias de color durante todo el ensayo de envejecimiento son muy superiores a las de las muestras con los nanopigmentos preparados con el mismo colorante (Figura 9). Entre los nanopigmentos, del
  - 20 experimental L8, se encuentran diferencias que afectan a las diferencias de color en función de la arcilla empleada y la presencia del tensoactivo. La presencia del tensoactivo y el empleo de hidrotalcita, favorecen a minimizar la respuesta tomada como  $\Delta E_{ab}^*(g.colorante)$  (Figura 10). En los resultados del experimental L9, sólo se encuentran diferencias significativas entre los colorantes empleados, de forma que el
    - 25
    - 30 colorante más estabilizado en los nanopigmentos es el β-caroteno, seguido de la betanina, y por último la clorofila (Figura 11).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para sintetizar un nanopigmento híbrido con unas propiedades mecánicas, ópticas y térmicas determinadas que comprende:
  - a) mezclar una nanoarcilla con un dispersante;
  - 5 b) mezclar la dispersión obtenida en a) con una disolución que contiene un colorante.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende una etapa previa a la etapa b) consistente en aumentar la cantidad de colorante adsorbido por la nanoarcilla y aumentar la temperatura de degradación del colorante que comprende la adición de un tensoactivo y un agente de acoplamiento,
- 10 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende una etapa adicional consistente en aumentar la temperatura de degradación de la nanoarcilla que comprende la adición de una nanoarcilla de intercambio aniónico.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende una etapa adicional posterior a la etapa b) consistente en aumentar la transparencia del nanopigmento híbrido que comprende la adición de un mordiente y una nanoracilla de intercambio catiónico.
- 15 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa adicional posterior a la etapa b) consistente en aumentar la resistencia a la flexión del nanopigmento y un aumento del poder de coloración en el nanopigmento, que comprende la
- 20 adición de un tensoactivo y un agente mordiente.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los tensoactivos son seleccionados de entre los tensoactivos iónicos, aniónicos, anfóteros y no iónicos.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente mordiente es seleccionado de entre el ácido tánico, alumbre, urea, alumbre de cromo, sales
- 25 metálicas y sales halógenas.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente de acoplamiento es de tipo silano o siloesquioxano.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el colorante es un colorante orgánico seleccionado de entre los colorantes de tipo azoico, de complejo
- 30 metálico, nitrosado, nitrado, arilmetina, metina, iminoquinona, sulfuroso, antraquinona, indigoide, ftalocianina, y en general naturales o sintéticos.

10. Nanopigmento híbrido obtenido mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

5 11. Uso del nanopigmento híbrido según la reivindicación 12, en productos cerámicos, tintas de impresión, pinturas, fibras sintéticas o naturales, recubrimientos, textiles, papel, materiales poliméricos, biopolímeros, cementos, materiales para la construcción, morteros, envasado de alimentos, y cosméticos.

