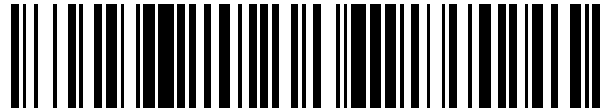


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 728**

21 Número de solicitud: 201530979

51 Int. Cl.:

C01B 32/00 (2007.01)
C01B 32/05 (2007.01)
C01B 32/30 (2007.01)
C01B 32/318 (2007.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

08.07.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.09.2017

68 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

18.09.2017

Fecha de concesión:

03.07.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.07.2018

73 Titular/es:

**NANOQUIMIA S.L. (100.0%)
ASTRONOMA CECILIA PAYNÉ M4.7 PCT
RABANALES 21
14014 CORDOBA (Córdoba) ES**

72 Inventor/es:

**RASINES COLONGE, Gloria y
MACÍAS GÁLLEGO, Carlos**

54 Título: **COMPOSITES MONOLÍTICOS NANOPOROSOS, USO DEL MATERIAL Y SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN**

ES 2 631 728 B1

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

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 631 728**

21 Número de solicitud: 201530979

57 Resumen:

Material composite elaborado en una solución de gel orgánico polimérico que incluye al menos un derivado de resorcinol, al menos un aldehído (formaldehído, acetaldehído o furfuraldehído) y al menos un catalizador básico o ácido. El material composite se obtiene por la adición de una fuente de sílice. El método de síntesis se basa en la técnica sol-gel e incluye la impregnación, prensado, extrusionado, gelificación, secado, pirolisis y activación. La importancia del composite radica en la incorporación de sílice de bajo coste y la importancia de permitir obtener un conformado con distintas formas geométricas gracias al procedimiento de prensado y extrusionado del gel previo a su etapa de gelificación en moldes. La utilidad del material se debe a la obtención de compuestos de matriz porosa controlada con alto grado de mesoporidad y macroporosidad, dirigida y variable que permite obtener un material óptimo para uso como electrodos porosos en electroadsorción, desionización capacitiva, catálisis y micro-nanofiltración. Procedimientos adicionales con aporte de elementos conductores en el composite son descritos a continuación para mejorar la capacidad electroquímica del material.

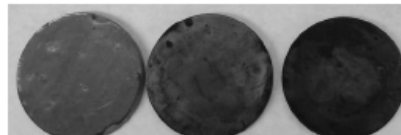


FIGURA 3

DESCRIPCIÓN

Composites monolíticos nanoporosos, uso del material y su procedimiento de obtención.

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se encuentra dentro del sector de la nanotecnología y más concretamente de nanomateriales porosos para aplicaciones catalíticas y electroquímicas.

10 **Estado de la técnica**

Los geles de carbón son materiales útiles por su alta conductividad eléctrica, alta superficie específica, baja densidad y sobre todo por su estructura porosa, jerárquica tridimensional y ajustable que puede ser controlada durante el proceso.

Estos materiales han sido objeto de sucesivos trabajos científicos sobre su empleo en procesos de adsorción, aislamiento térmico, filtración, supercondensadores, desionización capacitiva y catálisis con lo que su incesante búsqueda de optimización y proponer nuevos métodos de síntesis sigue estando de actualidad, valga como ejemplos los métodos de producción de soluciones precursoras sol-gel para obtención de materiales de carbón nanoestructurado WO 2011/156599 A2, la metodología de obtención de aerogeles de carbón como electrodos integrados reforzando el material con otros componentes conductores para aplicaciones capacitivas, como la descrita en WO 01/90444 A1 o el desarrollo como agentes electrocatalíticos para la transformación de CO₂ mediante el dopado con metales definido en ES 2 369 269 A1.

Uno de los principales inconvenientes de los geles de carbono nanoestructurados es su encogimiento en las etapas de secado y de pirólisis, lo que provoca cierto grado de incertidumbre en cuanto a la textura porosa y dimensiones finales del material final. Esto ha motivado el desarrollo de nuevos materiales nanocomposites que incluyen en su composición algún aditivo funcional, que impide el encogimiento del material y de la estructura porosa del hidrogel original y que incluso pueden aportar cierta estructura porosa adicional conveniente en ciertas aplicaciones. Por ejemplo, se han conseguido composites sol-gel nanoestructurados porosos con el empleo de elementos de carga, como polvo de grafito o fibras y poróforos como PTFE o PEG, que se evaporan durante el proceso de carbonización consolidando unos canales internos que aportan macroporosidad que beneficia la permeabilidad a los fluidos o el transporte de gases para la aplicación en electrodos y filtros porosos como se describe en MX PA03002155.

