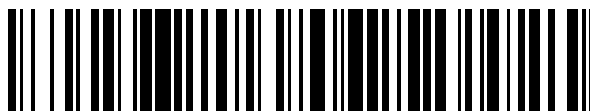


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 854**

51 Int. Cl.:

**C01F 5/24** (2006.01)

**A61K 8/19** (2006.01)

**B01J 20/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2013 PCT/IB2013/060647**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14087355**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2013 E 13808233 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2928830**

54 Título: **Carbonatos de magnesio anhidros, amorfos y porosos y métodos de producción de los mismos**

30 Prioridad:

**06.12.2012 US 201261734144 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.06.2018**

73 Titular/es:

**DISRUPTIVE MATERIALS AB (100.0%)  
Uppsala Science Park  
751 83 Uppsala, SE**

72 Inventor/es:

**STRÖMME, MARIA;  
MIHRANYAN, ALBERT;  
GÓMEZ DE LA TORRE, JOHAN y  
FRYKSTRAND ÅNGSTRÖM, SARA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 673 854 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Carbonatos de magnesio anhidros, amorfos y porosos y métodos de producción de los mismos

**Datos de la solicitud relacionada**

5 La presente aplicación se basa y reivindica prioridad con respecto a la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos Nº. 61/734.144.

**Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un carbonato de magnesio micro poroso, anhidro, amorfo con gran área superficial específica y extraordinarias propiedades de sorción de humedad y a un método de formación del mismo. La invención se refiere además, pero sin limitarse a: deshumidificadores, control de humedad, panel de aislamiento de vacío y materiales de almacenamiento de energía termoquímica, sistemas de suministro o de vehículo para agentes volátiles o cosméticos y terapéuticos, control de olores, higienización tras incendios o retardadores de llama, así como a materiales para la recogida de residuos tóxicos, sustancias químicas o vertidos de petróleo y a materiales para el control de plagas y para la protección de cultivos y piensos.

**Antecedentes de la invención**

15 En la discusión siguiente, se hace referencia a determinadas estructuras y/o métodos. No obstante, las siguientes referencias no deberían interpretarse como la admisión de que estas estructuras y/o métodos constituyen la técnica anterior. Los solicitantes se reservan expresamente el derecho a demostrar que dichas estructuras y/o métodos no cualifican con la técnica anterior frente a la presente invención.

20 El magnesio es el octavo elemento más abundante de la corteza terrestre y es esencial para la mayoría de los organismos vivos. Puede formar diversas formas de carbonatos hidratados tales como nesquehonita ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y lansfordita ( $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), un número de carbonatos básicos tales como hidromagnesita ( $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y dipingita ( $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) así como también la magnesita anhidra y encontrada de forma rara ( $\text{MgCO}_3$ ). Las diversas formas de carbonato de magnesio son todas materiales industrialmente importantes y, por ejemplo, se usan en sustancias farmacéuticas tales como antiácidos, adsorbentes y diluyentes en comprimidos de compresión directa. También se encuentran en productos cosméticos gracias a sus propiedades moderadamente astringentes que contribuyen a suavizar la piel, y se han encontrado sus aplicaciones en polvos de uso externo, mascarillas faciales así como dentífricos. Además, los carbonatos de magnesio de alta pureza son desecantes útiles, por ejemplo, como aditivo en la sal de mesa para mantenerla con capacidad de flujo libre o como agente de secado para manos con el fin de mejorar la sujeción, por ejemplo, para la escalada en roca, ejercicios gimnásticos y halterofilia.

25 Los análogos comerciales (cristalinos) de carbonatos de magnesio típicamente muestran áreas superficiales específicas (SSAs) de aproximadamente  $4\text{-}18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Para los carbonatos de magnesio amorfos de rayos-X presentados anteriormente producidos por medio de descomposición térmica de formas hidratadas de carbonatos de magnesio, el SSA más elevado encontrado en la bibliografía es de  $\approx 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

35 Para muchos geólogos, la magnesita anhidra (nativa) es una roca conspicua con génesis que no está clara. Aunque los carbonatos de magnesio son abundantes en la naturaleza en forma de trazas minoritarias en la mayoría de las estructuras geológicas, el carbonato de magnesio raramente existe como magnesita de tipo monomineral en depósitos viables desde el punto de vista económico. De hecho, existen prácticamente sólo dos tipos de depósitos de magnesita en el mundo: la magnesita de grano grueso de tipo Vietsch, que constituye un 90 % de las reservas mundiales y forma lentes de tipo casi monomineral dentro de los sedimentos de la plataforma marina, y la magnesita tipo Kraubath de alto valor pero menos común de calidad superior. El tipo Kraubath consiste en vetas (300-400 metros de profundidad) y yacimientos (80 metros de profundidad) de magnesita "hueso" criptocristalina, también denominada en ocasiones gel-magnesita. Comúnmente aparece junto con estructuras de roca ultramáfica tales como minerales de serpentina ( $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) y olivino ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ). Se sugiere que la formación de magnesita de tipo Kraubath tiene lugar a través de la denominada ruta epigenética-hidrotérmica, en la que los fluidos hidrotérmicos de temperatura moderada y baja salinidad que portan  $\text{CO}_2$  interactúan con rocas ultramáficas. La mayoría de la sílice y hierro procedentes de la descomposición de rocas ultramáficas se transportan a la superficie, mientras que las vetas de magnesita precipitan *in situ* en forma de gel.

40 En la naturaleza, el carbonato de magnesio aparece en dos formas físicas; como magnesita monocristalina o criptocristalina. La forma criptocristalina también se denomina, en ocasiones, magnesita amorfa o de gel por parte de los geólogos, sin embargo, debería enfatizarse que esto no implica que sea amorfa por rayos-X, simplemente que el tamaño de los cristales es demasiado pequeño para ser observados al microscopio óptico. En lo sucesivo, el término amorfo debe interpretarse como amorfo por rayo-X.

55 Se ha observado la magnesita amorfa por rayos-X tras descomposición térmica de carbonatos de magnesio hidratados cristalinos que aparecen a temperaturas del orden de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  o superiores. Sin embargo, dichas magnesitas no son estables a largo plazo en atmósfera húmeda, ya que se ha comprobado que el enlace de

carbonato se debilita durante la re-hidratación. Este debilitamiento resulta evidente por el hecho de que el pico de descarbonatación en la medición de las curvas termogravimétricas diferenciales (dTGA) a aproximadamente 350 °C o por encima desarrolla una protuberancia y/o se separa en dos o más picos y también se desplaza hacia temperaturas más bajas.

5 De manera interesante, la magnesita ha acarreado problemas no solo para los geólogos sino también para los químicos.  $MgCO_3$  anhídrico se puede producir fácilmente a temperaturas elevadas. No obstante, numerosos autores han descrito intentos no satisfactorios para precipitar carbonato de magnesio anhídrico a partir de una disolución de bicarbonato de magnesio mantenida a temperatura ambiente y bajo presión atmosférica. En lugar de ello, los carbonatos de magnesio hidratados o uno de los carbonatos de magnesio básicos más complejos precipitaron en  
10 condiciones tales que condujeron a lo que se ha denominado como el "problema de la magnesita".

En 1999, se presentaron intentos exitosos de preparación de magnesita cristalina a 400 °C y presión atmosférica mediante el uso de una suspensión de agua de mar artificial con carbonato de calcio y urea a través de la cual se borboteó  $CO_2$  seguido de disolución y valoración con amoníaco diluido durante la cual precipitó carbonato. El precipitado se caracterizó como magnesita cristalina usando difracción de rayos-X, y se apreciaron trazas de aragonita ( $CaCO_3$ ) y posiblemente calcita ( $CaCO_3$ ) en el difractograma. El experimento se ha repetido desde  
15 entonces y los precipitados consistieron en magnesita con trazas de aragonita ( $CaCO_3$ ) y dipingita ( $Mg_5(CO_3)_4(OH) \cdot 5H_2O$ ). En ambos experimentos se formó magnesita tras 14 ciclos de disolución-precipitación.

Debería mencionarse que se intentó sintetizar carbonato de magnesio también en disolventes no acuosos durante comienzos de 1900. No obstante, se llegó a la conclusión de que carbonato de magnesio no se podía obtener haciendo pasar gas de  $CO_2$  a través de suspensiones metanólicas de  $MgO$  debido a la más que probable formación de carbonato de dimetil magnesio  $Mg(OCO)(OCH_3)_2$ .  
20

Los estudios posteriores únicamente reiteraron la consideración de que  $MgO$  preferentemente forma carbonatos de dimetilo complejos cuando se hace reaccionar con  $CO_2$  en metanol. Esta conclusión fue especialmente peculiar ya que se pueden producir de forma sencilla carbonatos de otros metales de las tierras raras, tales como los de Ca, Ba y Sr, haciendo pasar gas de  $CO_2$  a través de suspensiones alcohólicas de sus respectivos óxidos.  
25

A la vista de las aplicaciones industriales anteriormente mencionadas de los carbonatos de magnesio y sus propiedades no tóxicas, resultan deseables mejoras adicionales en los carbonatos de magnesio y sus métodos de producción para permitir el uso ampliado de los carbonatos de magnesio en diversas aplicaciones. Así mismo, se prevé que la introducción de una nueva clase de materiales que contienen carbonato de magnesio con propiedades  
30 funcionales y estructurales que aún no se han encontrado en la actualidad en los materiales que contienen carbonato de magnesio previamente divulgados, abra nuevas aplicaciones industriales y mejora la funcionalidad en las aplicaciones ya existentes. Para resultar industrialmente atractivas, las áreas de mejoras incluyen propiedades de sorción de agua, porosidad, área superficial específica, estabilidad a largo plazo del material y coste de producción.

Hasta donde los inventores conocen, no existe técnica anterior que divulgue un material de carbonato de magnesio que contenga micro y/o meso poros, ni entre los informes que describen carbonatos de magnesio cristalinos ni tampoco los amorfos de rayos-X producidos por medio de descomposición térmica. Un análisis de sorción de nitrógeno llevado a cabo sobre, por ejemplo, hidromagnesita ( $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ), que es la calidad farmacéutica de carbonato de magnesio, revela un material sin porosidad alguna en el intervalo de micro poros y con  
40 cierto meso poros entre, pero no en el interior, de las partículas en forma de polvo, como resulta evidente en los dibujos y ejemplos siguientes.

Los carbonatos de magnesio se conocen por sus propiedades desecantes en aplicaciones tales como las mencionadas anteriormente, por ejemplo, para mantener una sal de mesa que fluye libremente en climas húmedos y como agentes de sujeción en escalada en roca. El carbonato de magnesio existente adsorbe en gran medida la  
45 humedad alrededor o por encima de un 70 % de humedad relativa (HR) a temperatura ambiente y no se sabe que sean buenos adsorbentes a bajos valores de HR.

La estabilidad de los carbonatos de magnesio anhidros y amorfos conocidos actualmente, es decir, los producidos por medio de descomposición térmica de carbonatos de magnesio hidratados cristalinos, se sabe que queda limitada durante el almacenamiento en entornos húmedos. El enlace de carbonatos de dichos materiales normalmente se debilita tras únicamente 2 semanas de almacenamiento a una humedad de un 100 %, evitando la regeneración de  
50 las propiedades y estructura originales de los materiales.

El documento JP 2004 203 700 A divulga un carbonato de magnesio básico con superficie tratada y un método de fabricación del mismo.

El documento EP 2 206 681 A2 divulga un método de preparación de nanopartículas de compuesto metálico, que comprende tratar una dispersión uniforme de al menos un precursor metálico en un disolvente orgánico con dióxido de carbono supercrítico para obtener una mezcla homogénea, que se somete a reacción solvotérmica en condición de  $CO_2$  subcrítico.  
55

## Sumario de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un grupo novedoso de materiales basados en carbonato de magnesio con propiedades mejoradas con respecto a, por ejemplo, área superficial, volumen de micro y meso poros, propiedades de sorción de humedad y propiedades de regeneración así como estabilidad de almacenamiento en comparación con otros carbonatos así como otras clases de materiales usados para, por ejemplo, sorción de humedad y administración de fármacos, así como otras aplicaciones ejemplificadas en la presente memoria. Otro objetivo consiste en proporcionar métodos de producción de dichos materiales basados en carbonato de magnesio, que sean industrialmente viables.

La presente invención se define por medio de las reivindicaciones adjuntas.

10 En la presente memoria, poros hace referencia a poros con un diámetro menor de 10 nm y meso poros hace referencia a poros con diámetros entre 10 y 100 nm, en lugar del intervalo tradicionalmente usado de 2-50 nm. Por consiguiente, los micro poros hacen referencia a un material que comprende micro poros con un diámetro menor de 10 nm y meso poros hace referencia a un material que comprende meso poros con un diámetro entre 10 nm y 100 nm.

15 Sorprendentemente, los inventores han descubierto que el carbonato de magnesio de área superficial específica elevada, micro poroso, amorfo y anhidro con propiedades de sorción de humedad únicas a bajos valores de HR se puede producir a temperaturas bajas a partir de un precursor que contiene Mg, tal como MgO, en disolvente orgánicos. El carbonato de magnesio producido puede estar bien en forma de suspensión, gel o polvo. El carbonato de magnesio producido tiene un área superficial mucho más grande que la presentada para cualquier otro material de carbonato de magnesio y comprende una parte sustancial de micro poros, es decir, un volumen acumulado de poros con un diámetro menor de 10 nm dentro del intervalo de 0,018-3 cm<sup>3</sup>/g. El material novedoso es estable durante el almacenamiento a valores elevados de HR durante períodos de tiempo prolongados, al contrario que los materiales de carbonato de magnesio amorfos descritos con anterioridad. Además, los inventores han descubierto que el carbonato de magnesio producido tiene excelentes propiedades de sorción de humedad, especialmente a valores bajos de HR, que son altamente favorables en un número de aplicaciones industriales. Estas y otras ventajas del material se describen con detalle a continuación. Se prevé que la introducción de una nueva clase de materiales que contienen carbonato de magnesio con propiedades funcionales y estructurales que no se han descubierto actualmente en los materiales que contienen carbonato de magnesio divulgados previamente, abra nuevas aplicaciones industriales y una funcionalidad mejorada en las aplicaciones ya existentes.

30 El carbonato de magnesio de acuerdo con la invención es anhidro y amorfo por rayos-X, exhibe un volumen acumulado de poros con un diámetro menor de 10 nm de al menos 0,018 cm<sup>3</sup>/g, preferentemente de al menos 0,4 cm<sup>3</sup>/g, e incluso más preferentemente de al menos 0,8 cm<sup>3</sup>/g, y un volumen acumulado de poros con un diámetro menor de 10 nm de hasta 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o más, preferentemente hasta 2 cm<sup>3</sup>/g o más preferentemente hasta 3 cm<sup>3</sup>/g. Como se aprecia por parte de la persona experta, la única distribución de micro y meso poros de acuerdo con la presente invención se puede describir con otros parámetros y puede basarse en otro tipo de mediciones que se describen en la presente memoria.

40 Dicho volumen de poros se debería determinar por medio de análisis de Teoría Funcional de Densidad (DFT) de isothermas de sorción de nitrógeno, en las que la distribución de tamaño de poro procede de la isoterma de nitrógeno que usa el método de DFT asumiendo un modelo de poro con forma de rendija. El carbonato de magnesio de acuerdo con la invención exhibe además valores de área superficial específica (SSA) de al menos 60 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de al menos 100 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente al menos 240 m<sup>2</sup>/g, incluso más preferentemente al menos 350 m<sup>2</sup>/g, del modo más preferido al menos 600 m<sup>2</sup>/g, y un SSA hasta 400 m<sup>2</sup>/g, preferentemente hasta 800 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente hasta 1000 m<sup>2</sup>/g, incluso más preferentemente hasta 1200 m<sup>2</sup>/g, y lo más preferentemente hasta 1500 m<sup>2</sup>/g. El área superficial específica se puede determinar a partir de análisis BET de isothermas de adsorción de nitrógeno. El método de acuerdo con la invención de producción de carbonato de magnesio anhidro, amorfo, poroso de SSA elevado comprende hacer reaccionar MgO con un alcohol en una atmósfera de CO<sub>2</sub>. Preferentemente, la presión debería ser de 1-3 bares, y la temperatura de 40 °C hasta la temperatura de ebullición del líquido. El método se puede llevar a cabo por medio de las etapas:

### [Etapas 1]

Mezclar MgO y un líquido que contiene alcohol en un reactor,

- la mezcla se preforma preferentemente bajo agitación continua y la consistencia de la mezcla es preferentemente de carácter líquido. Durante esta etapa, los ingredientes de la mezcla reaccionan para formar uno o varios intermedios que posteriormente pueden interaccionar con CO<sub>2</sub>.

- la mezcla preferentemente se calienta con el fin de facilitar las reacciones entre los ingredientes de la misma. Se usan temperaturas entre 40 °C y la temperatura de ebullición del líquido para que tenga lugar la reacción.

- típicamente aproximadamente de 3 horas a 24 horas a 50 °C para volúmenes de líquido de

100 a 3000 ml.