FIG. 1

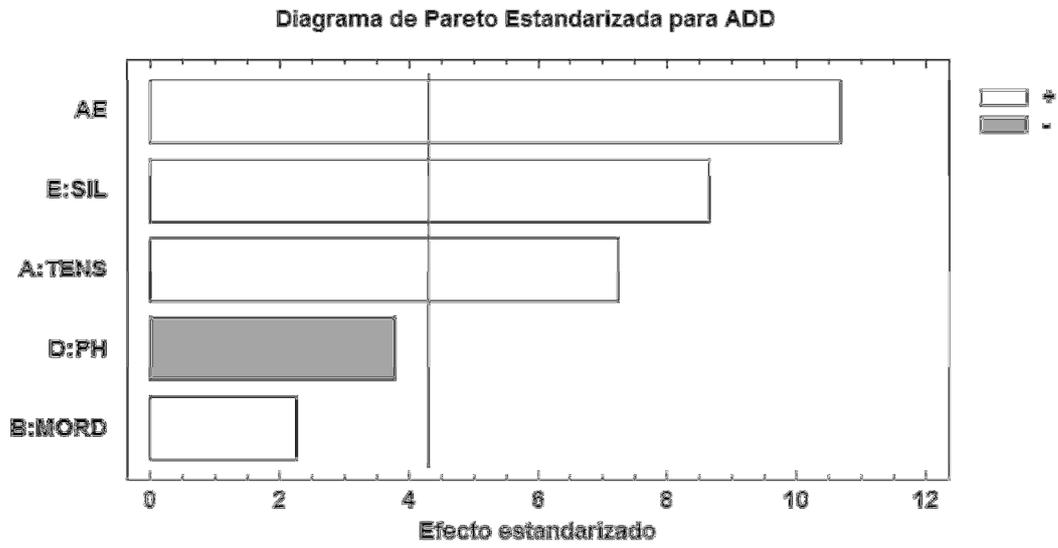


FIG.2

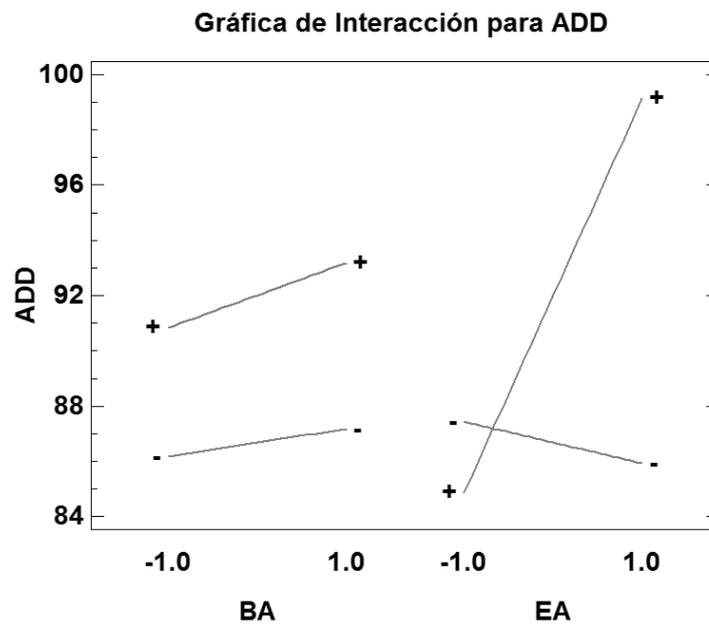