Generalmente los composites carbonosos diseñados con base silíceo aportan una estructura porosa con unos poros de diámetro inferior a 700 Å. El esqueleto silíceo es aportado por reactivos comerciales de tetraetiloxisilano (TEOS) que forma una resina líquida con el inconveniente de gelificar en medio alcohólico para poder solubilizar el TEOS y donde la forma o conformado final del material monolítico rígido previo a la carbonización depende exclusivamente del tamaño o forma del molde de gel como se describe en AR 017715 A1.

En CN101376097 A, se describe la síntesis de un aerogel de carbono para uso en desulfuración de gases, que emplea como molde textural un nanosol de sílice que está en estado líquido y se mezcla con los precursores carbonosos, fenol, formaldehído y melamina, en estado líquido, para obtener un hidrogel que se convierte en aerogel de carbono mediante los pasos de secado y carbonización y del que finalmente se elimina el esqueleto silíceo por inmersión en fluoruro de hidrógeno (HF) y lavado posterior con agua. Mediante las técnicas anteriores se puede soslayar en parte o completamente el problema del encogimiento incontrolado del material, pero presentan el inconveniente de que el precursor original no se puede moldear en crudo para obtener materiales finales con diferentes conformaciones geométricas adecuadas a una aplicación o proceso concretos ya que se parte de una solución en estado líquido.

En el ámbito de la aplicación industrial de composites nanoporosos existe la necesidad de preparar materiales porosos nanoestructurados sin limitación en el conformado del producto con el empleo de ingredientes dentro de la química verde, con elevada plasticidad y facilidad de modelación y extrusión en las etapas iniciales de síntesis y que sean dimensionalmente estables durante todo el proceso de producción hasta la obtención del carbonizado final. En la actualidad no se han empleado ingredientes silíceos naturales de bajo coste como son las tierras diatomeas en la elaboración de composites de aerogel o xerogel. Además sería fundamental la posibilidad de incorporar dichas diatomeas como materias primas reutilizables y provenientes de residuos de otros procesos industriales como por ejemplo la filtración, lo cual tiene ventajas fundamentales en la fabricación de productos nanotecnológicos de bajo coste dentro de la química verde y el desarrollo sostenible.

Según todos estos aspectos, se requiere la metodología de obtención y fabricación de nuevos materiales composites nanoestructurados porosos, que cubran las expectativas mencionadas con anterioridad y que puedan ser de aplicación en procesos industriales de adsorción, aislamiento térmico, filtración, supercondensadores, desionización capacitiva y catálisis fundamentalmente.

Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a la metodología de obtención y al material obtenido, de una variedad de composites nanoporosos poliméricos o carbonosos compuestos por una matriz de aerogele o xerogele micro y mesoporoso con alta capacidad de electroadsorción y de almacenamiento de energía. El composite está constituido además por un cuerpo parcialmente silíceo que aporta macroporosidad y que puede ser retirado total o parcialmente facilitando una cinética muy favorable al composite para la transferencia de masa.

El componente silíceo puede obtenerse de residuos de procesos industriales y aporta el esqueleto rígido necesario para evitar cualquier encogimiento del monolito durante las etapas de secado y de pirólisis tal y como ocurre con todos los geles poliméricos en mayor o menor medida en función de la textura porosa original del gel.

Las ventajas del empleo de tierras diatomeas son:

1. Utilización de un residuo de proceso industrial.
2. Material de muy bajo coste incluso en el caso de diatomeas nuevas.
3. Aumento de meso y macroporosidad respecto a los composites conocidos sol-gel necesarias para una cinética rápida en los procesos de adsorción.
4. Impedir el encogimiento macroscópico y microscópico del material durante los procesos de secado y pirólisis, preservando la forma y la textura porosa hasta el final de la síntesis.
5. Dotar a la solución sol-gel de la viabilidad de preparación en un conformado con elevada área geométrica y apto para la extrusión en multitud de formas como son por ejemplo, monolitos conformados con canales o pilares, honeycomb, pellets, microsferas, partículas irregulares y películas previamente a la etapa de gelificación y curado. Los monolitos obtenidos pueden molturarse además para obtener el material en polvo con diferentes granulometrías.

Esta invención puede ser usada en gran variedad de aplicaciones como las que se indican pero no limitadas a electroadsorción, nanofiltración, catálisis, deionización capacitiva ,

supercondensadores y otras aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía donde la textura porosa y la química superficial son fundamentales.

La adición de cargas silíceas puede presentar un inconveniente en aplicaciones electroquímicas como la deionización capacitiva o los supercondensadores, ya que compromete la conductividad eléctrica del material debido a que la propia carga es no conductora y además disminuye la densidad de caminos de transporte electrónico. Este inconveniente se puede paliar mediante la adición de una carga funcional de conductividad como se describe más abajo.