**[Etapa 2]**

Hacer reaccionar la mezcla con CO<sub>2</sub>. En esta etapa, los productos intermedios formados durante la etapa 1 interaccionan con CO<sub>2</sub> para formar uno o varios tipos de productos intermedios carbonatados.

- esta etapa se lleva a cabo a temperaturas que varían desde la temperatura de congelación hasta la temperatura de ebullición del líquido y presiones de CO<sub>2</sub> que varían de 1 a 12 bares.

No obstante, temperaturas por debajo de 30 °C y presiones por debajo de 5 bares resultan beneficiosas para la carbonatación de los productos intermedios.

- durante esta etapa, los productos intermedios carbonatados pueden formar un gel en el reactor, típicamente esto tiene lugar después de 4-6 días si la presión de CO<sub>2</sub> es de 1 bar y la temperatura es de 20 °C durante la etapa 2.

**[Etapa 3]**

Solidificación y secado del material.

- el líquido o gel formado en el reactor durante la etapa 2 se secan con el fin de obtener un material sólido y los productos intermedios carbonatados formados durante la etapa 2 se transforman en carbonato de magnesio anhidro.

- temperaturas entre 60 °C y 300 °C.

- dependiendo de los intermedios formados durante la etapa 1 y 2, la presencia de agua durante la etapa puede facilitar la transformación en carbonato de magnesio por medio de hidrólisis.

- el proceso de secado y solidificación puede incluir técnicas tales como secado por pulverización o secado en horno.

5 Gracias a la presente invención, resulta posible proporcionar un carbonato de magnesio con área superficial elevada, microporoso, anhidro, amorfo que sea estable tras almacenamiento durante meses o más tiempo, a temperatura ambiente y humedad relativa de al menos un 60 %. El material novedoso exhibe propiedades de sorción de humedad extraordinarias, especialmente a valores bajos de HR, y es comparable, o incluso superior, a las zeolitas hidrófilas, por ejemplo, la zeolita Y (600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, relación de sílice/alúmina de 5,2:1) y también superior a los desecantes usados comúnmente, por ejemplo, sílice pirógena (Aerosil) o hidromagnesita cristalina. Tal y como se mide usando un ASAP 2020 de Micromeritics equipado con una fuente de vapor de agua, el material de carbonato de magnesio novedoso adsorbe más de 0,6 mmoles de agua/g de material, preferentemente más de 0,7 mmoles de agua/g de material, incluso más preferentemente más de 1 mmol o 2 mmoles de agua/g de material, lo más preferentemente más de 3 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 3 % a temperatura ambiente. Adsorbe más de 1,5 mmol de agua/g de material, preferentemente más de 1,7 mmoles de agua/g de material, incluso más preferentemente más de 2 mmoles de agua/g de material, lo más preferentemente más de 4 o 5 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 10 % a temperatura ambiente y adsorbe más de 10 mmoles de agua/g de material, más preferentemente más de 14 mmoles de agua/g de material, lo más preferentemente más de 20 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 90 % a temperatura ambiente. También, la capacidad de retención de humedad y las propiedades de regeneración son extraordinarias; los experimentos han verificado que el material de carbonato de magnesio novedoso conserva más de un 80 % en peso de la humedad adsorbida cuando el valor de HR se rebaja desde un 90 % a un 5 %, durante el análisis de desorción de vapor de agua llevado a cabo a temperatura ambiente. Los experimentos han verificado de forma adicional que el material de carbonato de magnesio novedoso conserva más de un 90 % en peso de la humedad adsorbida cuando se rebaja el valor de HR desde un 90 % a un 20 %, durante el análisis de desorción de vapor de agua llevado a cabo a temperatura ambiente. Los experimentos adicionales han mostrado que las propiedades de sorción de humedad del material de carbonato de magnesio novedoso se pueden regenerar tras almacenar el material a un valor de HR más elevado de 90 % durante al menos 7 días a temperatura ambiente mediante secado del material a únicamente 95 °C durante menos de 24 horas.

El carbonato de magnesio de área superficial elevada microporoso, anhidro y amorfo de acuerdo con la invención se puede proporcionar en forma de mezcla o material compuesto con otros materiales, por ejemplo, con el fin de adaptar determinadas propiedades. Como se aprecia por parte de la persona experta, las impurezas inevitables y los productos intermedios pueden estar presentes en el producto final. La parte restante del material puede ser un elemento o compuesto orgánico o inorgánico, cristalino o amorfo. Los ejemplos no limitantes de dicho otro material incluyen sales, tales como carbonato de calcio, carbonatos de magnesio cristalinos, cloruro de sodio, nitrato de magnesio, sulfato de cobre, hidroxiapatita, acetato de estroncio, citrato de cinc, hidróxidos tales como hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio e hidróxido de silicio, óxidos tales como óxido de magnesio, óxido de hierro, dióxido de silicio, óxido de aluminio, aluminosilicato, metales tales como oro, plata, cinc, aluminio, así como también compuestos tales como celulosa, seda de araña y polímeros sintéticos.

- De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el carbonato de magnesio de la presente invención se produce y se usa como material funcional en procedimientos de deshumidificación. Un ejemplo no limitante de dichos procedimientos de deshumidificación incluye la deshumidificación por sorción para deshumidificar el aire en el denominado deshumidificador de tambor. En dichos procesos, el aire húmedo puede penetrar a través de un rotor que contiene carbonato de magnesio de la presente invención o un material compuesto del mismo que actúa como desecante en el deshumidificador, y sale como aire seco. El carbonato de magnesio de la presente invención o un material compuesto del mismo puede también fijarse sobre una matriz porosa en el rotor con el fin de aumentar el flujo de aire a través del rotor; esta matriz porosa puede, por ejemplo, producirse a partir de papel. Para regenerar el material, se insufla aire caliente (por ejemplo, a temperaturas entre 70 y 300 °C) a través de una parte del rotor.
- De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se usa el carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo como agente de deshumidificación para disolventes orgánicos. Los disolventes pueden estar seleccionados entre, pero sin limitarse a, acetona, acetonitrilo, bencol, cloroformo, ciclohexano, dietiléter, diclorometano, diisopropiléter, dimetilformamida, dioxano, etiléster de ácido acético, metiléster de ácido acético, etano, n-hexano, metanol, isopropanol, piridina, tetrahidrofurano, toluol y xilol.
- De acuerdo con otro aspecto adicional de la invención, se usa carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo como agentes anti-apelmazamiento para mantener polvos que fluyen libremente en las líneas de producción y en los productos en condiciones de humedad. El carbonato de magnesio de la presente invención o los materiales compuestos proporcionan su acción por medio de deshumidificación del lecho de polvo. Los ejemplos típicos incluyen, pero sin limitarse a, líneas de producción de la industria alimentaria, farmacéutica y polímeros, así como también productos tales como sal de mesa y harina.
- De acuerdo con otro aspecto de la invención, se usa carbonato de magnesio de la presente invención o compuestos no tóxicos del mismo, como aditivo farmacéutico para el flujo de polvo durante la formación de comprimidos.
- De acuerdo con otro aspecto de la invención, el carbonato de magnesio de la presente invención o los compuestos no tóxicos del mismo se usan como vehículo farmacéutico poroso para principios activos farmacéuticos. El vehículo es particularmente útil para mejorar la solubilidad aparente de los fármacos de Tipo II y Tipo IV escasamente solubles de acuerdo con la clasificación BSC. El material de la presente invención también se puede usar como aditivo farmacéutico que protege los fármacos sensibles a la humedad frente a la degradación.
- Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o los materiales compuestos del mismo en formulaciones farmacéuticas como excipiente con el fin proteger las sustancias sensibles a la humedad del contacto con la misma. El carbonato de magnesio reacciona con un recipiente de humedad en la formulación y adsorbe la humedad presente en la formulación.
- Un aspecto de la presente invención incluye la producción y uso del carbonato de magnesio de la presente invención o un compuesto del mismo como material que es útil como agente de secado a mano y material que mejora la sujeción en actividades deportivas y recreativas, incluyendo halterofilia y escalada.
- Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo como material para el secado de envases, recipientes, cargo, etc., durante el transporte y almacenamiento.
- Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo como material de relleno poroso en paneles de aislamiento de vacío usados para aislamiento térmico y/o acústico.
- Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso del carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo, en un dispositivo de almacenamiento de energía termoquímica que utiliza la energía liberada durante la adsorción de vapor de agua. Dicho almacenamiento de energía termoquímica resulta particularmente útil en electrodomésticos que incluyen, pero sin limitarse a, lavavajillas, frigoríficos y equipos de climatización.
- En otro aspecto adicional de la presente invención, el carbonato de magnesio de la presente invención o un compuesto del mismo se producen y usan en aplicaciones de agricultura. Un ejemplo no limitante de dichas aplicaciones incluye el uso de carbonato de magnesio de la presente invención o compuestos del mismo, como vehículo para aceites esenciales para el control de plagas. Los aceites repelentes de insectos o bichos se estabilizan y se liberan lentamente a partir de los vehículos porosos con el fin de lograr un efecto repelente a largo plazo.
- Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o compuestos del mismo para protección de cultivos, y otros tipos de piensos, en almacenamientos en volumen, frente a insectos, bichos u otros organismos no deseados, mediante la utilización de la acción de deshumidificación del carbonato de magnesio de la presente invención. Los insectos, bichos, plagas y otros organismos no deseados están seleccionados, pero sin limitarse a, escarabajos, moscas, gorgojos, lombrices, polillas, moho y cucarachas.

Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo para expulsar insectos, bichos u otros organismos no deseados de hogares, edificios y almacenes/recipientes mediante la utilización de la acción de deshumidificación del carbonato de magnesio de la presente invención.

5 Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo en formulaciones microbianas y probióticas para evitar que la humedad afecte a los principios activos de las formulaciones. Por medio de la actuación como recipiente de humedad, el carbonato de magnesio puede estabilizar la formulación, minimizar la cantidad de humedad disponible que puede afectar a los componentes, y evitar la degradación del mismo.

10 Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo como agente de adsorción de aceite, grasa o exudados en productos cosméticos y cosmocéuticos, incluyendo pero sin limitación champús secos, polvos corporales y faciales, formulaciones para el tratamiento de acné, formulaciones para pieles con tendencia a desarrollar eczema. En la presente memoria y a continuación, el término cosmoceútico hace referencia a la combinación de productos cosméticos y farmacéuticos. Los cosmocéuticos son, de este modo, productos cosméticos con principios biológicamente activos destinados a presentar ventajas médicas o farmacológicas.

Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo para la administración de humedad, aceite o grasa a la piel cuando se usa el material en productos humectantes cutáneos.

20 Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo como agente limpiador que adsorbe las impurezas de la piel, así como también actúa como astringente y contribuye a cerrar los poros.

Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo para el suministro de fragancias en las que el carbonato de magnesio de la presente invención o los compuestos del mismo actúan como vehículo para las fragancias. Las aplicaciones típicas están seleccionadas, pero sin limitarse a, productos cosméticos, perfumes, productos higiénicos cutáneos y productos para el control de olores en entornos domésticos, coches, almacenes, edificios industriales, puntos de eliminación de residuos, plantas de tratamiento de aguas residuales y baños públicos.

30 Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo para mejorar la capacidad de los productos cosméticos para captar la humedad.

Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo para desinfección de aire a través de la captación/adsorción de moléculas que provocan malos olores, donde el carbonato de magnesio de la presente invención o los compuestos del mismo actúan como adsorbentes para las moléculas suspendidas en el aire. El material adsorbente se puede usar en sistemas de filtración de aire o en adsorbentes aislados. Las aplicaciones típicas están seleccionadas entre, pero sin limitarse a, control de olores domésticos así como control de olores en coches, almacenes, edificios industriales, puntos de eliminación de residuos, plantas de tratamiento de aguas residuales y baños públicos. El carbonato de magnesio anhidro y amorfo proporciona su acción a través de adsorción de los vapores.

40 Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo para desinfección de aire evitando o tratando el daño por levaduras de espacios vitales e instalaciones comerciales mediante la adsorción de geosmina y la deshumidificación del aire para evitar la proliferación de levaduras.

45 Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo para desinfección de aire tras el daño provocado por incendios.

Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo como retardador de llama.

Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo como biomaterial en aplicaciones que incluyen, pero sin limitarse a: materiales para relleno óseo, sistemas de administración de fármacos de acción retardada y vehículos de administración para la liberación local de agentes terapéuticos, así como también materiales de reconstrucción ósea y cartilaginosa.

55 Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo para la recogida de residuos tóxicos en los cuales se usa el carbonato de magnesio de la presente invención o los compuestos del mismo como adsorbente. En dichas aplicaciones, el material se puede dispersar sobre el líquido tóxico, que posteriormente se adsorbe en el material. Tras la adsorción

completa de las toxinas, se puede retirar y desechar el material.

Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo para la recogida de vertidos de petróleo. En tales aplicaciones, se dispersa el material sobre el petróleo y se produce la adsorción. Tras completar la adsorción del petróleo, el material se puede retirar y se puede recuperar el petróleo del mismo de algún modo.

Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo en aplicaciones de pulido y exfoliación.

Los ejemplos no limitantes de dichas aplicaciones incluyen cremas de exfoliación, lociones, disoluciones y similares para cara y cuerpo, así como dentífricos y otras formulaciones dentales con propiedades de pulido. En tales aplicaciones, el carbonato de magnesio de la presente invención puede ir acompañado de forma opcional de un agente funcional que mejore la acción de la aplicación de exfoliación o pulido. Ejemplos no limitantes de dichos agentes incluyen harina, agentes blanqueadores, vitaminas, ácido retinoico, ácido tricloroacético, fenol, alfa hidroxí ácidos tales como, por ejemplo, ácido glicólico, ácidos frutales tales como, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico y ácido tartárico, beta hidroxí ácidos, por ejemplo, ácido salicílico.

Otro aspecto de la presente invención incluye la producción y uso de carbonato de magnesio de la presente invención o materiales compuestos del mismo en el uso de carbonato de magnesio para modificar la viscosidad y consistencia de tintas.

### Breve descripción de los dibujos

A continuación se describe la invención con detalle haciendo referencia a las figuras de los dibujos, en las que:

Figura 1. es un gráfico que ilustra el patrón de difracción XRD para un carbonato de magnesio de la presente invención, en el que el halo a  $2\theta \approx 30^\circ$  indica la presencia de al menos una fase amorfa y los picos agudos pertenecen a MgO cristalino;

Figura 2. es un gráfico que ilustra el espectro de Raman para un carbonato de magnesio de la presente invención, en el que el pico a  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$  es del grupo carbonato y el halo amplio con centro en  $100 \text{ cm}^{-1}$  es el pico de Boson;

Figura 3. es un gráfico que ilustra las curvas de TGA y dTGA/DTA para un carbonato de magnesio de la presente invención, que ilustra el modo en el que la descomposición a  $390^\circ\text{C}$  pertenece a  $\text{MgCO}_3$  y la descomposición anterior a esa (es decir, observada a temperaturas más bajas) se debe a la pérdida de los grupos orgánicos remanentes;

Figura 4. es un gráfico que ilustra las curvas de dTGA para un carbonato de magnesio de la presente invención, en el que la muestra se ha almacenado a una humedad de un 100 % y a temperatura ambiente, durante los períodos de tiempo mostrados y no se aprecia cambio visible en la posición del pico para el pico a aproximadamente  $440^\circ\text{C}$ ;

Figura 5. es un gráfico que ilustra las isotermas de sorción de agua a temperatura ambiente para un carbonato de magnesio de la presente invención (denominado Ipsalita en la figura),  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Aerosil y Zeolita Y;

Figura 6. es un gráfico que ilustra la isoterma de sorción de nitrógeno para un carbonato de magnesio de la presente invención;

Figura 7. es un gráfico que ilustra la isoterma de sorción de nitrógeno para hidromagnesita ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ );

Figura 8. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de poro basado en DFT para un carbonato de magnesio de la presente invención, en el que la distribución de tamaño de poro tiene un máximo alrededor de 3 nm y la distribución acumulada de tamaño de poro proporciona que el 98 % del volumen de poros está formado por poros con un diámetro menor de 6 nm;

Figura 9. es un gráfico que ilustra el pico de  $\text{O}_{1s}$  de XPS para un carbonato de magnesio de la presente invención, en el que el pico a 533,5 eV pertenece a  $\text{MgCO}_3$  (cuadrados sólidos en el ajuste de la curva), el pico a 531,0 eV pertenece a MgO (círculos sólidos en el ajuste de la curva) y el pico a 535,6 eV pertenece al agua adsorbida (triángulos huecos en el ajuste de la curva; (las líneas continuas representan el espectro registrado; los cuadrados huecos representan la sustracción de fondo);

Figura 10. es un gráfico que ilustra el espectro FTIR para un carbonato de magnesio de la presente invención, en el que las tres bandas visibles ( $1440 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1100 \text{ cm}^{-1}$  y  $650 \text{ cm}^{-1}$ ) se deben a vibraciones del grupo de carbonato;