FIG.3

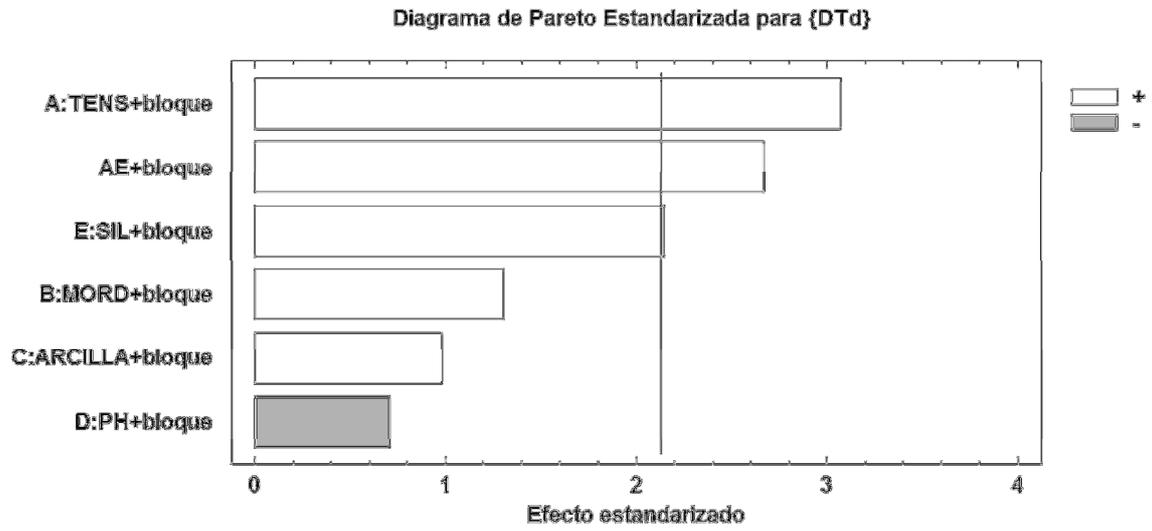


FIG. 4

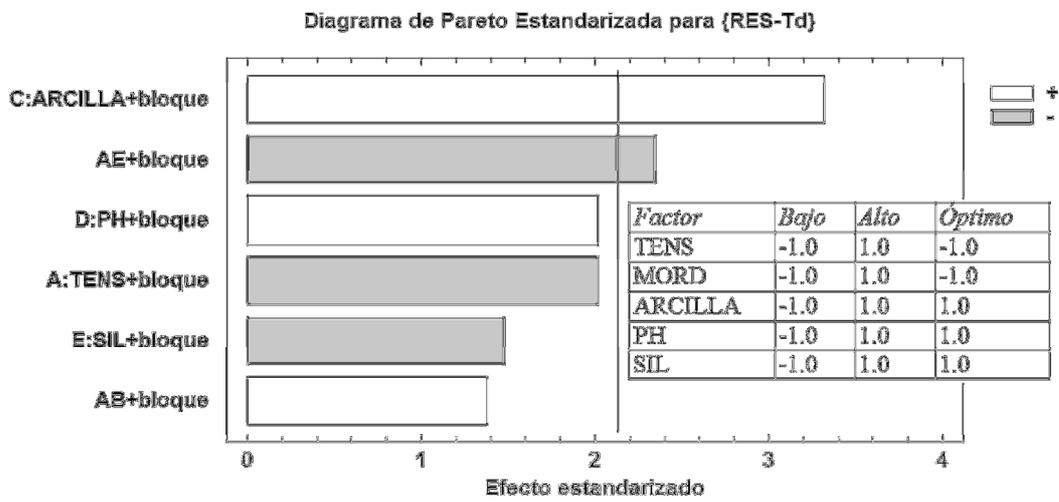