La presente invención incluye como componentes:

10 **Una solución sol-gel que contiene al menos:**

-una precursor fenólico como fenol, resorcinol (benceno-1,3-diol), catecol y/o al menos un monómero orgánico que contiene nitrógeno (anilina, melamina, 3-hidroxianilina, hidroxilamina, 3-hidroxipiridina, hexametilentetramina, trietilamina, acrilonitrilo o derivados).

15 - un agente de entrecruzamiento como formaldehído o del grupo siguiente:

acetaldehído o furfuraldehído, paraformaldehído, tioxano, propionaldehído, butiraldehído, metiletilcetona, cinamaldehído, acetona, crotonaldehído, benzaldehído o sus mezclas.

20 - un agente regulador de pH básico: carbonato alcalino, hidróxido alcalino o un

agente ácido (acético, trifluoroacético, clorhídrico, nítrico, fosfórico, bórico, benzoico o sus mezclas)

- Una fuente de sílice como tierras diatomeas (naturales, calcinadas o calcinadas a flujo), o perlitas o sepiolitas, o zeolitas o mezcla de ellas.

Y al que además se le puede añadir:

25 -Un aditivo funcional de conductividad eléctrica como carbón grafitizado, grafito, grafeno, nanotubos de carbono de pared múltiple o simple, papel carbón, cintas de carbono, malla de carbón, tela de carbón o negro de carbono o cualquier mezcla de los anteriores.

30 -Una solución de compuestos de elementos de los grupos IIIB a IIIA comprendidos en los periodos 4 a 6, preferiblemente con compuestos de níquel, titanio, plata, oro, platino, paladio, aluminio, cobre, cobalto, hierro, manganeso o sus mezclas además de fluor, bromo y azufre.

En el procedimiento de preparación, las soluciones sol-gel anteriores con el regulador de pH que están en estado líquido, se mezclan con el ingrediente silíceo que puede ir mezclado a su vez con el aditivo de conductividad, ambos en estado sólido. Las mezclas anteriormente
35 descritas una vez preparadas, tienen una textura plástica por lo que se pueden, introducir en moldes de diferentes formas o ser sometidas a un proceso de extrusión o prensado para

obtener diferentes conformados monolíticos adecuados a una aplicación concreta, como pueden ser monolitos conformados con canales o pilares, honeycombs, pellets, microsferas, partículas irregulares y películas, previamente a la etapa de gelificación.

Después de las etapas de mezcla y conformado, se lleva a cabo una etapa de gelificación en contenedores herméticos para evitar la evaporación y en presencia de calor, ya que este proceso consiste en reacciones endotérmicas de policondensación de uno o más bencenos hidroxilados, uno o más aldehídos de los anteriormente citados y/o un monómero orgánico nitrogenado en presencia de un agente regulador de pH, indicados todos ellos anteriormente. En el caso de obtención del composite con resorcinol-formaldehído la relación molar aproximada pero no la única es 1 a 2 en ratio molar y la temperatura de gelificación puede estar entre 35 y 100 °C durante un tiempo entre 12 y 96 horas. El calor se puede suministrar bien mediante cualquier dispositivo de transferencia térmica, como hornos, estufas o baños termostáticos, que permita controlar la temperatura dentro del rango especificado o bien mediante un sistema de microondas con control de temperatura, que igualmente permita mantener la mezcla precursora dentro del rango especificado de temperaturas y tiempos (entre 25 – 100 °C durante un tiempo de 1 a 96h). Los materiales que provienen de esta invención se clasifican en xerogeles composite nanoporosos si son secados en atmósfera de aire tal y como salen del curado o aerogeles composite nanoporosos en el caso de emplear un secado supercrítico con CO₂. En el caso de secado supercrítico, el hidrogel correspondiente se intercambia primero con un solvente orgánico como por ejemplo acetona durante al menos 12 horas y, posteriormente, se introduce en un reactor que se mantiene a una temperatura entre -10 y -3 °C y en el que se introduce CO₂ líquido, que se intercambia con el solvente del gel hasta que la mayoría de la fase líquida en el gel es CO₂ líquido. En este punto, el reactor se lleva a una temperatura y presión por encima del punto crítico del CO₂ ($P_c=7.4$ MPa y $T_c=31$ °C) donde el CO₂ se puede evacuar del reactor y de la estructura del material sin formar fases líquidas evitando el colapso de la estructura. Otro procedimiento de secado que preserva la estructura porosa es el secado por congelación.