- Figura 11. es un gráfico que ilustra el pico Mg2p de XPS para un carbonato de magnesio de la presente invención, en el que el pico de 52,1 eV pertenece a MgCO<sub>3</sub> (círculos sólidos en el ajuste de la curva) y la línea continua representa el espectro registrado y los cuadrados huecos representan la sustracción de fondo;
- Figura 12. es una imagen SEM de un carbonato de magnesio de la presente invención;
- Figura 13. es un gráfico que ilustra la isoterma de sorción de nitrógeno de un carbonato de magnesio de la presente invención en la que el polvo sintetizado se trató térmicamente a 70 °C durante 7 días (ejemplo 2);
- Figura 14. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de poro basada en DFT para un carbonato de magnesio de la presente invención en la que el polvo sintetizado se trató térmicamente a 70 °C durante 7 días (ejemplo 2);
- Figura 15. es una imagen SEM de un carbonato de magnesio secado por pulverización de la presente invención;
- Figura 16. es un gráfico que ilustra la isoterma de sorción de agua a temperatura ambiente para un carbonato de magnesio secado por pulverización de la presente invención;
- Figura 17. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de poro basado en DFT de un carbonato de magnesio secado por pulverización de la presente invención;
- Figura 18. es un gráfico que ilustra la isoterma de sorción de nitrógeno para un carbonato de magnesio secado por pulverización de la presente invención;
- Figura 19. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de partícula basado en DFT para un carbonato de magnesio de la presente invención (ejemplo 4);
- Figura 20. es un gráfico que ilustra el incremento de peso para el carbonato de magnesio de acuerdo con el ejemplo 3, cuando se almacena en un recipiente sellado saturado con vapor de agua en diferentes períodos de tiempo, a temperatura ambiente;
- Figura 21. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de partícula basada en DFT para el carbonato de magnesio de la presente invención como se prepara en el ejemplo 5;
- Figura 22. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de partícula basada en DFT para el carbonato de magnesio de la presente invención como se prepara en el ejemplo 6;
- Figura 23. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de partícula basada en DFT para el carbonato de magnesio de la presente invención como se prepara en el ejemplo 7;
- Figura 24. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de partícula basada en DFT para el carbonato de magnesio de la presente invención como se prepara en el ejemplo 8;
- Figura 25. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de partícula basada en DFT para el carbonato de magnesio de la presente invención como se prepara en el ejemplo 10;
- Figura 26. es un gráfico que ilustra la sorción de nitrógeno del material de carbonato de magnesio como se prepara en el ejemplo 15;
- Figura 27. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de partícula basada en DFT para el material de carbonato de magnesio como se prepara en el ejemplo 15;
- Figura 28. es un gráfico que ilustra la adsorción de humedad del material de carbonato de magnesio como se prepara en el ejemplo 15;
- Figura 29. ilustra el patrón de difracción de rayos-X para el material preparado en el ejemplo 24, en el que los picos corresponden a nesquehonita cristalina;
- Figura 30. es un gráfico que ilustra los datos de EGA para una muestra representativa del carbonato de magnesio de acuerdo con la invención;
- Figura 31. es un gráfico que ilustra el desarrollo de tamaño de poro asociado a la descomposición de grupos orgánicos y el desprendimiento de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> a partir del carbonato de magnesio de acuerdo con la invención;
- Figura 32. es un gráfico que ilustra el espectro IR del material como se prepara en el ejemplo 26;

- Figura 33. es un gráfico que ilustra la temperatura de regeneración necesaria para retirar el agua adsorbida a partir del carbonato de magnesio como se prepara en el ejemplo 27, en comparación con Zeolita;
- Figura 34. es un gráfico que ilustra la distribución de tamaño de poro (volumen de poro incremental en a.u.) obtenido a partir del análisis de sorción de N<sub>2</sub> de isothermas registradas sobre el material de carbonato de magnesio como se prepara en el ejemplo 28 (curva con círculos huecos) así como también sobre la muestra MGCO3-IBU cargada con ibuprofeno (curva con triángulos sólidos) del ejemplo de muestra;
- Figura 35. es un gráfico que ilustra el perfil de disolución del ibuprofeno libre (curva inferior discontinua) e ibuprofeno incorporado en el carbonato de magnesio como se prepara en el ejemplo 28 (curva superior sólida) registrado a pH 6,8;
- Figura 36. es un gráfico que ilustra las isothermas de sorción de agua a temperatura ambiente para un carbonato de magnesio calcinado de la presente invención como se prepara en el ejemplo 29.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención va destinada a carbonato de magnesio de área superficial específica elevada, micro poroso, amorfo, anhidro novedoso con extraordinarias propiedades de sorción de humedad. Como se describe con detalle en la presente memoria, el material es apropiado para su uso en una amplia diversidad de aplicaciones.

- 5 El carbonato de magnesio de área superficial específica elevada (entre 60 y 1500 m<sup>2</sup>/g), microporoso, amorfo, anhidro novedoso de acuerdo con la invención puede proporcionarse en forma de mezcla o material compuesto con otros materiales, por ejemplo con el fin de adaptar determinadas propiedades. Como se aprecia por parte de la persona experta, las impurezas inevitables y los productos intermedios pueden estar presentes en el producto final. La parte restante del material puede ser cualquier compuesto o elemento orgánico o inorgánico, cristalino o amorfo.
- 10 Los ejemplos no limitantes de dicho otro material incluyen sales, tales como carbonato de calcio, carbonatos de magnesio cristalinos, cloruro sódico, nitrato de magnesio, sulfato de cobre, hidroxapatita, acetato de estroncio, citrato de cinc, hidróxidos tales como hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio e hidróxido de silicio, óxidos tales como óxido de magnesio, óxido de hierro, dióxido de silicio, óxido de aluminio, aluminosilicato, metales tales como oro, plata, cinc, aluminio, así como también compuestos orgánicos como celulosa, seda de araña y polímeros sintéticos.

- Se pueden emplear métodos diferentes, de forma individual o combinados, para confirmar y cuantificar el contenido de carbonato de magnesio amorfo del material. Estos métodos pueden incluir, pero sin limitarse a, XPS (espectroscopia de fotoelectrones de rayos-x), espectroscopia de Raman, XRD (difracción de rayos-X), FTIR (espectroscopia de infra-rojos de transformada de Fourier), espectroscopia RMN (espectroscopia de resonancia magnética nuclear), ICP-MS (espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado), EDS (espectroscopia de rayos-X con dispersión de energía), TEM (microscopia electrónica de transmisión), ED (difracción de electrones) y TGA (análisis termogravimétrico). Como se describe en el Ejemplo 1 siguiente, se puede emplear espectroscopia de Raman para revelar la presencia de un carbonato de magnesio amorfo en el material (por medio de la presencia del denominado pico de Boson a bajos valores de número de onda que es característico de materiales amorfos, y el pico de carbonato distintivo a  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ ). Para confirmar la presencia y determinar la cantidad de carbonato de magnesio en un material, se puede emplear análisis de XPS de la siguiente forma: se puede determinar el contenido de carbonato de magnesio por medio de análisis elemental usando XPS, y se puede usar un análisis de espectro resuelto con energía usando la misma técnica para distinguir entre carbonato de magnesio amorfo y cristalino: se espera que la energía de unión de los electrones en el orbital 2s de Mg del carbonato de magnesio amorfo sea de  $\approx 90,7 \text{ eV}$ , mientras que la energía de unión generalmente se espera que sea de  $\approx 91,5 \text{ eV}$  o superior para los carbonatos de magnesio cristalinos. La presencia de agua estructural, es decir, carbonatos de magnesio hidratados, se puede elucidar por medio del análisis de XPS resuelto con energía del pico O1s como se describe en unas de las realizaciones siguientes. Otras técnicas pueden implicar el análisis XRD para la determinación de la fase cristalina de los constituyentes del material donde el contenido de carbonato de magnesio amorfo se puede cuantificar en relación con el contenido cristalino.

- En particular, la presencia de carbonato de magnesio amorfo se puede confirmar por medio de XRD. En una medición de XRD el carbonato de magnesio amorfo puede dar lugar bien a halos amplios o bien a señales planas ruidosas en la ventana de 2 $\theta$  entre aproximadamente 10° y 20°, así como también entre aproximadamente 25° y 40° cuando el difractor usa una radiación de CuK $\alpha$ . El ejemplo de dichos halos se puede apreciar en la Figura 1.
- 40 Cuando la parte restante de un material, que consiste en materiales diferentes del carbonato de magnesio amorfo (incluyendo impurezas u otros elementos introducidos a tal fin), dichos materiales dan lugar a picos en el patrón de XRD, como también se ejemplifica en el Ejemplo 1, y se aprecia en la Figura 1, teniendo en cuenta que son cristalinos.

- El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención es anhidro. Anhidro en este sentido significa que no hay agua estructura asociada al volumen del material, sin embargo se permite que las moléculas de agua se encuentren unidas de forma fuerte o débil a la superficie del material. En este contexto, el agua fuertemente unida

- no implica agua no-regenerable (los detalles relativos a la regeneración de la capacidad de sorción de humedad del carbonato de magnesio amorfo de la presente invención se describen a continuación). La ausencia de agua estructural se puede verificar usando espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS) tras la limpieza mediante metalizado por bombardeo de la superficie a vacío tal y como se ejemplifica en la Figura 9. La ausencia de agua estructural en el volumen se verifica por medio del análisis resuelto con energía del pico O1s: los espectros O1s calibrados de forma apropiada deberían contener un pico a  $\approx 533,5$  eV que corresponde a  $MgCO_3$ , sin embargo no debería estar presente pico alguno correspondiente a grupos de  $H_2O$  u  $OH$  en el espectro, excepto los correspondientes a los de agua adsorbida en superficie que se esperan alrededor de 535,6 eV.
- El carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención tiene un volumen de poros acumulado con un diámetro menor de 10 nm de al menos  $0,018$   $cm^3/g$ , preferentemente por encima de  $0,4$   $cm^3/g$ , preferentemente por encima de  $0,6$   $cm^3/g$  o incluso más preferentemente por encima de  $0,8$   $cm^3/g$ , y un volumen acumulado de poros con un diámetro menor de 10 nm hasta  $1,5$   $cm^3/g$ , o más preferentemente hasta  $2$   $cm^3/g$  o lo más preferentemente hasta  $3$   $cm^3/g$ , que se ilustra en las Figuras 8, 14, 17, 19, 21, 22, 23, 24 y 25.
- La distribución de tamaño de poro y el volumen acumulado de poros especificados en las realizaciones anteriores se pueden determinar por medio de los cálculos de teoría funcional de densidad (DFT) sobre la isoterma de adsorción con consideraciones apropiadas sobre la forma de poro como se ejemplifica en las Figuras 8, 14, 17, 19, 21, 22, 23, 24 y 25.
- La combinación de naturaleza amorfa y presencia de micro poros en el carbonato de magnesio cristalino de la presente invención, como se ejemplifica en las realizaciones anteriores, se considera que es importante para las propiedades de sorción de humedad del material. Como resulta obvio a partir de las Figuras 5 y 16, el carbonato de magnesio amorfo de la presente invención tiene una capacidad de sorción de humedad superior a un valor bajo e intermedio de HR, en comparación por ejemplo con la calidad farmacéutica del carbonato de magnesio (hidromagnesita cristalina, véase la Figura 5) y un carbonato de magnesio amorfo que tiene un volumen de poros con un diámetro menor de 10 nm por debajo de  $0,018$   $cm^3/g$ , véase la Figura 28.
- El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención, se caracteriza por un área superficial específica de al menos  $60$   $m^2/g$ , preferentemente de al menos  $100$   $m^2/g$ , más preferentemente de al menos  $240$   $m^2/g$ , incluso más preferentemente de al menos  $350$   $m^2/g$ , lo más preferentemente al menos  $600$   $m^2/g$ , y un SSA de hasta  $400$   $m^2/g$ , preferentemente de hasta  $800$   $m^2/g$ , más preferentemente hasta  $1000$   $m^2/g$ , incluso más preferentemente hasta  $1200$   $m^2/g$ , y lo más preferentemente hasta  $1500$   $m^2/g$ .
- El área superficial se puede determinar por medio del empleo del método de BET con respecto a las isotermas de adsorción de nitrógeno como las que se presentan en las Figuras 6 y 13. Más precisamente, se lleva a cabo un análisis de BET de multi-puntos en el intervalo de presión relativa entre 0,05 y 0,3 de la rama de adsorción de la isoterma de nitrógeno llevada a cabo a una temperatura de ebullición de nitrógeno. Si la ecuación BET no da lugar a una pendiente lineal en este intervalo de presión, se debería emplear el análisis BET en un intervalo de presión más estrecho para un resultado preciso. El análisis de adsorción de nitrógeno se puede llevar a cabo en un ASAP 2020 de Micromeritics tras secar la muestra a  $70$  °C durante 2 días. Antes del análisis, el tubo de la muestra que contiene la muestra se evacúa con un punto de referencia de vacío a  $10$   $\mu m$  de Hg y se calienta a  $95$  °C durante 10h con una tasa de rampa de  $1$  °C/minuto. Debería apreciarse que en los casos en los que el área superficial del carbonato de magnesio amorfo de la presente invención sea del orden de  $500$   $m^2/g$  o más, es comparable a la de la clase exclusiva de materiales de área superficial elevada tales como zeolitas, sílices mesoporosas, materiales de armazón orgánico metálico y nanotubos de carbono.
- Un área superficial grande, es decir, mayor que el área superficial de un material sólido macroscópico, resulta beneficiosa para todas las aplicaciones industriales en las que las interacciones superficiales son de importancia, incluyendo pero sin limitarse a la administración de fármacos, catálisis, adsorción de diversos gases y líquidos. Se puede apreciar por parte del experto en la técnica que la capacidad de producir un carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención de área superficial elevada mejora la funcionalidad del material dentro de un intervalo de aplicaciones como las mencionadas en el sumario de la invención.
- Para el experto en la técnica, resulta obvio que el área superficial de cualquier material se puede aumentar por medio de la disminución del tamaño de partícula de dicho material. Un tamaño de partícula menor también aumenta la naturaleza amorfa del material, tal y como se mide por medio de XRD. Generalmente, no se espera que las áreas superficiales grandes y la naturaleza hidrófoba provenientes sólo de dicha disminución del tamaño de partícula conduzcan a mejores propiedades en aplicaciones de carbonato de magnesio en las aplicaciones mencionadas anteriormente y en los ejemplos así como en otra aplicación.
- Con referencia a lo anterior; en una realización específica de la presente invención el carbonato de magnesio amorfo de la presente invención con las áreas superficiales detalladas anteriormente, consiste en partículas que tienen un equivalente a un diámetro de esfera no menor de  $37$  nm para más de un 1 % de su distribución de tamaño en número.

Otra forma de evaluar la presencia de microporos en el material de la presente invención y también evaluar un área superficial grande es mediante el estudio directo de isothermas de sorción de nitrógeno. De este modo, de acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de magnesio amorfo de la invención adsorbe más de 20 cm<sup>3</sup> de nitrógeno/g de material a STP a una presión parcial de nitrógeno de 0,5, preferentemente más de 25 cm<sup>3</sup> de nitrógeno/g de material a STP, incluso más preferentemente más de 30 cm<sup>3</sup> de nitrógeno/g de material a STP, incluso más preferentemente más de 50 cm<sup>3</sup> de nitrógeno/g de material a STP, incluso más preferentemente más de 100 cm<sup>3</sup> de nitrógeno/g de material a STP, incluso más preferentemente más de 200 cm<sup>3</sup> de nitrógeno/g de material a STP, incluso más preferentemente más de 250 cm<sup>3</sup> de nitrógeno/g de material a STP, durante el análisis de adsorción. La capacidad de adsorción de nitrógeno queda confirmada a partir de los experimentos de adsorción de gas como los ejemplificados en las Figuras 6 y 13.