FIG.5

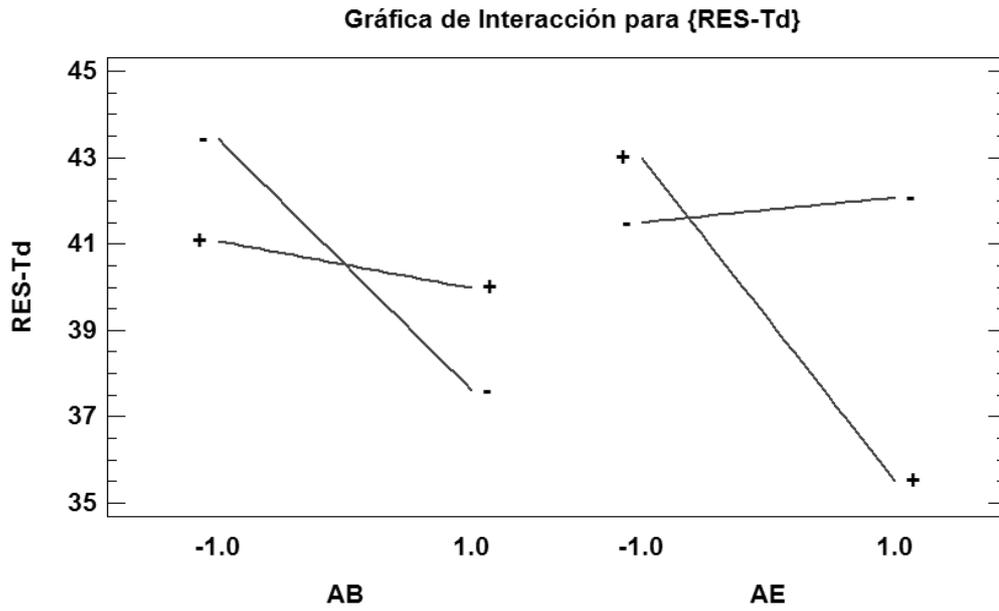


FIG.6

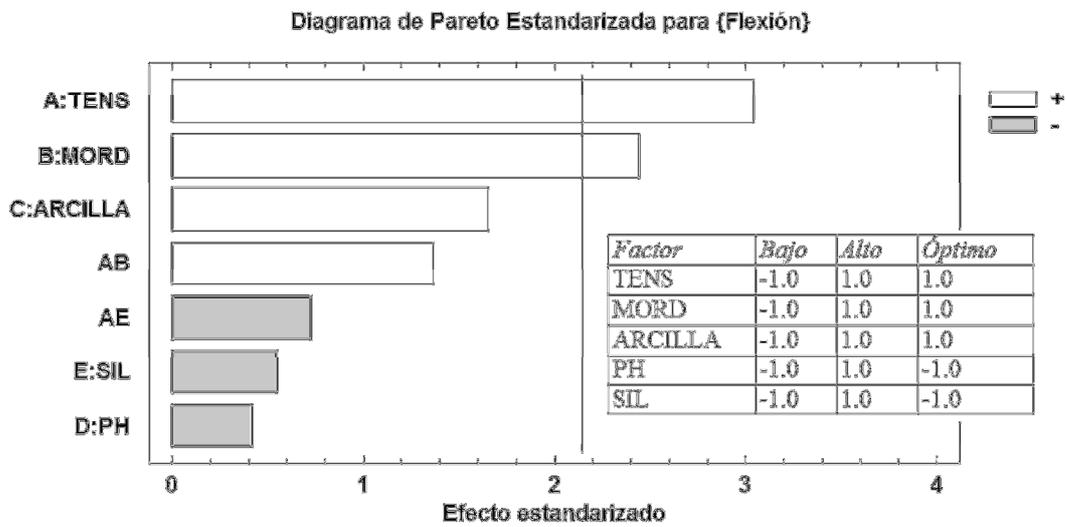