La obtención del composite carbonoso se realiza mediante pirólisis del xerogel, aerogel o criogel con una rampa de calentamiento de 1 a 50 °C/min, preferiblemente entre 2 y 10 °C/min entre temperaturas de 500 – 2000 °C, preferiblemente entre 700 – 1000 °C con gas inerte como por ejemplo, pero no exclusivamente, Nitrógeno, Helio o Argón. El tiempo de pirólisis oscila en función de la composición del gel composite pero son especialmente recomendados tiempos entre 1 y 10 horas. Con el fin de obtener un mayor volumen de poros, el material composite nanoporoso es posteriormente activado mediante activación física con CO₂ a temperaturas entre 600°C – 1000°C, mezcla aire-oxígeno, o

vapor de agua entre otros o mediante activación química con agentes básicos como hidróxidos alcalinos o ácidos como nítrico, fosfórico y otros. Mediante el proceso de activación se consigue modificar la funcionalidad superficial y mejorar la afinidad con el electrolito para el empleo del material en procesos de electroadsorción.

5 La presente invención ofrece la posibilidad del dopado con metales u otros aditivos en diversas etapas del proceso, bien en la solución de gel inicial, o en el proceso de secado o en la etapa final de pirólisis/activación por impregnación de una solución de compuestos de elementos de los grupos IIIB a IIIA comprendidos en los periodos 4 a 6, preferiblemente con compuestos de níquel, titanio, plata, oro, platino, paladio, aluminio, cobre, cobalto, hierro,
10 manganeso o sus mezclas además de fluor, bromo y azufre.

En función del uso o empleo requerido para el nanocomposite, esta invención ofrece la posibilidad de retirar el contenido silíceo del composite mediante el tratamiento con una solución de ácido fluorhídrico dejando exclusivamente el aerogel de carbón activado con fácil acceso a los sitios activos incluso para moléculas de gran tamaño.

15 En función de la preparación de los distintos composites tratados al ácido se obtienen los siguientes valores de porosidad y superficie específica:

- Área superficial de hasta 870 m²/g (medida por isothermas de adsorción de N₂ aplicando el método BET).
- Volumen total de poros de hasta 2,1 cm³/g medido por método t-plot Y BJH.
- 20 • Volumen total de poros de hasta 5 cm³/g medidos por porosimetría de mercurio.
- Volumen de microporos (< 2 nm) de hasta 0,26 cc/g aplicando el método de Dubinin-Raduskevich.
- Volumen de mesoporos (2 – 50 nm) de hasta 1,8 cc/g, método de basado en la teoría de funcionales de densidad (DFT).

25

Breve descripción de las figuras

Figura 1. Imagen de nanocomposite honeycomb tubular del ejemplo 1 sin tratamiento ácido y no metálico. Vista longitudinal (izquierda). Vista frontal (derecha).

30

Figura 2. Comparativa de distribución del tamaño de poro (PSD) obtenidos por porosimetría en N₂ y Hg del nanocomposite de hierro tratado al ácido descrito en el ejemplo 1.

Figura 3. Imagen de la secuencia del proceso de obtención del nanocomposite nitrogenado de Manganeso obtenido por tratamiento ácido descrito en el ejemplo 2.

35

Ejemplos de realización de la invención

5 Ejemplo 1.- Composite nanoporoso metálico 66ND4087Fe94 obtenido por tratamiento ácido.

En este ejemplo, las cantidades empleadas para la obtención fueron:

61,59 g de resorcinol se mezclaron con 88,41 g de formaldehído al 38%, 106,82 ml de agua y 5,92 ml de solución de carbonato sódico a 50 g/l. La mezcla fue agitada durante un tiempo inferior a 1 hora. A continuación fueron adicionados 109,03 gr de tierra diatomea en polvo hasta obtener una textura de mezcla apta para su extrusión en las diferentes formas geométricas. La mezcla se depositó en moldes circulares (figura 3). Los geles composite fueron calentados en estufa 1 día a 40 °C y 5 días a 70 °C. Seguidamente fueron sometidos a intercambio de solvente con acetona durante 12 horas y sometidos a un proceso de secado supercrítico con CO₂ durante 2 días.

Las composites monolíticas fueron pirolizadas a 2 °C/min hasta 800 °C y mantenidos una hora en dicha temperatura. Posteriormente fueron activados con CO₂ a 800 °C durante 3 horas. Los materiales obtenidos no sufrieron encogimiento. El rendimiento del material obtenido fue del 71,5% respecto al aerogel secado.

A continuación fueron tratados con ácido fluorhídrico para retirar el esqueleto silíceo en una proporción 1 g carbón/ 8 ml de HF al 48% durante 24 horas. El composite nanoporoso de baja densidad fue lavado sucesivamente en agua desionizada hasta alcanzar un pH no inferior a 5. Finalmente el material fue secado en estufa durante 24h a 80 °C. El composite tuvo una pérdida en peso del 64% durante el tratamiento ácido.