El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención es estable tras almacenamiento durante un período de hasta 13 semanas o más. Los experimentos han demostrado que los materiales pueden ser estables durante hasta 3-5 meses e incluso más, a temperatura ambiente y humedades relativas por encima de un 20 %. En algunos experimentos, la estabilidad durante varios meses se verificó cuando el material se almacenó a un 30 %, 50, 60 % y también en una cabina de humedad sellada con una atmósfera saturada en vapor de agua. La estabilidad del componente de carbonato de magnesio se puede evaluar por medio de mediciones Termogravimétricas Diferenciales (también denominadas mediciones DTA o dTGA en la bibliografía) como queda ejemplificado en las Figuras 3 y 4, mediante la observación del pico relacionado con la descomposición del carbonato a una temperatura por encima de 350 °C. Más precisamente, el análisis se lleva a cabo con un analizador termogravimétrico de Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851e. Se colocan aproximadamente 15 mg de muestra en una copa de aluminio inerte y se calientan desde temperatura ambiente hasta 700 °C, bajo flujo de aire, donde la tasa de aumento de la temperatura es de 10 °C/minuto durante el análisis. La estabilidad del material se confirma por la ausencia de cambios en este pico tras almacenamiento en una atmósfera que contiene humedad y también por el hecho de que la posición del pico no se ve modificada de forma apreciable (es decir, más de 10-20 °C) hacia temperaturas más bajas. Un desplazamiento del pico hacia temperaturas más elevadas debe interpretarse, no obstante, como evidencia de estabilidad. Dichos desplazamientos hacia temperaturas más elevadas se pueden observar, por ejemplo, cuando se comparan los experimentos llevados a cabo en un carbonato de magnesio amorfo y seco de acuerdo con la presente invención, Figura 3, con los que se llevan a cabo en un carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención almacenados durante períodos de tiempo diferentes a un valor de vapor de agua saturado, Figura 4. Para un material inestable, por otra parte, se espera que el pico de descomposición de carbonato por encima de 350 °C desarrolle una protuberancia y/o se divida en dos o más picos y también se mueva hacia temperaturas más bajas como en el caso, por ejemplo, del material de carbonato de magnesio descrito en Botha et al. 2003. La estabilidad del material de la presente invención resulta favorable, desde el punto de vista industrial, cuando se usa, por ejemplo, en entornos de humedad y garantiza que el material pueda transportarse, almacenarse e incluso usarse a un valor de humedad relativa elevada durante períodos de tiempo prolongados sin, debido a cambios estructurales, perder sus capacidades funcionales como se divulga en la presente invención.

El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención adsorbe más de 0,3 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 1 % a 25 °C. En algunos experimentos, adsorbe más de 0,8 e incluso más de 1,5 mmoles de agua/g de material. Como queda ejemplificado en la Figura 5, determinados experimentos han mostrado que el material adsorbe incluso más de 2,4 mmoles de agua/g de material a este valor bajo de humedad relativa. La capacidad de adsorción de vapor de agua se puede confirmar en primer lugar secando el material a 70 °C durante al menos 48 horas y a continuación llevando a cabo un experimento de sorción de vapor de agua como queda ejemplificado en la Figura 5 y la Figura 16. Más específicamente, esto se puede llevar a cabo con un ASAP 2020 de Micromeritics equipado con una fuente de vapor de agua. Antes del análisis, el tubo de la muestra que contiene la misma se evacúa con un punto de referencia de vacío a 10 μm de Hg y se calienta a 95 °C durante 10h con una tasa de aumento de 1 °C/minuto. La medición se lleva a cabo a 25 °C partiendo a un valor bajo de HR con cantidades crecientes de vapor de agua dosificadas en el tubo de muestra. La cantidad de humedad adsorbida sobre el material a un valor concreto de humedad relativa se mide cuando se alcanza el equilibrio entre el vapor de agua adsorbido y libre en el tubo de la muestra. El equilibrio, en este caso, se define de la siguiente manera: se alcanza el equilibrio cuando el cambio de presión por intervalo de equilibrio (primera derivada) es menor de un 0,01 % de la presión media durante el intervalo. El intervalo de tiempo se fija en 50 segundos durante la medición. En un aspecto particular de la realización, las propiedades de sorción de humedad del carbonato de magnesio amorfo de la presente invención son comparables, o incluso superiores, a las de las zeolitas hidrófilas, por ejemplo zeolita Y (600 m<sup>2</sup>/g, relación de sílice/alúmina de 5,2:1) y también superiores a las de los desecantes comúnmente usados, por ejemplo, sílice pirógena (Aerosil) o hidromagnesita cristalina. Un ejemplo de dicho material de acuerdo con la presente invención se proporciona en la Figura 5.

El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención adsorbe más de un 0,5 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 2 % a 25 °C. Los experimentos han mostrado que el material adsorbe más de un 0,8 o incluso más de 2,0 mmoles de agua/g de material, mientras que los otros experimentos han mostrado que adsorbe más de 3,5 mmoles de agua/g de material (véase, por ejemplo la Figura 5). La capacidad de sorción de vapor de agua se confirmó como se ha descrito con anterioridad.

El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención adsorbe más de 0,6 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 5 % a 25 °C, e incluso más de 5,3 mmoles de agua/g de material. La capacidad de sorción de vapor de agua se confirmó como se ha descrito con anterioridad.

5 El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención adsorbe más de 1,0 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 10 % a 25 °C, e incluso más de 6,3 mmoles de agua/g de material. La capacidad de sorción de vapor de agua se confirmó como se ha descrito con anterioridad.

El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención adsorbe más de 1,0 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 20 % a 25 °C, e incluso más de 8,3 mmoles de agua/g de material. La capacidad de sorción de vapor de agua se confirmó como se ha descrito con anterioridad.

10 El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención adsorbe más de 1,5 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 50 % a 25 °C, e incluso más de 10,3 mmoles de agua/g de material. La capacidad de sorción de vapor de agua se confirmó como se ha descrito con anterioridad.

15 El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención adsorbe más de 5,0 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 90 % a 25 °C, e incluso más de 13,5 mmoles de agua/g de material. La capacidad de sorción de vapor de agua se confirmó como se ha descrito con anterioridad.

20 El carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención conserva más de un 30 % en peso de la humedad adsorbida cuando se rebaja el valor de HR desde un 90 % a un 5 % durante un análisis de desorción de vapor de agua llevado a cabo a 25 °C como queda ejemplificado en la Figura 5 y 16. Típicamente, el material conserva más de un 50 % en peso o un 60 % en peso de la humedad adsorbida e incluso más de un 80 % en peso de la humedad adsorbida. Más precisamente, el análisis se lleva a cabo inmediatamente después de un análisis de adsorción de vapor de agua como se ha descrito anteriormente, mediante la reducción de la presión de vapor de agua en el tubo de la muestra. Se permite el comienzo del análisis de desorción una vez que se ha alcanzado HR y se ha equilibrado a al menos un valor de HR de un 94 % en el tubo de la muestra. Durante el estudio de desorción, HR en el tubo de la muestra se reduce paso a paso y se mide la cantidad de vapor desorbido a valores especificados de humedad relativa. Se mide la cantidad de vapor de agua desorbida a partir del material a una valor concreto de humedad relativa, cuando se ha alcanzado el equilibrio entre el vapor de agua adsorbido y libre en el tubo de la muestra. El equilibrio, en este caso, se define como se muestra a continuación: se alcanza el equilibrio cuando el cambio de presión por intervalo de equilibrio (primera derivada) es menor de un 0,01 % de la presión media durante el intervalo. El intervalo de tiempo se fija en 50 segundos durante la medición.

30 El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención conserva más de un 40 % en peso de humedad adsorbida cuando se rebaja HR desde un 90 % a un 20 %, durante un análisis de desorción de vapor de agua llevado a cabo a 25 °C como queda ejemplificado en la Figura 5 y la Figura 16. Se confirmó la capacidad de retención de agua como se ha descrito con anterioridad.

35 La capacidad de retención de humedad en la estructura tras la reducción de la humedad relativa después de la sorción de humedad, como se describe en las realizaciones anteriores, es una propiedad altamente favorable del material de acuerdo con la presente invención y bastante única entre los adsorbentes de humedad, como queda ejemplificado en la Figura 5. Como se aprecia por parte del experto en la técnica, el hecho de que el material de la presente invención no deje escapar fácilmente la humedad adsorbida cuando se rebaja la humedad relativa tras la adsorción, evita la liberación de humedad al entorno desde donde fue retirada por medio de una rebaja accidental o intencionada de la humedad circundante. Como resultará evidente a partir de los siguiente, el hecho de que se requiera únicamente un aporte de energía menor para liberar la humedad adsorbida en la estructura, con el fin de regenerar las propiedades de sorción de humedad del material, constituye una propiedad beneficiosa adicional del material de la presente invención, ya que abre la posibilidad de una regeneración eficiente, desde el punto de vista energético, de los materiales de sorción de humedad.

45 Las propiedades de sorción de humedad del carbonato de magnesio amorfo de la presente invención se pueden regenerar tras el almacenamiento del material a un valor de HR mayor de un 90 % durante al menos 7 días a temperatura ambiente. Esto se puede llevar a cabo secando el material a temperaturas elevadas a 250 °C o más preferentemente a 150 °C, incluso más preferentemente a 110 °C, o incluso más preferentemente a 95 °C o menos. La persona experta en la técnica, será capaz de determinar el tiempo necesario para secar el material de forma suficiente, y encontrar que se requiere un tiempo de secado más prolongado para temperaturas de secado bajas. La aplicación de vacío al material durante el procedimiento de secado obviamente disminuye el tiempo necesario para la retirada de especies de agua adsorbidas a partir del material. Cuando se produce el secado, por ejemplo, 0,2 g de material a 95 °C a vacío con un punto de referencia de vacío de 10 µm de Hg, el tiempo de secado es típicamente de 5 días o menos. Los experimentos han mostrado que el tiempo de secado puede ser de 2 días e incluso únicamente 20 horas o menos.

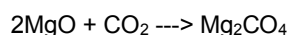
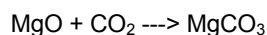
El hecho de que las propiedades de sorción de humedad del material de la presente invención se puedan regenerar, puede confirmarse por el hecho de que al menos una de las propiedades de sorción de humedad descritas anteriormente sea aún válida (propiedades de adsorción por debajo de un 1 %, 2 %, 5 %, 10, 20 y 50 % de HR y/o

propiedades de adsorción por debajo de un 90 % de HR y/o propiedades de desorción desde 90 % de HR a un 5 % de HR y/o propiedades de desorción desde un 90 % de HR hasta un 20 % de HR).

*Discusión técnica sobre el mecanismo de reacción*

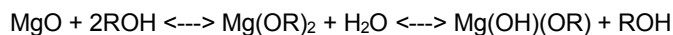
5 El carbonato de magnesio micro poroso y amorfo de acuerdo con la presente invención,  $Mg_xCO_y$ , en el que  $x = 1-2$  e  $y = 3-4$ , se obtiene tras el secado de un producto de reacción entre MgO y  $CO_2$  (suavemente presurizado) en metanol. El material de  $Mg_xCO_y$  divulgado en la presente memoria es amorfo, y, debido a que no es actualmente posible distinguir entre diversas composiciones amorfas de  $Mg_xCO_y$ , incluye  $MgCO_3$ ,  $MgCO_3 \cdot MgO$  y  $Mg_2CO_4$ , aunque preferentemente  $x = 1$  e  $y = 3$ , y cualquiera de sus combinaciones así como también sus solvatos.

10 Por cuestiones de simplicidad, la reacción básica de la formación de carbonato de magnesio a partir de MgO y  $CO_2$  en alcohol se podría condensar en los siguientes términos:



15 No obstante, la reacción entre MgO sólido y  $CO_2$  gaseoso no transcurre de forma sencilla o es demasiado lenta, y el experto en la técnica comprenderá que en realidad el esquema de reacción es mucho más complejo e implica diversos intermedios importantes que forman la fase de alcohol. Considerando el papel de estos intermedios importante, que se destacan a continuación, el experto en la técnica apreciará que el producto final, es decir,  $Mg_xCO_y$ , podría obtenerse de muchas formas, es decir, sin el uso directo de MgO, incluyendo Mg metálico o varios compuestos orgánicos e inorgánicos que contienen Mg. Por tanto, el esquema de reacción propuesto en la presente memoria a continuación no debería percibirse en términos limitantes.

20 En la bibliografía antigua, con frecuencia se ha considerado que los óxidos de metales alcalinos y alcalino térreos en alcoholes forman óxidos con alcohol de cristalización, es decir,  $MeO \cdot nROH$ . La comprensión moderna sugiere que, cuando se disuelve en alcohol, MgO forma alcoholatos (también denominados alcóxidos).



25 *La doble flecha anterior (<---->) y todas las demás durante el texto deberían interpretarse como una reacción reversible.*

30 ROH representa un alcohol que puede ser cualquier tipo de alcohol incluyendo alcohol alifático, alquénico, aromático, primario, secundario, terciario así como también glicol o poliol. Se podría formar tanto alcoholato de Mg como hidroxialcoholato de Mg durante el transcurso de la reacción. El hecho de que la reacción transcurra en el orden indicado se confirmó siguiendo el intercambio isotópico en el sistema  $CaO-C_2H_5OH-H_2O$ . Se ha comentado, de forma adicional, en la bibliografía que los sistemas terciarios de óxidos de metales alcalino térreos en alcohol+agua pueden mostrar diagramas de fase complejos de composiciones variables que incluyen no solo el  $Me(OR)_2$  o  $Me(OH)(OR) \cdot nROH$ , como cabría esperar a partir de la reacción anterior, sino también  $Me(OH)_2 \cdot nROH$ . De este modo, el experto en la técnica apreciará que  $Mg_xCO_y$  divulgado en la presente memoria también podría obtenerse a partir de cualquiera de los intermedios anteriores considerando las proporciones apropiadas entre los componentes de las mezclas terciarias así como la disponibilidad en el sistema y la hidrólisis in situ de los compuestos presentes y sus solvatos. El análisis FTIR de las muestras estudiadas no reveló la presencia de  $Mg(OH)_2 \cdot nROH$  en el sistema.

40 Durante el desarrollo del carbonato de magnesio divulgado en la presente memoria, se encontró que el calentamiento de la disolución de MgO en alcohol, por ejemplo a 50 °C, antes o durante la presurización con  $CO_2$  resultó beneficioso para el rendimiento elevado de  $MgOHCO_3$ , que actualmente se considera un intermedio en la reacción.

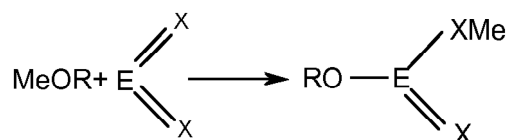
Considerando que los alcoholatos de Mg podría ser intermedios importantes, el experto en la técnica afirma que los alcoholatos de Mg podrían obtenerse usando otras rutas químicas que podrían incluir, pero sin limitarse a:

- reacción de Mg metálico con alcohol;
- 45 - reacción de  $Mg(OH)_2$  con alcohol;
- reacción de aminas de Mg con alcohol en  $NH_3$  líquido como disolvente;
- descomposición de hidruro de Mg, carburo, nitruro, amida, sulfuro o compuestos organometálicos que contienen Mg;
- metátesis de sales de Mg con alcóxido de otros metales;
- 50 - metátesis de alcóxidos con alcoholes que conducen a la síntesis de nuevos alcóxidos;

- oxidación de derivados de alquilo con oxígeno;
- reducción de compuestos que contienen carbonilo;
- reacciones electroquímicas en alcoholes, por ejemplo, usando Mg metálico como ánodo o electrolisis de sales de Mg.

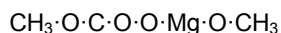
5 Los alcóxidos de metales son muy sensibles a la humedad, aire y dióxido de carbono y se pueden comportar como "base fuerte". Por tanto, pueden interactuar tanto con ácidos como con sus anhídridos.

La reacción típica de un alcóxido con un ácido es como se muestra a continuación:



en la que E = C o S, y X = O o S; y Me = Li, K, Na, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl.

10 Tras la interacción con CO<sub>2</sub>, el metilato de Mg puede formar dimetilcarbonato de Mg.

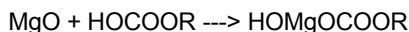


Dimetilcarbonato de Mg es similar a hidroxocarbonato de Mg exceptuando que el grupo hidroxilo está sustituido por un grupo metoxi y, de este modo, se comporta de forma similar con respecto a los ácidos y agua. Debería también mencionarse que la sal monometil hidroxocarbonato de Mg no se ha descrito,

15 
$$\text{HO} \cdot \text{Mg} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$$

cuya existencia cabría esperar considerando la estructura de dimetilcarbonato de Mg. Se considera que monometil hidroxocarbonato de Mg es un intermedio importante para la producción de Mg<sub>x</sub>CO<sub>y</sub> micro- y meso-poroso divulgados en la presente memoria.

20 Otro intermedio potencialmente importante es el ácido HOCOOR semicarbónico. La importancia de la formación de ácido semicarbónico se resalta por medio de la consideración de la posibilidad de la siguiente reacción:

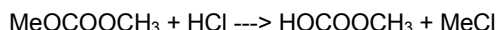


Durante el desarrollo del material de los inventores, resulta evidente que la presurización de gas CO<sub>2</sub> (1-12 bares) en el recipiente de reacción que contiene MgO en alcohol resulta importante, lo que permite potencialmente la siguiente reacción:

25 
$$\text{ROH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HOCOOR} \text{ (presión)}$$

La formación de ácido semicarbónico en sistemas de alcohol-CO<sub>2</sub> se ha comprobado en sistemas de fluidos supercríticos a 70-100 bares a 20-40 °C durante 2 días, por medio de la interacción con diazodifenilmetano como sonda para la fijación de especies ácidas. Estos resultados también mostraron que en una fila homóloga de alcoholes, la tasa de formación de ácido semicarbónico es la más rápida para metanol y la más lenta para terc-butanol.