FIG.7

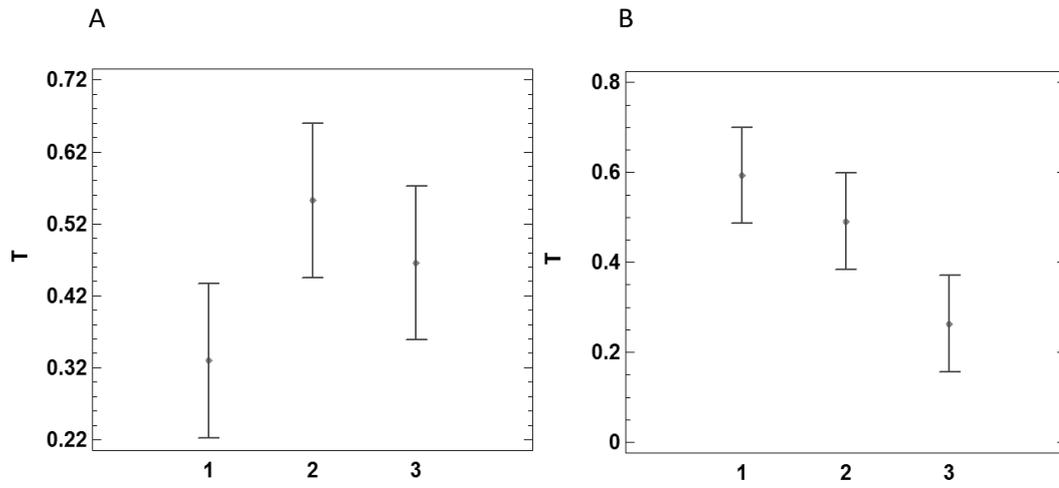


FIG.8

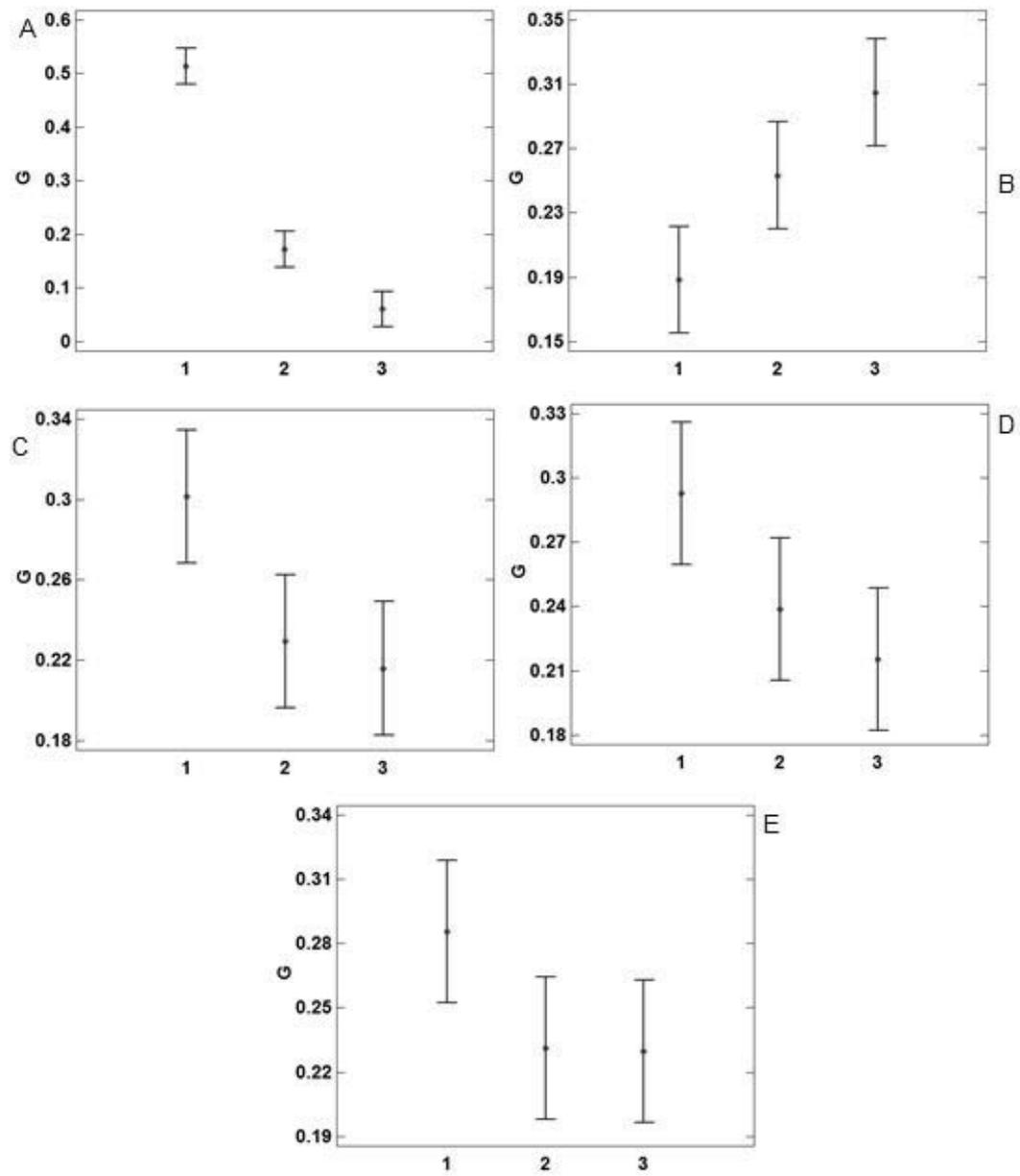