Posteriormente se realizó un dopado con hierro para lo cual las piezas del material se sumergieron en una solución etanólica de Fe(NO₃)₃.9H₂O calculada para obtener un porcentaje en peso del 10% hierro respecto al carbón composite. El material fue sumergido en dicha disolución durante 24 horas, secado a 80°C durante 24 horas y finalmente activado a 750°C durante 1 hora con CO₂ (figura 2).

Los valores de porosidad obtenidos por isothermas en N2 fueron:

S BET (m2/g)	Area poros (m2/g)	Area microporos (m2/g)	VT poros (cc/g)	Vol microporos (cc/g)	Diámetro mesoporos (nm)	Vol mesoporos (2-50 nm)	Vol poros >50nm	Densidad He (cc/g)
856,93	544,88	429,45	2,00	0,181	30	1,72	0,054	2,378

Los valores de porosimetría obtenidos por Hg:

Porosidad %	VT poros (cc/g)	Diámetro medio de mesoporos (nm)	Diámetro medio de macroporos (nm)
85,6	5,00	23	300

La capacidad específica del

nanocomposite micronizado en celda Swagelok de tres electrodos por voltametría cíclica a 0,5 mV/s en electrolito 0,1M NaCl empleando como electrodo de referencia Ag/AgCl y contraelectrodo de platino fue de 84,73 F/g.

Ejemplo 2 .- Nanocomposite nitrogenado metálico 61ND33.58FMn68 obtenido por tratamiento ácido.

Las cantidades empleadas para este tipo de monolito composite y el procedimiento fue el siguiente:
 25,7634 g de resorcinol se mezclaron con 64,7223 g de formaldehído al 38%, 74,36 ml de agua y 14,7576 gr de melamina adicionando 5,5 ml de solución de carbonato sódico a 50 g/l. La mezcla fue agitada a temperatura de 65°C hasta obtener una solución trasparente. Una vez obtenida fue enfriada a temperatura inferior a 40°C, momento en el cual se mezcló con 78,22 gr de tierra diatomea en polvo y **1,23 gr de negro de carbono en polvo hasta obtener una textura de** mezcla que se introdujo en moldes circulares. Los geles composite fueron calentados 1 día a 40°C y 5 días a 70°C. Seguidamente fueron sometidos a intercambio de solvente con acetona durante 12 horas y secados de forma supercrítica con CO₂ durante 2 días.
 Las composites monolíticos fueron pirolizados a 2 °C/min hasta 480 °C bajo atmósfera de nitrógeno y mantenidos una hora en dicha temperatura. Posteriormente fueron tratados con ácido fluorhídrico para retirar el esqueleto silíceo en una proporción 1 g carbón/ 8 ml de HF al 48% durante 24 horas. El composite fue lavado sucesivamente en agua desionizada hasta alcanzar un pH superior a 5. El material fue secado en estufa durante 24h a 80°C. El composite tuvo una pérdida en peso del 67% durante el tratamiento ácido.
 A continuación las piezas fueron dopadas sumergiéndolas en una solución etanólica de Mn(NO₃)₂·4H₂O calculada para obtener un porcentaje en peso del 10% Mn respecto al carbón composite. Trascorridas 24 horas las piezas fueron llevadas a sequedad a 80°C y finalmente prirolizadas 1 hora en nitrógeno a 750°C y activadas a continuación a 750°C durante 2 horas con CO₂.
 Los valores de micro y mesoporosidad porosidad obtenidos por isotermas en N₂ fueron:

S BET (m ² /g)	Area poros (m ² /g)	Area microporos (m ² /g)	VT poros (cc/g)	Vol microporos (cc/g)	Vol mesoporos (2-50 nm)	Vol poros >50nm	Densidad He (cc/g)
802,04	577,93	490,13	1,407	0,199	0,885	0,264	1,97

La capacidad específica del nanocomposite micronizado en celda Swagelok de tres electrodos por voltametría cíclica a 0,5 mV/s en electrolito 0,1M NaCl empleando como electrodo de referencia Ag/AgCl y contraelectrodo de platino fue de 110 F/g.

REIVINDICACIONES

1. Composite monolítico nanoporoso comprendido al menos por :

5 1.1. Un compuesto de sílice de origen tierra diatomea natural, calcinada o calcinada a flujo, perlita, sepiolita o zeolita.

1.2. Una resina de alto contenido carbonoso obtenida por procedimiento sol-gel de entre los siguientes tipos:

10 1.2.a. Solución de resina fenólica donde al menos un compuesto es resorcinol (benceno-1,3-diol), catecol (benceno-1,2-diol) y un agente de entrecruzamiento es al menos formaldehído, acetaldehído, furfuraldehído, paraformaldehído, tioxano, propionaldehído, butiraldehído, metiletilcetona, cinamaldehído, acetona, crotanaldehído, benzaldehído o sus mezclas. Ejemplo de resina fenólica: resorcinol-
15 formaldehído.