30 El experto en la técnica también comprenderá que se puede producir ácido semicarbónico por medio de la interacción de monometilcarbonato con un ácido en un disolvente inerte, por ejemplo, éter dimetílico,



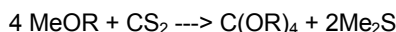
35 De este modo, también cabe esperar que para los dimetilcarbonatos de Me bivalentes (por ejemplo, Mg, Ca, Sr, Ba) que interactúan con agua formada in situ o añadida en cantidades estequiométricas - se podría obtener sal de ácido monometil semicarbónico y ácido semicarbónico, aunque no exista hasta el momento información alguna en la bibliografía.



Se considera, por tanto, que los alquilésteres de ácido semicarbónico son intermedios importantes para la formación de Mg<sub>x</sub>CO<sub>y</sub> divulgado en la presente memoria.

40

El ácido ortocarbónico,  $H_4CO_4$ , es otro intermedio importante posible que nunca se ha aislado ni en forma de ácido libre ni en forma de sus sales, sino únicamente, hasta el momento se sabe que existe en forma de ésteres, es decir,  $C(OR)_4$ , o sales-éster complejos sustituidos, por ejemplo  $NaCOF_3$ . No obstante, numerosos modelos computacionales muestran que las sales de ácido ortocarbónico pueden existir. Debería apreciarse que los ésteres de ácido ortocarbónico  $C(OR)_4$  pueden producirse a partir de alcóxidos de Sn, Tl o Cu. En particular, para los metales monovalentes Tl, Cu, el esquema de reacción entre alcóxidos y disulfuro de carbono es el siguiente:

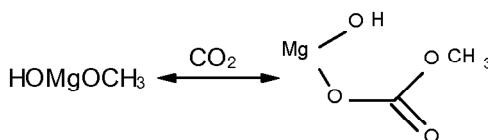
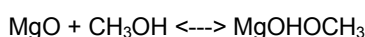


Considerando la similitud entre  $CS_2$  y  $CO_2$  como anhídridos de ácido con calcogenuros de carbono sustituidos, el mecanismo de reacción que implica ésteres de ácido ortocarbónico  $C(OR)_4$  y sus sales, es decir,  $COMe_4$  (para metales monovalentes) y  $COMe_2$  (para metales bivalentes) resulta por tanto plausible ya que todavía no ha sido probado. También cabe esperar que si se usara  $CO_2$  en lugar de  $CS_2$ , el producto final debería contener cierto óxido metálico en analogía con el sulfuro de metal formado como se ha comentado con anterioridad.

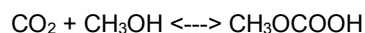
En la totalidad, se deduce a partir de las consideraciones anteriores que la mezcla suavemente presurizada de  $MgO$ ,  $CO_2$  y alcohol representa un cóctel bastante complejo de diferentes intermedios en equilibrio que se puede modificar por medio del cambio de la concentración, presión y temperatura del sistema. Mediante el uso de espectroscopia-FTIR, los siguientes dos intermedios resultaron claramente detectables,  $MgOHCOCH_3$  y  $HOMgOCOOCH_3$ .

Por tanto, se considera que las siguientes cadenas de reacciones, considerando el caso de metanol, son beneficiosas para la formación del material de  $Mg_xCO_y$  divulgado en la presente memoria:

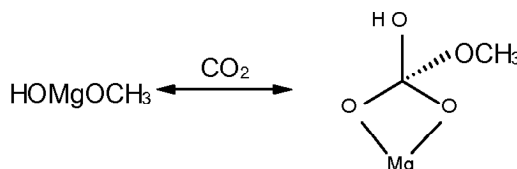
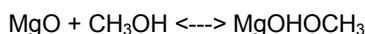
Ruta 1 (ruta de hidroxicarbonato de monometilo):



Ruta 2 (ruta de ácido semicarbónico):



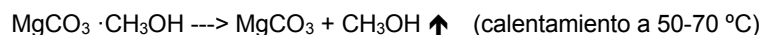
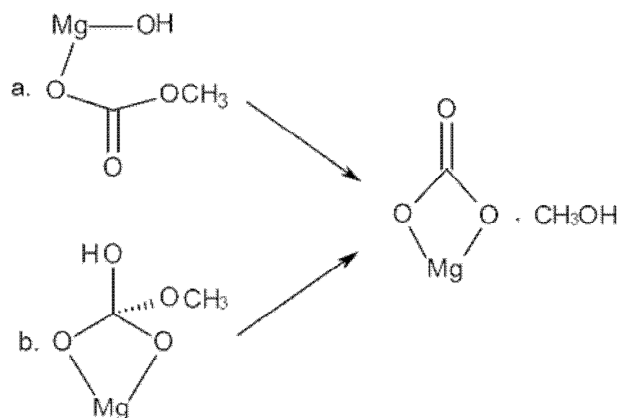
Ruta 3 (ruta de ortocarbonato):



Las rutas 1, 2 y 3 son no exclusivas y pueden tener lugar bien en paralelo bajo presión suave de  $CO_2$  (1-12 bares) y  $T = 20-70^\circ C$ . El experto en la técnica también comprenderá que si la reacción que implica estos intermedios se lleva a cabo en otro disolvente diferente de alcohol, el intervalo de temperatura apropiado dependerá del punto de ebullición y congelación de dicho disolvente. Merece la pena que el producto final de las reacciones de acuerdo con las rutas 1, 2 y 3, es decir  $HOMgOCOOCH_3$ , sea una sustancia lábil debido al grupo hidroxilo presente en las proximidades del grupo metóxido y, por tanto, pueda producir un solvato de  $Mg_xCO_y$  con un alcohol de cristalización, es decir,  $Mg_xCO_y \cdot CH_3OH$ . Tras calentamiento suave,  $Mg_xCO_y \cdot CH_3OH$  libera fácilmente su alcohol de cristalización y produce un polvo micro- y/o mesoporoso de  $Mg_xCO_y$  como se ha divulgado en la presente memoria. Algunas posibles reacciones que implican el alcohol de cristalización se muestran a continuación:



Final:



5 El hecho de que producto final del secado de  $\text{Mg}_x\text{CO}_y \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , por ejemplo a  $70 \text{ } ^\circ\text{C}$ , es  $\text{Mg}_x\text{CO}_y$  se verificó usando espectroscopia FTIR. Obviamente, el material también se puede calentar a temperaturas elevadas con tal de que no se descomponga, pero esto estará relacionado con un consumo energético innecesario en entornos industriales.

10 Tras la observación visual, la degradación transcurre a través de varias etapas ya que primero se observa una consistencia de tipo gel que posteriormente se convierte en una roca blanca, identificada como amorfa,  $\text{Mg}_x\text{CO}_y$  anhidro. La distribución molar de los elementos constituyentes, es decir, Mg, C y O, en el producto final sugirió que el material puede contener cualquiera de las siguientes especies  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgO}$  y/o  $\text{Mg}_2\text{CO}_4$ , que en este momento podrían no distinguirse debido a la naturaleza amorfa del producto.

15 Sorprendentemente, se observó que los vapores/gases formados durante el secado de la fase líquida no se pueden escapar de forma sencilla a través de la fase de gel viscoso y, por tanto, actúan como matrices alrededor de las cuales tiene lugar la solidificación. Estas burbujas forman los micro- y/o mesoporos en el material de  $\text{Mg}_x\text{CO}_y$  producido y también aguantan el volumen de poro extraordinariamente elevado y el área superficial del material divulgado en la presente memoria. La retención de los gases en el gel se ejemplificó posteriormente cuando se empleó vacío (200 mbar) para acelerar el secado a  $70 \text{ } ^\circ\text{C}$ : la fase semisólida se comportó a continuación como si estuviera en ebullición.

Una sinopsis breve del mecanismo, método y los posibles intermedios importantes incluye los siguiente:

20 - No se había demostrado previamente que las rutas 1 (ruta de hidroxicarbonato de monometilo), 2 (ruta de ácido semicarbónico) y 3 (ruta de ortocarbonato) condujeran a la formación de  $\text{MgOHOCOCH}_3$ ;

-  $\text{MgOHOCOCH}_3$  podría ser un intermedio lábil pero importante que podría producir fácilmente un solvato de  $\text{Mg}_x\text{CO}_y \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ;

-  $\text{MgOHCH}_3$  y  $\text{HOCOCH}_3$  podrían ser otros intermedios importantes para producir  $\text{MgOHOCOCH}_3$ ;

25 - Tras el calentamiento moderado ( $50\text{-}70 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) de  $\text{Mg}_x\text{CO}_y \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , producido a partir de  $\text{MgOHOCOCH}_3$  en metanol, se forma  $\text{Mg}_x\text{CO}_y$  micro- y/o mesoporoso;

- Actualmente se piensa que los gases de evaporación, el alcohol de cristalización y el gas de  $\text{CO}_2$  retenido en el disolvente, procedentes de la fase de gel de  $\text{Mg}_x\text{CO}_y \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  actúan como matrices alrededor de las cuales tiene lugar la solidificación de  $\text{Mg}_x\text{CO}_y$ ;

30 - La reacción de formación de  $\text{Mg}_x\text{CO}_y$  micro- y/o mesoporoso se ve facilitada por la presurización suave del recipiente de reacción, mientras que el simple borboteo de gas de  $\text{CO}_2$  a través del medio de reacción no genera el producto deseado. En condiciones de presión suave, se forma un gel que se piensa que es beneficioso para las propiedades del producto final.

- Se piensa además que resulta beneficioso calentar la disolución de MgO en CH<sub>3</sub>OH antes de o durante la presurización a 40-70 °C.

El método de acuerdo con la invención que forma el carbonato de magnesio amorfo comprende la formación de un líquido o gel, y su solidificación posterior para formar un polvo o cualquier otra masa en estado sólido. Los geles se pueden obtener a partir de los líquidos permitiendo que el líquido forme un gel usando cualquier de los siguientes métodos, pero sin limitarse a ello, tiempo de reacción prolongado, ajuste de la temperatura y/o presión, o modificación de cualquier otra condición obvia para una persona experta en la técnica que fuerce al líquido a incorporarse de nuevo al gel. El carbonato de magnesio de la presente invención se obtiene de forma adicional por medio de solidificación y posterior secado del gel o líquido a presión atmosférica o valores por encima o por debajo de presión atmosférica. Los ejemplos no limitantes de procesos de solidificación/secado incluyen secado en bandeja, secado a vacío, secado por pulverización, secado por congelación, secado-congelación-pulverización, secado super-crítico o cualquier otro proceso de secado viable o industrial a temperaturas por debajo de 350 °C, es decir, la temperatura de descomposición de carbonato de magnesio. La solidificación y secado del gel o líquido tiene como resultado una masa sólida basta que se puede triturar o transformar de forma similar en un polvo fino.

### 15 *Experimental*

#### *Síntesis de los líquidos:*

El carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención se forma partiendo de líquidos translúcidos u opacos formados en una reacción entre MgO con dióxido de carbono presurizado (por encima de presión atmosférica) (o cualquier otro compuesto que pueda servir como fuente para ello) en un alcohol. Ejemplos no limitantes de alcoholes incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, alcohol butílico, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, etilen glicol, glicerina, fenol o alcohol bencílico. Opcionalmente, se puede formar agua in situ durante la reacción o puede añadirse opcionalmente para facilitar la reacción en cantidades entre un 0 y un 10 % en volumen.

Opcionalmente, los compuestos que no contienen Mg pueden ser parte de la reacción en cantidades que no superan el peso del compuesto que contiene Mg. Los ejemplos no limitantes de dichos materiales incluyen CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, SrO, BaO, CaO, ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> y/o cualquiera de sus respectivos alcóxidos con alcoholes que tienen la fórmula genérica de R-OH, en la que R es cualquier grupo alifático o aromático.

En otra realización se forma un tipo de líquido en una reacción entre MgO y dióxido de carbono (por encima de presión atmosférica) en un medio de reacción en el que uno de los componentes es un alcohol.

En una realización, se forma un tipo de líquido en una reacción entre MgO y dióxido de carbono a presión a un valor de presión por encima de presión atmosférica en la que el medio de reacción es metanol.

En otra realización, se forma un tipo de líquido en una reacción entre MgO y dióxido de carbono a un valor de presión por encima de presión atmosférica en el que el medio de reacción es una mezcla entre un alcohol y otro disolvente orgánico, que puede ser o no miscible con agua. Un ejemplo no limitante del disolvente orgánico incluye acetona, acetonitrilo, benzol, cloroformo, diclorometano, dietiléter, diisopropiléter, dimetilformamida, dioxano, metiléster de ácido acético, etiléster de ácido acético, n-hexano, ciclohexano, dimetilsulfóxido, piridina, tetrahidrofurano, toluol o xilol.

#### *Síntesis de los geles:*

En una realización de la invención, se forman geles a partir del líquido permitiendo que el líquido se endurezca y forme un gel. Esto se puede obtener por métodos tales como, pero sin limitarse a, tiempo de reacción prolongado, ajuste de la temperatura y/o presión, o modificación de cualquier otra condición que haga que el líquido se transforme en un gel.

#### *Síntesis, material sólido:*

Una realización de la presente invención tiene como resultado un material sólido formado por medio de solidificación y posterior secado del gel o líquido a presión atmosférica, por encima o por debajo de la misma. Los ejemplos no limitantes de los procesos de solidificación/secado incluyen secado en bandejas, secado a vacío, secado por pulverización, secado por congelación, secado por congelación-pulverización, secado super-crítico y otros procesos de secado viables e industriales conocidos a temperaturas por debajo de 350 °C, es decir, la temperatura de descomposición de carbonato de magnesio.

Una realización de la presente invención incluye un tipo de polvo formado por medio de secado por pulverización del líquido que tiene un ajuste de la temperatura de salida del dispositivo de secado por pulverización por encima del punto de ebullición del disolvente orgánico o una de sus mezclas usado para producir el líquido, mientras que la temperatura de entrada se ajusta por encima de la temperatura de salida del dispositivo de secado por pulverización.

*Síntesis, película y revestimiento:*

- 5 Una realización de la presente invención incluye películas coherentes o revestimientos formados por medio de solidificación y posterior secado del gel o líquido aplicado a una superficie a presión atmosférica, por encima o por debajo de la misma. Los ejemplos no limitantes de los procesos de solidificación/secado incluyen secado en bandejas, secado a vacío, secado por congelación, secado por congelación-pulverización, secado super-crítico y otros procesos de secado viables e industriales conocidos a temperaturas por debajo de 350 °C, es decir, la temperatura de descomposición de carbonato de magnesio. La solidificación y el secado del gel o líquido tienen como resultado un revestimiento o película sólida y coherente.

*Síntesis, polvo seco:*

- 10 Una realización de la invención incluye proporcionar polvo seco que se forma de cualquiera de las formas descritas anteriormente y posteriormente se trata térmicamente a temperaturas por debajo de 350 °C durante 10 minutos o más.

*Mezclas:*

- 15 En un aspecto de la invención, se introduce carbonato de magnesio amorfo como parte de un material compuesto, composición, mezcla, formulación u otro sistema (en lo sucesivo denominado material compuesto) en el que se puede incorporar el carbonato de magnesio amorfo usando diversos métodos incluidos, pero sin limitarse a, mezcla, secado por pulverización, moldeo u otro método viable de preparación de un material compuesto. La finalidad de introducir el carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la invención en dicho material compuesto podría ser cualquier, incluyendo, sin limitarse, la mejora de la funcionalidad o la introducción de nueva funcionalidad en el material compuesto en, por ejemplo, procesos de sorción de agua.
- 20

*Revestimientos superficiales:*

- 25 En una realización de la invención, el carbonato de magnesio amorfo se usa en revestimientos superficiales solo o como parte de un material compuesto como se ha descrito con anterioridad. El revestimiento de superficie puede depositarse sobre cualquier sustrato a través de técnicas de descomposición de superficie tales como, pero sin limitarse a, revestimiento por centrifugación y deposición electroforética. La razón para usar el carbonato de magnesio amorfo en el revestimiento superficial podría ser, pero sin limitarse a, mejorar y/o añadir funcionalidad a un producto. La síntesis de los materiales se puede dividir en tres etapas como se describe a continuación:

**[Etapa 1]**

Mezclar MgO y un líquido que contiene alcohol en un reactor, comentándose a continuación ejemplos de posibles ingredientes. La mezcla se preforma preferentemente bajo agitación continua y la consistencia de la mezcla es preferentemente de carácter líquido. Durante esta etapa, los ingredientes de la mezcla reaccionan para formar uno o varios intermedios que posteriormente pueden interaccionar con CO<sub>2</sub>. La mezcla preferentemente se calienta con el fin de facilitar las reacciones entre los ingredientes de la misma. También se puede presurizar el reactor para facilitar la reacción entre los ingredientes o para controlar la temperatura de ebullición del líquido que contiene alcohol. Se usan temperaturas entre 40 °C y la temperatura de ebullición del líquido para que la reacción tenga lugar. Esta etapa típicamente tiene lugar aproximadamente durante 3h a 24 h a 50 °C para volúmenes de líquido de 100 a 3000 ml. Generalmente, se forma un producto líquido ligeramente amarillo (transparente u opaco) durante esta etapa. Temperaturas más elevadas reducen el tiempo necesario para que la reacción tenga lugar. La presión de CO<sub>2</sub> durante esta etapa puede variar de 0,001 a 200 bares por encima de presión atmosférica, no obstante se prefieren presiones por debajo de 10 bares.