FIG. 9

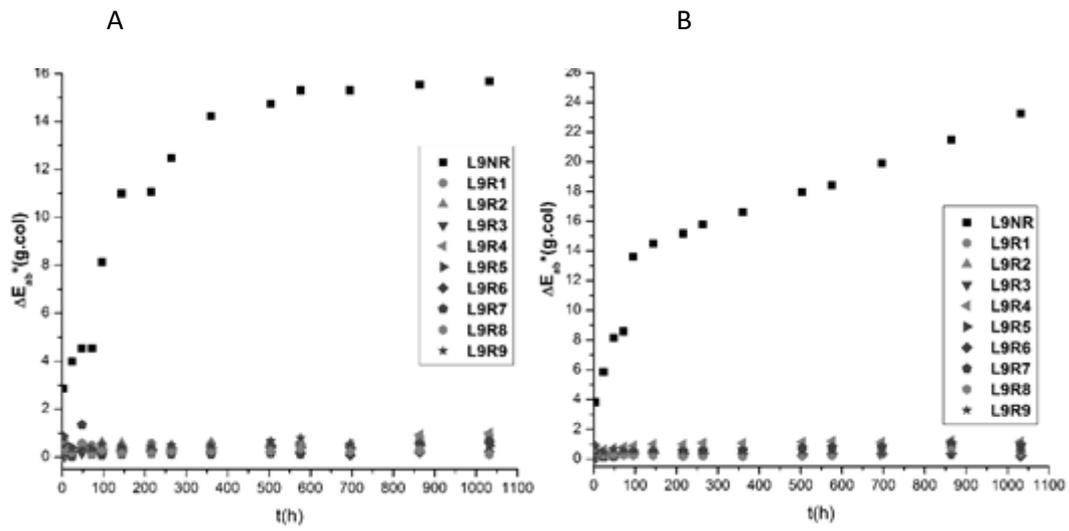
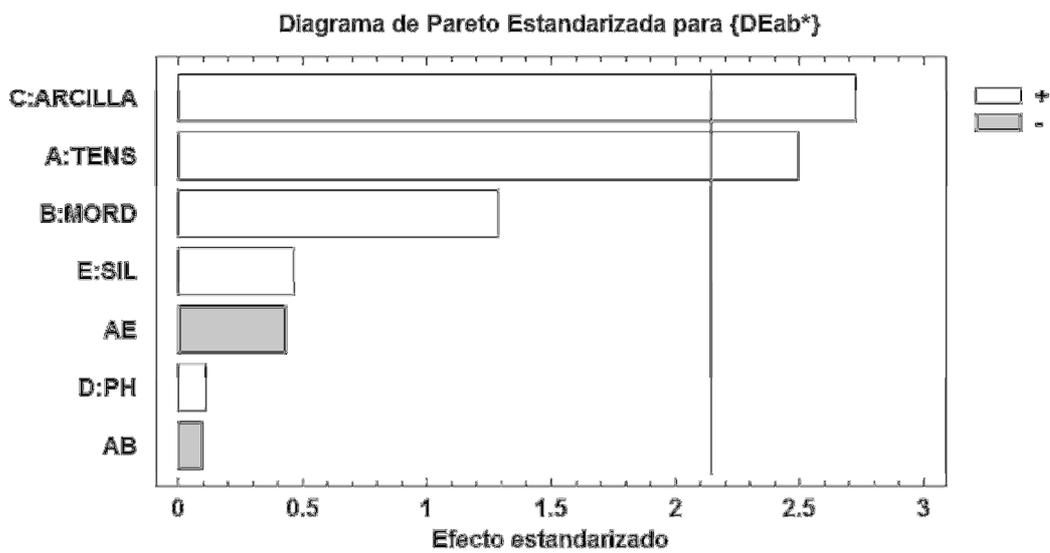