1.2.b. Solución de resina nitrogenada donde al menos un compuesto es un monómero orgánico que contiene nitrógeno como anilina, melamina, 3-hidroxianilina, hidroxilamina, 3-hidroxipiridina, acrilonitrilo, hexametilentetramina, trietilamina o sus mezclas y un agente de entrecruzamiento es al menos formaldehído, acetaldehído,
20 furfuraldehído, paraformaldehído, tioxano, propionaldehído, butiraldehído, metiletilcetona, cinamaldehído, acetona, crotanaldehído, benzaldehído o sus mezclas. Ejemplo de resina nitrogenada: melamina-formaldehído.

1.2.c. Solución de resina fenólica-nitrogenada. Corresponden a este tipo de resinas las mezclas de los ingredientes de solución 1.2.a y 1.2.b. Ejemplo de resina:
25 resorcinol-melamina-formaldehído.

2. Composite monolítico nanoporoso de la reivindicación 1 caracterizado porque lleva en su composición al menos uno de los siguientes grupos de componentes:

30 2.1. Un material carbonoso conductor de entre los siguientes: carbón grafitizado, grafito, grafeno, nanotubos de carbono de pared múltiple o simple, papel carbón, cintas de carbono, malla de carbón, tela de carbón o negro de carbono o sus mezclas.

2.2. Elementos de los grupos IIIB a IIIA comprendidos en los periodos 4 a 6, preferiblemente níquel, titanio, plata, oro, platino, paladio, aluminio, cobre, cobalto, hierro, manganeso o sus mezclas además de fluor, bromo y azufre.

5

3. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso de la reivindicación 1 caracterizado porque comprende la mezcla de la solución de las resinas anteriormente descritas, 1.2.a, 1.2.b, o 1.2.c con el ingrediente silíceo descrito en 1.1.

10

4. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según la reivindicación 3 caracterizado porque además comprende una etapa de mezcla de la solución de las resinas anteriormente descritas 1.2.a, 1.2.b, o 1.2.c con el ingrediente silíceo descrito en 1.1 y con uno o varios ingredientes de la reivindicación 2.

15

5. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según las reivindicaciones 3 y 4 caracterizado porque además comprende una etapa de extrusionado, prensado o moldeado previo al proceso de gelificación de al menos una de las mezclas indicadas en 3 y 4.

20

6. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según la reivindicación 5 caracterizado porque además comprende una etapa de gelificación y curado en estufa de al menos una de las mezclas indicadas en 3 y 4 y/o de al menos una de las mezclas conformadas de 5 a temperaturas entre 35 °C y 100 °C durante un tiempo de 12 a 96 horas.

25

7. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según la reivindicación 5 caracterizado porque además comprende una etapa de gelificación y curado de al menos una de las mezclas indicadas en 3 y 4 y/o de al menos una de las mezclas conformadas de 5 mediante microondas a presión atmosférica con programación de temperaturas entre 25 – 100 °C durante un tiempo de 1 a 96h.

30

8. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según las reivindicaciones 6 y 7 caracterizado porque además comprende una etapa de secado supercrítico de al menos uno de los geles obtenidos en 6 o 7 donde el composite nanoporoso resultante es un aerogel.

35

9. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según las reivindicaciones 6 y 7 caracterizado porque además comprende una etapa de secado subcrítico de al menos uno de los geles obtenidos en 6 o 7 donde el composite nanoporoso resultante es un xerogel.
- 5 10. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según las reivindicaciones 6 y 7 caracterizado porque además comprende una etapa de secado por congelación de al menos uno de los geles obtenidos en 6 o 7 donde el composite nanoporoso resultante es un criogel.
- 10 11. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según las reivindicaciones 8, 9 y 10 caracterizado porque además comprende una etapa de pirólisis en atmósfera inerte de cualquiera de los composites obtenidos en 8, 9 y 10 con una rampa de calentamiento de 1 a 50 °C/min, preferiblemente entre 2 y 10 °C/min entre temperaturas de 500 –2000 °C , preferiblemente entre 700 – 1000 °C empleando nitrógeno, helio o argón preferiblemente. El
15 tiempo de pirolisis oscila en función de la composición del gel composite pero son especialmente recomendados tiempos entre 1 y 10 horas.
12. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según la reivindicación 11 caracterizado porque además comprende una etapa de activación física de cualquiera de los
20 nanocomposites de carbono obtenidos en 11, a temperaturas 600 –1000 °C empleando CO₂, vapor de agua, aire u oxígeno diluido.
13. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según la reivindicación 11 caracterizado porque además comprende una etapa de activación química de cualquiera de
25 los nanocomposites de carbono obtenidos en 11 con hidróxidos alcalinos, ácido fosfórico o ácido nítrico.
14. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según las reivindicaciones 6 a 13 caracterizado porque además comprende una etapa de tratamiento con ácido
30 fluorhídrico de cualquiera de los composites obtenidos en las reivindicaciones 6 a 13.
15. Un procedimiento de obtención del composite nanoporoso según las reivindicaciones 3 a 14 caracterizado porque además comprende una etapa de dopado del composite durante al menos una cualquiera de las etapas descritas en las reivindicaciones 3 a 14 con
35 elementos de los grupos IIIB a IIIA comprendidos en los periodos 4 a 6, preferiblemente con compuestos de níquel, titanio, plata, oro, platino, paladio, aluminio, cobre, cobalto, hierro, manganeso o sus mezclas además de fluor, bromo y azufre.