**[Etapa 2]**

Hacer reaccionar la mezcla con CO<sub>2</sub>. En esta etapa, los productos intermedios formados durante la etapa 1 interaccionan con CO<sub>2</sub> para formar uno o varios tipos de productos intermedios carbonatados. La reacción se preforma preferentemente bajo agitación para facilitar la misma. Esta etapa se lleva a cabo a temperaturas que varían desde la temperatura de congelación hasta la temperatura de ebullición del líquido y presiones de CO<sub>2</sub> que varían de 1 a 12 bares. No obstante, temperaturas por debajo de 50 °C y presiones por debajo de 5 bares resultan beneficiosas para la carbonatación de los productos intermedios. Durante esta etapa, los productos intermedios carbonatados pueden formar un gel en el reactor, típicamente esto tiene lugar después de 4-6 días si la presión de CO<sub>2</sub> es de 1 bar y la temperatura es de 20 °C durante la etapa 2. El aumento de la presión o el ajuste de la temperatura pueden tener como resultado una formación de gel más rápida. No obstante, la formación de gel no resulta crucial para la formación del carbonato de magnesio final en la etapa 3. Generalmente, la etapa 2 tiene lugar 1-5 días, de manera que tiempos de reacción más largos tienen como resultado un rendimiento más elevado de carbonato de magnesio en el material final obtenido en la etapa 3.

**[Etapa 3]** Solidificación y secado del material. En esta etapa, el líquido o gel formado en el reactor durante la etapa 2 se secan con el fin de obtener un material sólido. Durante esta etapa, los productos intermedios carbonatados formados durante la etapa 2 se transforman en carbonato de magnesio anhidro. Una solidificación del material se asocia con este proceso de secado y la transformación en carbonato de magnesio se ve facilitada cuando los productos de la etapa 2 se secan a temperaturas entre 60 °C y 300 °C. No obstante, la transformación en carbonato de magnesio también ocurre a temperaturas más bajas, pero puede durar varias semanas si el secado se lleva a cabo a temperatura ambiente. Dependiendo de los intermedios formados durante la etapa 1 y 2, la presencia de agua durante la etapa 3 podría facilitar la transformación en carbonato de magnesio por medio de hidrólisis. Tras completar la transformación de los productos intermedios formados en la etapa 2 en carbonato de magnesio, pueden quedar trazas de material precursor que contiene Mg que no ha reaccionado en el producto final. Consideraciones cuidadosas con respecto a las condiciones durante la etapa 1 y 2 pueden minimizar la cantidad de material de precursor que no ha reaccionado en el producto final. El proceso de solidificación y secado de la etapa 3 puede incluir técnicas tales como secado por pulverización o secado en horno.

*Ejemplo específico:*

En una realización preferida de la invención se usa MgO como precursor-Mg y metanol (CH<sub>3</sub>OH) como el alcohol y las etapas del método comprenden:

**[Etapa 1]** Mezclar un precursor que contiene Mg y un líquido que contiene alcohol: se mezclan MgO (por ejemplo, 4 g) y metanol (CH<sub>3</sub>OH) (por ejemplo, 60 ml), se calienta la suspensión a una temperatura entre 50 °C y 70 °C durante 3-4 horas para formar el intermedio Mg(OH)(OCH<sub>3</sub>), lo más preferentemente a 50 °C. La disolución se agita de forma continua durante esta etapa.

**[Etapa 2]** Hacer reaccionar la mezcla con CO<sub>2</sub>:

Se presuriza la disolución, que ahora contiene Mg(OH)(OCH<sub>3</sub>), con 1-3 bares por encima de presión CO<sub>2</sub> atmosférica para formar el intermedio Mg(OCO)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y/o Mg(OCO)(OCH<sub>3</sub>)(OH). La presión de CO<sub>2</sub> se puede aplicar durante la etapa 1 también, es decir, cuando MgO y metanol se mezclan. En este momento, la temperatura está entre temperatura ambiente (es decir, 25 °C) y hasta aproximadamente 55 °C. La disolución se agita de forma continua durante esta etapa. Las temperaturas más elevadas disminuyen la solubilidad de CO<sub>2</sub> en el líquido, lo cual es negativo para la reacción, ya que CO<sub>2</sub> es necesario no solo para formar los intermedios descritos con anterioridad, sino también ya que el CO<sub>2</sub> extra puede disolverse en el líquido y unirse físicamente a los mismos intermedios. CO<sub>2</sub> disuelto en el líquido y CO<sub>2</sub> físicamente unido a Mg(OCO)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y/o Mg(OCO)(OCH<sub>3</sub>)(OH) es responsable de la formación de los microporos en el material cuando se libera en forma de gas tras la despresurización del recipiente de reacción y a continuación provoca una expansión del material. Además, la presión y un exceso de CO<sub>2</sub> son necesarios durante esta etapa para la formación posterior de poros en el material, es decir, para una transformación completa de MgO en MgCO<sub>3</sub> y también la formación de microporos, se requiere que la relación molar CO<sub>2</sub>:MgO sea mayor de 1:1. Esta etapa de reacción en la que se forma Mg(OCO)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y/o Mg(OCO)(OCH<sub>3</sub>)(OH) continua durante aproximadamente 2-4 días. Una presión y temperatura más elevadas conducen a una formación de gel más rápida pero también a una reacción menos completa.

A) Despresurización:

- 5 Tras 3-4 días se despresuriza el recipiente de reacción, la despresurización se hace rápido, es decir, en minutos. En este momento se forman los microporos en el material cuando se libera el CO<sub>2</sub> disuelto y físicamente unido como se ha comentado con anterioridad. Para permitir que el gel/líquido se expanda tras la liberación de CO<sub>2</sub>, se reduce la presión de gas de CO<sub>2</sub> hasta presión atmosférica, es decir, de 1 a 0 bares por encima de presión atmosférica, en el reactor y al mismo tiempo se aumenta la temperatura hasta 70-100 °C con el fin de disminuir la solubilidad de CO<sub>2</sub>
- 10 en el líquido/gel y para solidificar el material. Si el material está en forma de un líquido, en este momento, se convierte en un gel en cuestión de minutos cuando se aumenta la temperatura y la disolución se despresuriza. Se puede apreciar un hinchamiento visible del gel en este momento, antes de que el material se solidifique por completo. En este instante, se recomienda una temperatura por encima de 70 °C con el fin de solidificar el material de forma rápida, ya que este conserva los microporos en el material, a baja temperatura en esta etapa se produce
- 15 un material con una cantidad menor de microporos.

## B) Secado:

Para secar el material, se puede usar un horno, evaporador rotatorio u otro equipo de secado. Durante el secado del material, el tamaño de poro medio aumenta un poco (de aproximadamente 3 nm hasta aproximadamente 7 nm). Cuando se seca el material, los grupos orgánicos que permanecen en el material procedente de la síntesis se liberan, lo que provoca un aumento del tamaño de poro. Para una retirada completa de los grupos orgánicos (es decir, un material "puro"), se requiere un secado por encima de 250 °C, la pureza del material aumenta con la temperatura de secado.

Para analizar el material sintetizado en el ejemplo específico, se pueden usar preferentemente los siguientes métodos y equipo:

Las mediciones de sorción de nitrógeno se pueden llevar a cabo a 77 K usando un ASAP 2020 de Micromeritics. Las muestras se desgasifican a 95 °C a vacío durante 10 h antes del análisis con un punto de referencia de vacío de 10  $\mu\text{m}$  de Hg. El área superficial específica (SSA) se determina por medio de aplicación de una ecuación de 5 puntos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Brunauer S., Emmet PH, Teller E., J. Am. Chem. Soc., 1938, 60:309) hasta el intervalo de presión relativa 0,05-0,30 de la rama de adsorción de la isoterma. La distribución de tamaño de poro se determina usando el método DFT llevado a cabo con un soporte lógico DFT Plus de Micromeritics usando el modelo para adsorción de nitrógeno a 77 K para la geometría de curva-rendija sin regularización negativa y elevado suavizado ( $\lambda = 0,02000$ ).

El análisis de difracción de rayos-X (XRD) se puede llevar a cabo con un instrumento Bruker D8 TwinTwin usando radiación Cu-K $\alpha$ . Las muestras se trituran y se colocan sobre una dispositivo de sujeción de muestra de fondo cero de silicio antes del análisis. Se ajusta el instrumento para operar a 45 kV y 40 mA. Los análisis del difractograma se pueden llevar a cabo usando el soporte lógico EVA V2.0 de Bruker.

Se puede llevar a cabo espectroscopia de infra-rojos (FTIR) con un instrumento Bruker Tensor27 usando una células de diamante Platinum ATR. Se registran una exploración de fondo antes de la medición y se sustrae del espectro de muestra, 32 exploraciones son la señal promediada para cada espectro.

Los efectos de secado a temperatura elevada se muestran en la figura 30 en la que se muestran los datos de desprendimiento de gas emitido (EGA) procedentes de una muestra representativa de carbonato de magnesio de acuerdo con la invención. EGA detecta los productos de descomposición de un material, y en la figura 30 puede apreciarse que entre 100-250 °C, se detectan CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Esto se debe a los grupos de -OH y -OCH<sub>3</sub> restantes en el material, por encima de 250 °C el carbonato se descompone, lo cual se puede apreciar por medio de la formación masiva de CO<sub>2</sub> por encima de esta temperatura. La Figura 31 muestra el crecimiento del tamaño de poro en diferentes momentos de tiempo para un material almacenado a 70 °C y también calcinado a 300 °C, asociado a la descomposición de los grupos orgánicos. Se muestra la distribución de tamaño de poro para el material sintetizado de este modo (triángulo), que es el material directamente después de la etapa 3B anterior que se ha secado a 70 °C, el mismo material almacenado durante 1 (círculo) y 3 (estrella) meses a 70 °C y el mismo material que se ha calcinado (cuadrado), es decir, secado a 300 °C. La Tabla 1 muestra el volumen de los poros y las áreas superficiales asociadas al mayor tamaño de poro debido a la descomposición de los grupos orgánicos.

**Tabla 1.** Valores representativos para el área superficial específica (SSA), volumen de poros y anchuras medias de poro para el material tras diferentes condiciones de almacenamiento, tal y como se mide usando sorción de nitrógeno

Muestra	Tal y como se sintetiza	1 mes	3 meses	Calcinada
		70 °C aire	70 °C aire	300 °C N <sub>2</sub>
SSA [m <sup>2</sup> /g] <sup>a</sup>	638 ± 5	397 ± 3	387 ± 2	265 ± 1
Volumen total de poros [cm <sup>3</sup> /g] <sup>b</sup>	0,36	0,50	0,51	0,42
Anchura de poro DFT [nm] <sup>c</sup>	2,5	4,7	5,0	5,5
Volumen limitante de microporos [cm <sup>3</sup> /g] <sup>d</sup>	0,21 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,10 ± 0,00

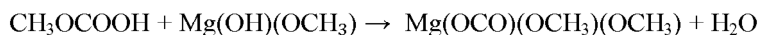
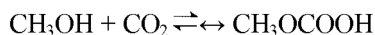
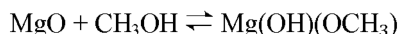
<sup>a</sup> Establecido con la ecuación BET, usando 5 puntos en el intervalo de presión relativa de 0,05 a 0,3

<sup>b</sup> Adsorción de punto individual a P/Po ≈ 1

<sup>c</sup> Establecido por medio de análisis de DFT de la isoterma de adsorción de nitrógeno

<sup>d</sup> De acuerdo con la ecuación D-A, la divergencia para todos los valores son menores de 0,001

Los mecanismos de reacción comprendidos en la realización preferida como se ha descrito anteriormente son:



5 En otro experimento de laboratorio, el carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la invención se forma en una reacción entre 120 ml de metanol y 8 g de MgO en atmósfera de CO<sub>2</sub>, lo cual conduce a la formación de un gel y la posterior solidificación y secado del producto obtenido. La temperatura inicial del recipiente de reacción que contiene metanol y MgO se ajusta a 50 °C y la presión de CO<sub>2</sub> se fija en 3 bares (por encima de presión atmosférica). Trascorridas 4 horas, se rebaja la temperatura hasta 25 °C y se rebaja la presión hasta 1 bar (por encima de presión atmosférica) en el recipiente de reacción. Tras un par de horas de reacción, la suspensión inicialmente de color  
10 blanco lechoso se vuelve un líquido opaco o traslúcido amarillento. Trascorridos aproximadamente 4 días, tiene lugar la formación de un gel en el recipiente de reacción y la reacción se termina de forma deliberada por medio de despresurización suave del recipiente de reacción. El gel se transfiere posteriormente a una bandeja y se seca en un horno ajustado a 70 °C, lo cual conduce a una solidificación y secado del gel. En este caso particular, el proceso de solidificación tiene lugar en menos de 1 h, aunque el proceso de secado dure varios días. Tras el secado, el material  
15 solidificado se tritura hasta formar un polvo, usando, por ejemplo, una molienda de bolas. Resulta obvio que el experto en la técnica puede escoger entre diversos procesos de trituración disponibles tales como mortero, impacto, atricción, molienda de chorro o cualquier otro tipo industrialmente apropiado. Alternativamente, el polvo se trata térmicamente tras la solidificación y secado como se ha descrito anteriormente antes de la trituración. Tras el secado por encima de 250 °C, el polvo obtuvo un área superficial de 240 m<sup>2</sup>/g y un volumen total de poros de 0,42 cm<sup>3</sup>/g.

20 En experimentos adicionales, el carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la invención se forma en una reacción entre 120 ml de metanol y 8 g de MgO en una atmósfera de CO<sub>2</sub>, lo cual conduce a la formación de un líquido y posterior solidificación y secado del producto obtenido. La temperatura inicial del recipiente de reacción de metanol y MgO se ajusta en 50 °C y la presión de CO<sub>2</sub> se ajusta en 3 bares (por encima de presión atmosférica). Trascorridas 4 horas, se rebaja la temperatura hasta 25 °C y se rebaja la presión hasta 1 bar (por encima de presión  
25 atmosférica) en el recipiente de reacción. Tras un par de horas de reacción, la suspensión de color blanco lechoso se transforma en un líquido ligeramente amarillo. Trascorridos 2 días, la reacción se termina de forma deliberada por medio de despresurización suave del recipiente de reacción. El líquido se transfiere posteriormente a una bandeja y se seca en un horno a 70 °C, lo cual conduce a una solidificación y secado del mismo. En este caso particular, el proceso de solidificación tarda menos de 1 hora, mientras que el proceso de secado dura varios días. Tras el secado, el material solidificación se tritura hasta obtener un polvo, usando, por ejemplo, un molino de bolas. Resulta obvio que el experto en la técnica puede escoger entre diversos procesos de trituración disponibles tales como mortero, impacto, atricción, molienda de chorro o cualquier otro tipo industrialmente apropiado. Alternativamente, el  
30 polvo se trata térmicamente tras la solidificación y secado como se ha descrito anteriormente antes de la trituración.

35 Los materiales actualmente preferidos para comenzar la reacción de formación del carbonato de magnesio amorfo incluyen MgO, CO<sub>2</sub> y un alcohol, tal como, por ejemplo, metanol.

Dos aspectos del método de síntesis del carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la invención merecen discusión adicional. Si simplemente se hace pasar CO<sub>2</sub> (borboteo) a través de una suspensión metanólica de MgO u otro material que contenga magnesio a presión atmosférica, no se aprecia ninguna reacción. Durante el desarrollo de los materiales particulares de carbonato de magnesio amorfo, sorprendentemente los inventores han descubierto  
40 que el gas de CO<sub>2</sub> moderadamente presurizado (preferentemente ≈ 1-3 bares por encima de presión atmosférica o más) en un recipiente sellado saturado con CO<sub>2</sub> convierte MgO en carbonato de magnesio anhidro en presencia de metanol. Nada de la técnica anterior sugiere que (a) se pueda producir carbonato de magnesio anhidro en suspensiones alcohólicas y (b) es más favorable que la presión moderada produzca el efecto deseado. Por el contrario, las consideraciones preliminares sugieren que no se puede obtener carbonato de magnesio a partir de suspensiones metanólicas, a diferencia de los carbonatos de Ca, Ba y Sr. Los inventores también han encontrado que la presión de CO<sub>2</sub> en el recipiente de reacción tiene un efecto drástico sobre el tiempo de formación de gel, que disminuye tres veces cuando se mantiene la presión en 3 bares por encima de la presión atmosférica durante toda la reacción. Los inventores han observado que la presión excesiva también puede tener como resultado un menor rendimiento de carbonato de magnesio en el producto final y produce más trazas de MgO que no ha reaccionado.