FIG. 10





21 N.º solicitud: 201531534

22 Fecha de presentación de la solicitud: 27.10.2015

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
X	M. I. BELTRAN et al., "Characterization of montmorillonites simultaneously modified with an organic dye and an ammonium salt at different dye/salt ratios. Properties of these modified montmorillonites EVA nanocomposites", Applied Clay Science, 2014, vol. 97-98, páginas 43-52, ver Apartado 2.	1,3,6,9
X	ES 2421303 A1 (UNIVERSIDAD DE ALICANTE) 30.08.2013, página 3, líneas 20-31; página 4, líneas 5-19; reivindicaciones 1-3,5,6.	1,9-11
X	A. HASSANI et al., "Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: A comparative study by using central composite design", Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, vol. 3, páginas 2738-2749, ver Apartado 2.	1,2,6,8,9
X	V. MARCHANTE et al., "Linear low-density polyethylene colored with a nanoclay-based pigment: Morphology and mechanical, thermal and colorimetric properties", Journal of Applied Polymer Science, 2013, vol. 129, páginas 2716-2726, ver página 2717.	1,2,8-11
X	V. MARCHANTE et al., "Ethylene vinyl acetate/nanoclay-based pigment composites: Morphology, rheology and mechanical, thermal and colorimetric properties", Journal of Applied Polymer Science, 2013, vol. 130, páginas 2987-2994, ver página 2988.	1,2,8-11
A	US 6646026 B2 (Q. FAN et al.) 11.11.2003, columna 1, líneas 46-65; columna 3, líneas 45-67; columna 4, líneas 1-6,55-67; columna 6, líneas 28-32,48-50; ejemplos 1,2.	1-11
A	E. BAEZ et al., "Stability study of nanopigments dispersions", Advanced Powder Technology, 2009, vol. 20, páginas 267-272.	1-11

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  
26.04.2016

Examinador  
E. Dávila Muro

Página  
1/5

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C09C3/08** (2006.01)  
**C09C3/04** (2006.01)  
**C09C1/42** (2006.01)  
**C09C1/28** (2006.01)  
**C09D1/02** (2006.01)  
**B82Y30/00** (2011.01)

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

C09C, B82Y, 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, NLP, BD-TXT, CAPLUS, GOOGLE SCHOLAR

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.04.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 3-5,7	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2,6,8-11	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-11	<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	M. I. BELTRAN et al., Appl. Clay Sci., 2014, vol. 97-98, pp 43-52	2014
D02	ES 2421303 A1 (UNIVERSIDAD DE ALICANTE)	30.08.2013
D03	A. HASSANI et al., J. Environm. Chem. Eng., 2015, vol.3, pp 2738-2749	2015
D04	V. MARCHANTE et al., J. Appl. Polym. Sci., 2013, vol. 129, pp 2716-2726	2013
D05	V. MARCHANTE et al., J. Appl. Polym. Sci., 2013, vol. 130, pp 2987-2994	2013

**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 se refiere a un procedimiento para sintetizar un nanopigmento híbrido que comprende mezclar una nanoarcilla con un dispersante y la dispersión obtenida mezclarla con una disolución que contiene un colorante (reivindicaciones 1-9). La invención también se refiere al nanopigmento híbrido obtenido por el procedimiento (reivindicación 10) y los usos de dicho nanopigmento híbrido (reivindicación 11).

El documento D01 divulga la obtención de unos nanopigmentos que tienen aplicación como colorantes y aditivos de refuerzo para polímeros. Se obtienen mediante modificación de una nanoarcilla, montmorillonita sódica ( $\text{Na}^+\text{-Mt}$ ), con un colorante orgánico, azul de metileno (MB), y en presencia de un tensoactivo catiónico, etilhexadecil dimetil amonio (EHDDMA). El procedimiento de obtención de los nanopigmentos comprende la dispersión de la nanoarcilla  $\text{Na}^+\text{-Mt}$  en agua desionizada con agitación seguido de la incorporación de una solución que contiene el colorante MB y el tensoactivo EHDDMA; una vez obtenidos se incorporan en una matriz de copolímero EVA (ver página 44, Apartados 2.2 y 2.3).