16. Un composite nanoporoso obtenido según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15.

5 17. Uso del composite nanoporoso de la reivindicación 16 caracterizado por actuar como material activo en desionización capacitiva.

10 18. Uso del composite nanoporoso de la reivindicación 16 caracterizado por actuar como material activo en un supercondensador.

19. Uso del composite nanoporoso de la reivindicación 16 caracterizado por actuar como medio filtrante.

15 20. Uso del composite nanoporoso de la reivindicación 16 caracterizado por actuar como catalizador o como soporte catalítico.



FIGURA 1

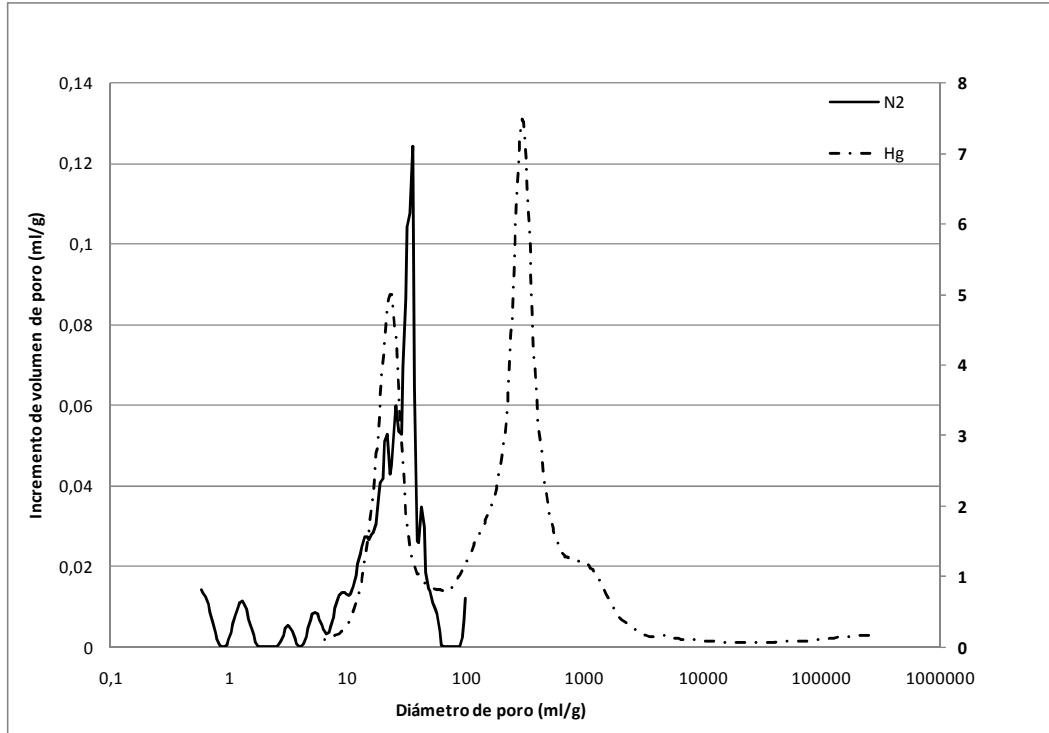


FIGURA 2



FIGURA 3



②① N.º solicitud: 201530979

②② Fecha de presentación de la solicitud: 08.07.2015

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	BILJANA BABIC et al. Synthesis and characterization of carbon cryogel/zeolite composites. Processing and Application of Ceramics 2011, Vol. 5, páginas 91-96. Ver apartados I y II.	1,3,5,6,10,11,16,19
Y		2,4,7-9,12-15, 17,18,20
Y	WO 0189991 A1 (FINECELL CO LTD et al.) 29/11/2001, Ejemplos.	2,4,7-9,12-15, 17,18,20
A	CN 102208636 A (UNIV BEIJING SCIENCE & TECH) 05/10/2011, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 18/08/2017]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW201182 , Número de acceso 2011-N87145.	1-20
A	WO 2009152239 A1 (NANOTUNE TECHNOLOGIES CORP ET AL.) 17/12/2009, Todo el documento.	1-20
A	STACY A. JOHNSON et al. Effect of micropore on the structure and properties of zeolite polymer replicas. Chemistry of Materials 1997, Vol. 9, páginas 2448-2458. Ver páginas 2448-2449.	1-20
A	US 2010139823 A1 (GASH ALEXANDER E et al.) 10/06/2010, Ejemplos 1 y 2.	1-16

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
28.08.2017

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B32/00 (2017.01)
C01B32/05 (2017.01)
C01B32/30 (2017.01)
C01B32/318 (2017.01)
C08K3/36 (2006.01)

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

C08K, C01B

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

INVENES, EPODOC, WPI, Bases de datos de patentes de texto completo, NPL, XPESP, INSPEC, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.08.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2, 4, 7-9, 12-15, 17, 18, 20	SI
	Reivindicaciones 1, 3, 5, 6, 10, 11, 16, 19	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-20	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	BILJANA BABIC et al. Synthesis and characterization of carbon cryogel/zeolite composites. Processing and Application of Ceramics Vol. 5, páginas 91-96.	2011
D02	WO 0189991 A1 (FINECELL CO LTD et al.)	29.11.2001