50 **Ejemplos**

## EJEMPLO 1

MgO	8 g
Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

Se colocaron 8 g de MgO en una botella de vidrio junto con 120 ml de metanol y un imán de agitación. Se colocó la disolución bajo 3 bares de presión de CO<sub>2</sub> por encima de presión atmosférica y se calentó hasta 50 °C. Tras aproximadamente 3 horas, se permitió enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se rebajó la presión de CO<sub>2</sub> hasta 1 bar por encima de presión atmosférica. La suspensión inicialmente de color blanco lechoso del recipiente de reacción se transformó gradualmente en un líquido ligeramente amarillento en el recipiente de reacción tras un par de horas. La reacción continuó durante aproximadamente 4 días hasta que se hubo formado un gel en el recipiente de reacción. Posteriormente, se llevó la presión en el recipiente de reacción hasta presión atmosférica y se recogió el gel y se colocó en una bandeja para el secado en un horno a 70 °C. Así, se solidificó el gel en una hora. Se dejó el material solidificado en el horno para el secado durante 2 días.

## Caracterización de material, ejemplo 1

El material seco formó un polvo grueso que fue principalmente amorfo con trazas de MgO cristalino y que no había reaccionado, véase patrón de Difracción de Rayos-X (XRD) de la Figura 1. Los picos agudos a 43° y 62° 2θ se originaron a partir de MgO sin reaccionar aunque el pico halo entre 25° y 40° 2θ es indicativo de al menos una fase amorfa.

La espectroscopia de Raman revela que el polvo está formado, de hecho, por carbonato de magnesio, véase la Figura 2, donde la banda a  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$  corresponde con la vibración del grupo de carbonato. Además, un halo ancho, o el denominado pico de Boson, con un máximo a  $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$  da testimonio adicional del carácter amorfo del polvo.

Cuando se examina con espectroscopia de infra-rojos de transformada de Fourier (FTIR), véase la Figura 10, el material muestra bandas de absorción a  $\approx 1440 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$  y  $\approx 850 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponden todas al grupo de carbonato. No se aprecia agua de cristalización en este espectro.

El carácter anhidro del material en bruto se confirma de forma adicional por medio de Análisis Gravimétrico Térmico (TGA), véase la Figura 3, donde la pérdida con un máximo a 150 °C se debe a la pérdida de los grupos orgánicos restantes. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS) confirma la naturaleza anhidra del carbonato de magnesio: se registraron los espectros resueltos energéticamente para los picos Mg<sub>2p</sub> y O<sub>1s</sub>, véase las Figuras 9 y 11. La posición del pico Mg<sub>2p</sub> a 52,1 eV y el pico O<sub>1s</sub> a 533,5 eV son indicativas de carbonato de magnesio, y el pico O<sub>1s</sub> no contiene ningún componente para el agua del cristal, lo cual de lo contrario aparecería a 533-533,5 eV. La protuberancia observada en 535,6 eV se ubica entre las energía de unión para el agua líquida (539 eV) y el hielo (533 eV) y además es representativa del agua adsorbida en superficie que se ha descrito previamente para el agua adsorbida en superficie sobre las fibras de carbono. La protuberancia observada a 531,0 eV muestra la presencia de MgO en el polvo. No se apreció presencia alguna de Mg(OH)<sub>2</sub> en el volumen que, como cabría esperar, habría resultado en un pico a 532,4 eV.

Con el fin de analizar la estructura de poro y la capacidad de sorción de agua del carbonato de magnesio amorfo producido de acuerdo con la presente invención, se llevaron a cabo análisis de sorción de N<sub>2</sub> y vapor de H<sub>2</sub>O. La Figura 6 muestra la isoterma de sorción de N<sub>2</sub> para el carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención y muestra un forma típica Tipo 1 de la isoterma de acuerdo con la clasificación IUPAC, que es indicativa de un adsorbente microporoso. La ausencia de histéresis entre las ramas de adsorción y desorción en la isoterma de N<sub>2</sub> es una característica distinta para la parte microporosa. La Figura 5 muestra la isoterma para el vapor de H<sub>2</sub>O adsorbido sobre el carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención, que proporciona información sobre la interacción de los materiales con las moléculas de agua.

Basándose en la adsorción masiva de vapor de H<sub>2</sub>O a bajos valores de HR, resulta evidente que el material de carbonato de magnesio amorfo producido, de acuerdo con la presente invención, interacciona de forma intensa con las moléculas de agua y muestra un intenso comportamiento hidrófilo. La cantidad limitada de desorción a partir del material cuando se reduce HR de un  $\approx 95 \%$  a un  $\approx 5 \%$  es una prueba más de la interacción fuerte que existe entre las moléculas de agua y el carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención. No obstante, debería apreciarse que no se observan signos de formación de hidrato del material usando XRD una vez completa la isoterma y que es posible repetir la isoterma con un resultado similar tras el tratamiento térmico del carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención a temperatura moderada (95 °C).

Se analizaron ambas isotermas para establecer tanto el área superficial específica (SSA) del material de acuerdo con la ecuación de Baunauer-Emmet-Teller (BET), como las propiedades micro-porosas de acuerdo con el modelo de Dubinin-Astakhov (D-A), véase Tabla 2.

Debería apreciarse que el volumen total de poros proporcionado en la Tabla 2 hace referencia al volumen total de los poros rellenos con gas de nitrógeno a una presión de saturación en un experimento de sorción de nitrógeno llevado a cabo a 77 K. Esto es también el volumen de poros referidos en otro momento en el texto, cuando se proporciona un volumen de poros sin referencia a un intervalo específico del tamaño de poro.

5 La naturaleza hidrófila del material quedó reflejada de forma adicional en la mayor energía característica para la adsorción de H<sub>2</sub>O en comparación con N<sub>2</sub>. La discrepancia en el volumen de micro-poro limitante ( $w_0$ ) - en el que el valor obtenido en la isoterma de N<sub>2</sub> es el que normalmente se presenta en la bibliografía - y el tamaño de poro equivalente modal obtenido a partir de dos isotermas es la más probable, debido a la interacción específica de sitio entre las especies de H<sub>2</sub>O y el material, no solo en los microporos sino también en el exterior del material y en los poros mayores de 2 nm.

10 Se observa que los SSA del polvo de carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención son de  $\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$  que es hasta dos órdenes de magnitud mayor que los correspondientes valores presentados para cualquier forma de carbonato de magnesio, con análogos comerciales (cristalinos) que típicamente tienen SSAs de aproximadamente  $4\text{-}18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Para el carbonato de magnesio amorfo previamente presentado producido por medio de descomposición térmica de formas de carbonato de magnesio hidratado, el SSA más elevado en la bibliografía es de  $\approx 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . De hecho, el SSA observado para el carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con las presentes invenciones es extraordinariamente elevado, no solo para el carbonato de magnesio, sino también para los carbonatos alcalino térreos y minerales en general. Esto coloca al carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención en la clase exclusiva de nanomateriales de elevado área superficial que incluyen sílice mesoporosa, zeolitas, armazones orgánicos metálicos (MOFs) y nanotubos de carbono.

20 *Tabla 2. Características estructurales y químicas del carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención obtenido a partir de isotermas de N<sub>2</sub> y vapor de H<sub>2</sub>O.*

Adsorbato	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
SSA <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)	800 ± 3,60	-
Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,47	-
$w_0$ , volumen <sup>3</sup> de microporo limitante (cm <sup>3</sup> /g)	0,28 ± 0,000559	0,16 ± 0,0102
Área superficial equivalente en microporos <sup>3</sup> (m <sup>2</sup> /g)	549	478
Energía característica de adsorción <sup>3</sup> (kJ/mol)	11,4	41,0
Anchura <sup>3</sup> de poro equivalente modal (nm)	1,75	1,09
Coefficiente de correlación de ajuste <sup>3</sup>	0,999	0,977

<sup>1</sup> De acuerdo con la ecuación BET de 5 puntos aplicada en el intervalo de presión relativa de 0,05 a 0,3

<sup>2</sup> Adsorción de punto individual a  $P/P_0 \approx 1$

25 <sup>3</sup> De acuerdo con la ecuación de Dubinin-Astakhov

30 La distribución de tamaño de poro (véase Figura 8) de la muestra se evaluó usando el soporte lógico DFT Plus de Micromeritics usando el modelo para nitrógeno a 77 K sobre carbono con poros con forma de rendija. La distribución acumulada de tamaño de poro basada en DFT proporciona que aproximadamente un 98 % del volumen de poros está constituido por poros con un diámetro menor de 6 nm mientras que el volumen de poros restante está formado por poros con una distribución amplia de tamaño entre 8 y 80 nm centrada en aproximadamente 16 nm. Como se puede apreciar en la Figura 8, el volumen acumulado de poros con un diámetro menor de 10 nm está por encima de 0,40 cm<sup>3</sup>/g. Cuando se examina con microscopía electrónica de barrido (SEM), estos poros grandes son claramente visibles en algunas partes del material como se ilustra en la Figura 12. Estos poros grandes, no obstante, no resultan visibles en todo el material, lo que resulta coherente con la contribución limitada al volumen total de poros de dichos poros.

35 La capacidad de sorción de agua del material es interesante desde el punto de vista industrial y tecnológico y, además, se compara con tres desecantes disponibles comercialmente, como son, sílice pirógena (SSA:  $196 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), hidromagnesita (SSA:  $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y Zeolita Y micro porosa (SSA:  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , relación sílice/alúmina 5,2:1), véase la Figura 5. La isoterma de adsorción de vapor de H<sub>2</sub>O para el carbonato de magnesio anhidro de acuerdo con la presente invención muestra similitudes con la zeolita hidrófila a valores de RH muy bajos (< 1 %) y muestra una capacidad de adsorción incluso más elevada para el carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente

40



invención, en comparación con la zeolita a valores de RH entre un 1 y un 60 %. Este comportamiento contrasta en gran medida con el de los dos otros materiales no porosos que principalmente adsorben H<sub>2</sub>O a HR > un 60 %. El comportamiento de adsorción de vapor de H<sub>2</sub>O para el carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención también se estudió por medio de sorción de vapor dinámica (DVS) que confirmó que el material tiene una capacidad extraordinaria de adsorber vapor de H<sub>2</sub>O, incluso a valores de HR extremadamente bajos, una propiedad altamente deseable para desecantes en diversas aplicaciones. El calentamiento de la muestra hasta 95 °C pareció regenerar la capacidad de sorción de agua sin ningún cambios de fase de cristal.

Se utilizó la caracterización descrita anteriormente, al menos de forma parcial, para los ejemplos descritos a continuación.

#### 10 Ejemplo 2

Como se describe en el Ejemplo 1, pero donde el polvo obtenido se trató térmicamente a 70 °C durante 7 días. Se demostró que las partículas estuvieron formadas por un material similar a uno del Ejemplo 1, tal como, carbonato de magnesio amorfo y anhidro con trazas de MgO. No obstante, el área superficial específica se demostró que era de 454 m<sup>2</sup>/g, con una distribución de tamaño de poro distinta de aproximadamente 6 nm. Como se puede apreciar en la Figura 14, el volumen acumulado de poro con un diámetro menor de 10 nm está por encima de 0,7 cm<sup>3</sup>/g. La isoterma de adsorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro obtenida por medio de análisis DFT de la isoterma de nitrógeno para esta muestra se muestran en la Figura 13 y 14, respectivamente. La distribución de tamaño de poro bien definida es similar a la encontrada en materiales de sílice mesoporosos ordenados y en cualquier otro encontrado de forma rara. También, este material se asocia con la isoterma de sorción de vapor de H<sub>2</sub>O similar a la descrita en el Ejemplo 1.

#### Ejemplo 3

Como se describe en el Ejemplo 1, pero donde el líquido se secó por pulverización antes de la formación del gel en el recipiente de reacción.

El líquido obtenido tras la reacción entre MgO y metanol se transformó en partículas cuando se secó por pulverización. Se demostró que las partículas estaban formadas por un material similar al del Ejemplo 1, tal como, carbonato de magnesio amorfo con trazas de MgO. El tamaño medio de partícula fue de aproximadamente 1 µm de diámetro determinado por medio de análisis SEM, imagen SEM en la Figura 15. El área superficial de las partículas obtenidas fue de 68,5 m<sup>2</sup>/g, como se determina por medio de análisis BET.

La sorción de vapor de agua del material secado por pulverización a diferente valor de HR que varía de 0-100 % se muestra en la Figura 16. Como se puede apreciar en la Figura 17, el volumen acumulado de poros con un diámetro menor de 10 nm está por encima de 0,018 cm<sup>3</sup>/g. La isoterma de adsorción de nitrógeno para el carbonato de magnesio de la presente invención en este ejemplo se muestra en la Figura 18.

Cuando se colocaron 0,8 g de carbonato de magnesio seco de la presente invención producido en el presente ejemplo en una cámara sellada con una HR de un 100 % a temperatura ambiente, el peso de la muestra aumentó hasta 2,2 g mediante adsorción y captación de agua en 48 h tal y como se muestra en la Figura 20. El material continuó ganando peso durante varios días.

#### Ejemplo 4

Como se describe en el Ejemplo 1 pero con el material preparado con etanol en lugar de metanol

MgO	8 g
Etanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

El intento con etanol como disolvente no tuvo como resultado ninguna formación de gel visible en el recipiente de reacción. No obstante, cuando se colocó el líquido en un horno ajustado a ≤ 70 °C, se formó un gel que solidificó y posteriormente se transformó en un polvo cuando se secó. Este polvo contenía grandes cantidades de MgO que no había reaccionado, pero también compartió algunas de las características de los polvos previamente preparados en el Ejemplo 1. También contenía carbonato de magnesio, que se considera que es el motivo para la solidificación del líquido etanólico, una vez colocado en el horno como se verificó por medio de XRD. Sorprendentemente, el área superficial de este material fue de 737 m<sup>2</sup>/g, que está de acuerdo con el carbonato de magnesio producido con metanol.

Tras varias semanas en el recipiente de reacción (a temperatura ambiente y presión atmosférica), se formó un gel transparente en la parte superior del recipiente. El gel transparente también consistió en carbonato de magnesio amorfo con trazas de MgO como se caracterizó por medio de XRD y FT-IR. El área superficial de este material es de 225 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 1,55 cm<sup>3</sup>/g. El volumen de poros menor de 10 nm de anchura es de 0,8 cm<sup>3</sup>/g,

véase la Figura 19.

#### Ejemplo 5

Como se describe para el Ejemplo 1, pero preparado con adición de tolueno.

MgO	8 g
Metanol	46 ml
Tolueno	74 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

- 5 El tolueno aceleró la formación de carbonato de magnesio en el presente ejemplo en el que se redujo el tiempo de formación de gel en comparación con cuando se usó únicamente metanol, no obstante el área superficial del material obtenido fue en este caso de 222 m<sup>2</sup>/g y el volumen de poros fue de 0,78 cm<sup>3</sup>/g, con una distribución amplia de tamaño de poro que varió de aproximadamente 4 nm de diámetro a 30 nm, con un máximo a 10 nm. El volumen de poros con diámetro menor de 10 nm es de 0,36 cm<sup>3</sup>/g, véase la Figura 21.

#### Ejemplo 6

- 10 Como se describe en el Ejemplo 1, pero con una cantidad mayor de metanol, y formación de gel a través de mayor temperatura. Tras 4 días de reacción, la temperatura en el recipiente de reacción aumentó hasta 30 °C, lo cual provocó que el líquido se transformara en un gel.

MgO	8 g
Metanol	140 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

- 15 Se demostró que el carbonato de magnesio amorfo obtenido de acuerdo con la presente invención estaba formado por carbonato de magnesio amorfo y anhidro y MgO cristalino como en el Ejemplo 1. El carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención en el presente ejemplo tuvo un área superficial de 400 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de 0,97 cm<sup>3</sup>/g y una distribución estrecha de tamaño de poro alrededor de 8 nm. El volumen de los poros con un diámetro de poro menor de 10 nm es de 0,91 cm<sup>3</sup>/g, véase la Figura 22.

#### Ejemplo 7

Como se describe en el Ejemplo 1 pero con la presión de síntesis más elevada.

MgO	8 g
Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 bar (por encima de presión atmosférica)

- 20 En el presente experimento, se mantuvo la presión del gas en 3 bares hasta que se hubo formado el gel en el recipiente de reacción. Esto condujo a una reacción más rápida (3 veces más rápida) en comparación con el Ejemplo 1. Se comprobó que el material obtenido, una vez más, consistió en carbonato de magnesio amorfo y anhidro con trazas de MgO como se describe en el Ejemplo 1. El área superficial medida por medio de adsorción de gas para el material obtenido en el presente experimento fue de 309 m<sup>2</sup>/g con un volumen de poros de 0,575 cm<sup>3</sup>/g.
- 25 La distribución de tamaño de poro basado en DFT mostró diámetros de poro entre 4-8 nm, con un máximo alrededor de 6 nm. El volumen de poros con diámetro menor de 10 nm es de 0,53 cm<sup>3</sup>/g, véase la Figura 23.

#### Ejemplo 8

- 30 Tal y como se describe en el Ejemplo 1 pero con una cantidad menor de MgO, y formación de gel a través de mayor temperatura. Tras 4 días de reacción, se aumentó la temperatura en el recipiente de reacción hasta 40 °C, lo cual provocó que el líquido se transformara en un gel.