El documento D02 divulga un método para la síntesis de un pigmento híbrido nanoestructurado el cual comprende la dispersión de un material inorgánico de tipo filossilicato en agua y adición posterior, con agitación, de un colorante orgánico solubilizado también en agua (ver página 3, líneas 25-31 y reivindicación 1). El material inorgánico puede ser una arcilla sintética de tipo hectorita (ver página 7, líneas 28-30) y el colorante orgánico puede ser de tipo azoico, un complejo metálico, nitrosado, nitrado, sulfuroso, arilmetina, imino quinona, antraquinona, indigoide, ftalocianina, etc. (ver página 4, líneas 9-12 y reivindicación 2). En D02 se divulga también el pigmento obtenido y su utilización en productos como tintas de impresión, pinturas y recubrimientos, textiles, papel, fibras sintéticas o naturales, materiales poliméricos y cerámicos, morteros y cosméticos (ver reivindicaciones 5,6).

El documento D03 divulga un procedimiento de adsorción de dos colorantes catiónicos disueltos en agua en el que se utiliza una nanoarcilla montmorillonita modificada con un 15-35% de un tensoactivo catiónico, octadecilamina, y un 0,5-5% de un agente de acoplamiento de tipo silano, aminopropil trietoxisilano (ver páginas 2738-2739).

El documento D04 se refiere a la preparación de un nanopigmento para coloración de polietileno de baja densidad. Dicho pigmento está constituido por una nanoarcilla de intercambio catiónico, montmorillonita sódica ( $\text{Na}^+\text{-Mt}$ ), que se dispersa en agua desionizada con agitación y se le adiciona una solución de un colorante orgánico, azul de metileno (MB) y azul ultramarino (BU). Para mejorar la dispersión de la nanoarcilla se adiciona también como agente compatibilizante un organosilano, vinil trietoxisilano (ver página 2717).

El documento D05 divulga la preparación de un nanopigmento híbrido para la coloración de copolímero etileno vinil acetato a partir de una nanoarcilla de intercambio catiónico, montmorillonita sódica ( $\text{Na}^+\text{-Mt}$ ) dispersa en agua desionizada con agitación y modificada por la adición de una solución de un colorante orgánico, azul de metileno (MB), en presencia de un tensoactivo catiónico, bromuro de etilhexadecil dimetil amonio (ver página 2988).

En consecuencia, se considera que el objeto de la invención definido en las reivindicaciones 1,2,6,8-11 no presenta novedad ni actividad inventiva a la vista de lo divulgado en los documentos D01-D05, por lo que no cumple los requisitos recogidos en los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.

Aunque no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica anterior un procedimiento para sintetizar un nanopigmento híbrido en el cual se mezcla una dispersión de una nanoarcilla con una disolución que contiene un colorante orgánico y con una etapa adicional de incorporación de una nanoarcilla de intercambio aniónico o un mordiente como se recoge en las reivindicaciones dependientes 3-5,7, se considera que sería una mera variación de las condiciones experimentales en la síntesis de nanopigmentos híbridos basados en nanoarcillas modificadas con un colorante, y sobre todo teniendo en cuenta que los nanopigmentos divulgados en los documentos D01-D05 permiten la coloración de polímeros con elevadas prestaciones, como estabilidad térmica, resistencia a la flexión y poder de coloración.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 3-5,7 tiene novedad pero no actividad inventiva, a menos que el hecho de utilizar específicamente una nanoarcilla de intercambio aniónico o un mordiente con esas características técnicas tenga un efecto inesperado o sorprendente en la preparación de los nanopigmentos o suponga una ventaja técnica en cuanto a los valores de coloración o estabilidad que proporcionan.

Consecuentemente, la invención recogida en las reivindicaciones 3-5,7 se considera que carece de actividad inventiva según el art. 8.1 LP/1986.