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 documento D01 divulga un composite monolítico nanoporoso que comprende una zeolita y una resina de alto contenido carbonoso obtenida mediante un proceso sol-gel a partir de una solución de resorcinol y formaldehído. El procedimiento de preparación del composite comprende la mezcla de ambos componentes, su moldeado y curado entre 25°C y 85°C seguido de las etapas de secado por congelación a -30°C durante 24 h y pirólisis a 800°C en atmósfera de nitrógeno. Los materiales obtenidos tienen aplicación en tecnologías de separación. Ver apartados I y II.

A la luz de lo divulgado en el documento D01 la invención definida en las reivindicaciones 1, 3, 5, 6, 10, 11, 16 y 19 no cumplen con el requisito de novedad (Art. 6.1. Ley 11/1986).

En relación a la reivindicación 2 relativa a que el composite tenga en su composición un material carbonoso conductor o un compuesto de los elementos de los grupos IIIB a IIIA comprendidos en los periodos 4 a 6 del sistema periódico, si bien es nueva por no haberse divulgado en el documento D01, no tiene actividad inventiva. Ya es conocida la incorporación de compuestos metálicos a composites nanoporosos de carbón obtenidos a partir de procesos sol gel. Así, por ejemplo, el documento D02 divulga óxidos de metales tales como níquel, titanio, paladio, cobalto, hierro y manganeso, entre otros, a un composite nanoporoso obtenido a partir de una resina de resorcinol-formaldehído (RF) y sílice. El procedimiento comprende las etapas de gelificación de la resina RF, secado, pirólisis y tratamiento con ácido fluorhídrico para eliminación de la sílice que actúa como plantilla. También divulga el uso de estos materiales como electrodos en supercondensadores. Ver ejemplos.

Por lo tanto, la incorporación de elementos metálicos en el composite divulgado en el documento D01 sería una alternativa que un experto en la materia seleccionaría a la vista de lo divulgado en el documento D02 cara a obtener un material con la conductividad adecuada para su aplicación final.

En consecuencia, la reivindicación 2 carece de actividad inventiva a la luz de los documentos D01 y D02 (Art. 8.1. Ley 11/1986).

El documento D02 también divulga las características técnicas de las reivindicaciones 4, 9, 14, 15, 17, 18 y 20 por lo que su aplicación al procedimiento de obtención del composite nanoporoso y sus usos recogidos en el documento D01 resultaría igualmente obvia para un experto en la materia (Art. 8.1. Ley 11/1986).

En relación a las reivindicaciones 7-8 y 12-13 relativas al secado de los geles y métodos de activación de los carbones, se consideran nuevas a la luz de D01 y/o D02, pero no así con actividad inventiva dado que son características de procesamiento habitualmente utilizadas en el estado de la técnica de preparación de composites carbonosos y carbones activos a partir de geles de naturaleza orgánica y que, por lo tanto, un experto en la materia aplicaría en el marco de una actividad rutinaria (Art. 8.1. Ley 11/1986).

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1 a 20 no cumple los requisitos de patentabilidad establecidos en el artículo 4.1. de la Ley 11/1986.