MgO	6 g
Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	1 & 3 bar (por encima de presión atmosférica)

5 Se demostró que el carbonato de magnesio obtenido de acuerdo con la presente invención estaba compuesto de carbonato de magnesio anhidro y amorfo y MgO cristalino como en el Ejemplo 1. El área superficial del material obtenido fue de 284 m<sup>2</sup>/g con un volumen total de poros de 0,93 cm<sup>3</sup>/g y una distribución estrecha de tamaño de poro de aproximadamente 8,5 nm. El volumen de poros con diámetro menor de 10 nm es de 0,54 cm<sup>3</sup>/g, véase la Figura 24.

Ejemplo 9

Como se describe en el Ejemplo 1, pero con una temperatura de síntesis más baja.

MgO	8 g
Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

10 En el presente experimento, se mantuvo la temperatura de reacción en temperatura ambiente hasta que se formó un gel en el recipiente de reacción. Esto condujo a una reacción significativamente más lenta en comparación con el Ejemplo 1. Se demostró que el material obtenido, una vez más, consistió en carbonato de magnesio amorfo y anhidro, con trazas de MgO como se describe en el Ejemplo 1, con características similares.

Ejemplo 10

Tal y como se describe en el Ejemplo 1, pero con adición de diversas cantidades de CaO.

Relación MgO/Ca(OH) <sub>2</sub>	1:1 - 1:0 (8 g)
Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

15 El aumento de las cantidades de Ca(OH)<sub>2</sub> en la fase de polvo antes de la reacción condujo a mayores cantidades de CaCO<sub>3</sub> amorfo en el material resultante. El almacenamiento de los materiales a humedades relativamente elevadas durante un tiempo ampliado cristalizó el contenido de CaCO<sub>3</sub> amorfo en el carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención. El carbonato de magnesio amorfo y anhidro se obtuvo todavía durante todos los experimentos.

20 Cuando se preparó con un 5 % en peso de Ca(OH)<sub>2</sub> en la fase de polvo, el área superficial del material de la presente invención fue de 570 m<sup>2</sup>/g, con un volumen total de poros de 0,63 cm<sup>3</sup>/g, y una distribución estrecha de tamaño de partícula alrededor de 4,5 nm. El volumen de poros con diámetro menor de 10 nm es de 0,58 cm<sup>3</sup>/g, véase la Figura 25.

Ejemplo 11

Como se describe en el Ejemplo 1, pero con adición de diversas cantidades de SrO.

Relación MgO/SrO	1:1 - 1:0 (8 g)
Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

25 Las cantidades crecientes de SrO en la fase de polvo antes de la reacción condujeron a cantidades crecientes de SrCO<sub>3</sub> cristalino en el material resultante. El carbonato de magnesio amorfo y anhidro se obtuvo todavía durante todos los experimentos.

Ejemplo 12

Como se describe en el Ejemplo 1, pero con adición de diversas cantidades de BaO.

Relación MgO/BaO	1:1 - 1:0 (8 g)
Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

Las cantidades crecientes de BaO en la fase de polvo antes de la reacción condujeron a cantidades crecientes de BaCO<sub>3</sub> cristalino en el material resultante. El carbonato de magnesio amorfo y anhidro se obtuvo todavía durante todos los experimentos.

## Ejemplo 13

- 5 Como en el ejemplo 3, pero revestido por centrifugación en lugar de secado por pulverización. Se revistió el líquido por centrifugación sobre una oblea de silicio y se secó a 70 °C, lo cual tuvo como resultado un revestimiento del carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención sobre la oblea de silicio.

## Ejemplo 14

- 10 Como en el Ejemplo 3 pero el líquido se filtró a través de una membrana filtrante que tenía un valor límite de tamaño de poro de aproximadamente 200 nm para obtener un líquido transparente y claro. El líquido se almacenó posteriormente a 1 bar (por encima de presión atmosférica) con gas de CO<sub>2</sub> hasta que se formó un gel. El gel se transfirió posteriormente a una bandeja y se colocó en un horno a 70 °C para solidificación y secado. El producto obtenido consistió en carbonato de magnesio amorfo y anhidro de alta pureza de la presente invención.

## Ejemplo 15

- 15 Como se describe en el Ejemplo 1 pero se despresurizó el recipiente de reacción antes de la formación del gel (después de 3 días de reacción) y se dejó el líquido en el recipiente a temperatura ambiente y en condiciones ambientales durante 2 semanas antes de colocarlo en un horno a 70 °C.

MgO	8 g
Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

- 20 El líquido formado en el recipiente de reacción se transformó en un gel cuando se dejó en reposo durante 24 h en condiciones ambientales. Cuando se colocó el gel en el horno tras 2 semanas, se solidificó y el material se secó. Esto produjo un material sólido con la misma composición que se describe en el Ejemplo 1, es decir, carbonato de magnesio amorfo y anhidro con trazas de MgO. No obstante, el SSA del material final en este ejemplo fue sustancialmente más bajo (77 m<sup>2</sup>/g) en comparación con el material del Ejemplo 1 y tuvo un volumen total de poros de 0,47 cm<sup>3</sup>/g con una distribución de tamaño de poro diferente alrededor de 20 nm, véase la figura 26 y 27. El volumen de poros correspondiente a los poros más pequeños de 10 nm de diámetro fue únicamente de 0,0043 cm<sup>3</sup>/g en el presente ejemplo, como se ilustra en la Figura 27, que esencialmente corresponde a una ausencia de micro poros de acuerdo con la definición usada en la presente memoria. La ausencia de microporos y el volumen de poro bajo en el material final producido en el presente ejemplo provocó una disminución drástica en la capacidad de sorción de vapor de agua, en comparación con los materiales de los Ejemplos 1 y 2. Las características de sorción de agua del material en este ejemplo se muestran en la Figura 28.

## 30 Ejemplo 16

Como se describe en el Ejemplo 1 pero con varias temperaturas y presiones durante la etapa inicial de la reacción de síntesis. La etapa inicial de la reacción es el tiempo que tarda en formarse el líquido ligeramente amarillo (aproximadamente 3 horas en el Ejemplo 1).

MgO	8 g
Metanol	120 ml
Presión de CO <sub>2</sub> de reacción inicial	de 0,001 bar a 79 bares (por encima de presión atmosférica)
Temperatura de reacción inicial	de 0 °C a justo por debajo de la temperatura de ebullición (máximo 100 °C)
Presión CO <sub>2</sub> de reacción posterior	1 bar (por encima de presión atmosférica)
Temperatura de reacción posterior	25 °C

- 35 La temperatura de ebullición del metanol varía con la presión y además se ajustó la temperatura de síntesis en el presente ejemplo para que el metanol nunca hirviese a la presión real. Las temperaturas y presiones crecientes en la etapa de reacción inicial tuvieron como resultado una formación más rápida del líquido ligeramente amarillo en el recipiente de reacción. A temperaturas y presiones más bajas, no se apreció un cambio de color de forma visual y la etapa inicial de la reacción se concluyó trascurridas 6 horas. Se obtuvo un rendimiento más bajo de carbonato de magnesio en los materiales finales para la síntesis llevada a cabo a temperatura y presión inicial más bajas.

## Ejemplo 17

Como en el Ejemplo 1 pero con diversas presiones y temperaturas durante la etapa posterior de la reacción de síntesis. La etapa de reacción posterior es la fase de la reacción que sigue, cuando preferentemente se ha formado el líquido ligeramente amarillo.

MgO	8 g
Metanol	120 ml
Presión de CO <sub>2</sub> de reacción inicial	3 bares (por encima de presión atmosférica)
Temperatura de reacción inicial	50 °C
Presión CO <sub>2</sub> de reacción posterior	de 0,001 bar a 79 bares (por encima de presión atmosférica)
Temperatura de reacción posterior	de 0 °C a por debajo de ebullición (máximo 100 °C)

- 5 La temperatura de ebullición del metanol varía con la presión y además se ajustó la temperatura de síntesis en el presente ejemplo para que el metanol nunca hirviese a la presión usada. El rendimiento más elevado de carbonato de magnesio en los materiales finales se obtuvo a presiones de aproximadamente 1 bar (por encima de presión atmosférica) y temperaturas por debajo de 50 °C. No obstante, se obtuvieron diversas cantidades de carbonato de magnesio durante todos los experimentos.

## 10 Ejemplo 18

Como se describe en el Ejemplo 1 pero con temperaturas más elevadas durante la etapa de solidificación.

Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)
Temperatura de solidificación	de 75 °C a 300 °C

Esto produjo materiales de carbonato de magnesio con características similares al caso del Ejemplo 1.

## Ejemplo 19

Como se describe en el Ejemplo 1 pero con temperaturas más bajas durante la etapa de solidificación.

Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)
Temperatura de solidificación	25 °C

- 15 Esto produjo materiales amorfos y de área superficial baja.

## Ejemplo 20

Como se describe en el Ejemplo 1 pero por debajo de la temperatura de congelación del metanol.

MgO	8 g
Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

En este caso, no hubo reacción alguna.

## Ejemplo 21

- 20 Como se describe en el Ejemplo 1 pero preparado con pentano en lugar de metanol

MgO	8 g
Pentano	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

En este caso, no hubo reacción alguna.

Ejemplo 22

Como se describe en el Ejemplo 1 pero con adición de varias cantidades de agua

MgO	8 g
Pentano	120 ml
H <sub>2</sub> O	5-100 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

5 En este caso, se formaron fase cristalinas de carbonatos de magnesio. A concentraciones de agua más elevadas, se hidrataron los materiales resultantes al tiempo que los materiales formados a concentraciones de agua más bajas fueron de naturaleza más anhidra.

Ejemplo 23

Como se describe en el Ejemplo 1 pero se borboteó CO<sub>2</sub> a través de la suspensión metabólica de MgO.

MgO	8 g
Metanol	120 ml

En este caso, no hubo reacción alguna.

Ejemplo 24

10 Como se describe en el Ejemplo 1 pero con un 50 por ciento volumétrico de agua.

MgO	8 g
Pentano	60 ml
H <sub>2</sub> O	60 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	3 & 1 bar (por encima de presión atmosférica)

En este caso, se formó nesquehonita cristalina, véase la Figura 29. El material tuvo un área superficial baja y no fue no poroso y además la presencia de 60 ml de agua en 60 ml de metanol no condujo al resultado deseado.

Ejemplo 25

Como se describe en el Ejemplo 1 pero con Mg(OH)<sub>2</sub> en lugar de MgO como material de partida.

Mg(OH) <sub>2</sub>	8 g
Metanol	120 ml
CO <sub>2</sub> (gas)	1 & 3 bar (por encima de presión atmosférica)

15 En este caso, no hubo reacción alguna, además el uso de Mg(OH)<sub>2</sub> como material de partida cuando se usaron las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo 1 no condujo al resultado deseado.

Ejemplo 26

Como se describe en el Ejemplo 1 pero con Mg(OCH)<sub>3</sub> en lugar de MgO como material de partida.

Mg(OCH) <sub>3</sub>	50 ml (10 % en peso de Mg(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> en metanol)
CO <sub>2</sub> (gas)	1 & 3 bar (por encima de presión atmosférica)
Agua	0,87 ml

20 En este ejemplo, se colocaron metóxido de magnesio y agua en un recipiente de reacción bajo presión de dióxido de carbono, se ajustó la presión de dióxido de carbono en 3 bares por encima de presión atmosférica para las primeras 3 horas y a continuación se rebajó a 1 bar por encima de presión atmosférica para el tiempo de reacción restante. La temperatura se ajustó en 50 °C durante las primeras 3 horas y a continuación temperatura ambiente durante el tiempo de reacción restante. La disolución en el recipiente de reacción se volvió amarilla en 1 horas y trascurridas 12 horas se formó un polvo en el recipiente de reacción, se caracterizó este polvo como metil carbonato de magnesio  
25 basado en el espectro de IR en la figura 32. Además, en este ejemplo no se formó carbonato de magnesio y, por

tanto, usados estas condiciones  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  no es un material de partida preferido.

#### Ejemplo 27

5 Se preparó el material de carbonato de magnesio restante como en el ejemplo específico usando una temperatura de secado/calcinación de 250 °C. En este ejemplo, el material de carbonato de magnesio y el material de zeolita Y se secaron a 250 °C durante la noche, a continuación se colocaron ambas muestras en un desecador saturado con vapor de agua, es decir un 100 % de humedad relativa, a temperatura ambiente durante 18 horas. Tras ello, se compararon la energía de regeneración entre las dos muestras usando un instrumento de TGA, más precisamente un analizador Termogravimétrico de Mettler Toledo, instrumento modelo TGA/SDTA851e con una temperatura de aumento de 3 °C/minuto.

10 Se llevaron a cabo las mediciones bajo flujo de aire. Los resultados se muestran en la figura 33, como se puede apreciar en la figura a 150 °C el material de carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención tuvo una pérdida de un 40 % en peso más que la Zeolita Y y aproximadamente se requiere una temperatura 65 °C más elevada para una retirada completa en el material de Zeolita Y, en comparación con el material de carbonato de magnesio.

#### 15 Ejemplo 28

En este ejemplo, se usa el carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención como excipiente farmacéutico. A modo de ejemplo ilustrativo, se formuló ibuprofeno amorfo usando el carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención.

#### *Introducción al Ejemplo 28*

20 Durante las últimas décadas, la pobre solubilidad acuosa de los principios activos farmacéuticos (APIs) ha sido uno de los retos más desafiantes para la industria farmacéutica. Aproximadamente un 40 % de los fármacos recién comercializados tienen baja solubilidad y un 80-90 % de los candidatos a fármacos del canal R&D fallan debido a problemas de solubilidad. Debido a la pobre solubilidad, estos fármacos tienen baja biodisponibilidad y/o una aparición lenta de la acción, y esto puede conducir a un efecto terapéutico limitado e insuficiente. Por tanto, se ha puesto mucho esfuerzo en solucionar esta cuestión usando distintos tipos de estrategias que incluyen formulaciones salinas, reducción de tamaño de partícula de API, uso de agentes de solubilidad, dispersiones sólidas, mezclas co-  
25 molidas y pro-fármacos. No obstante, existen todavía limitaciones prácticas de estas técnicas. Por ejemplo, la formación de sal se encuentra disponible para los fármacos ácidos y básicos, no obstante no es viable para los compuestos neutros y puede resultar difícil para la formación de sales de bases muy débiles y ácidos. Incluso si se pudiera formar una sal estable, la conversión de una sal en un ácido o base de forma escasamente soluble puede tener lugar tanto *in vitro* como *in vivo*; como para la reducción de tamaño de partícula, este método puede conducir a la formación de cargas estáticas y conducir a dificultades. En este sentido, se ha sugerido la preparación y estabilización de API en su estado amorfo. Típicamente, se usan polímeros orgánicos tales como polietileno glicol (PEG) y polivinil pirrolidona (PVP) en dispersiones sólidas con esta finalidad. No obstante, este enfoque cuenta con los problemas de estabilidad química de los productos y la dificultades en los procesos industriales de fabricación.  
30 Recientes desarrollos en la ciencia de nanotecnología han proporcionado nuevo material que se puede usar para estabilizar los APIs amorfos. Se ha descubierto que las estructuras mesoporosas (poros con un diámetro entre 2 y 50 nm) en los materiales tienen la capacidad de evitar de forma eficaz la cristalización de las sustancias amorfas.

#### *Síntesis de materiales para el Ejemplo 28*

40 Se obtuvieron óxido de magnesio (MgO) e ibuprofeno en Sigma-Aldrich, Suecia. Se adquirieron metanol y etanol de VWR International, Suecia. Se obtuvo  $\text{CO}_2$  de Air Liquide, Suecia. Se usaron todas las sustancias químicas tal y como se recibieron.

45 Se sintetizó el carbonato de magnesio como se muestra a continuación: se mezclaron 170 g de MgO y 2,5 l de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 500 rpm en un reactor de presión de Ecoclave de 5 l de Büchi. Se presurizó el reactor con 3 bares de  $\text{CO}_2$  y se llevó a cabo la reacción a 55 °C. Transcurridos 4 días, se rebajó la temperatura hasta temperatura ambiente y se despresurizó el reactor. Se secó el producto a 75 °C en un horno de vacío durante 3 días y a continuación se calcinó a 250 °C durante 6 horas. Se llevó a cabo la calcinación con el fin de garantizar la descomposición de los intermedios orgánicos formados en la reacción llevada a cabo en el reactor presurizado. Tras esta descomposición, se forma carbonato de magnesio.

#### 50 *Procedimiento de carga del fármaco para el Ejemplo 28*

55 Se incorporó ibuprofeno en el carbonato de magnesio por medio de un método de inmersión: se disolvieron 203,2 mg de ibuprofeno en 50 ml de etanol y a continuación se añadieron 642,7 mg de carbonato de magnesio. Se colocó la mezcla en un agitador orbital a 100 rpm a temperatura ambiente durante 24 h para permitir la difusión de ibuprofeno en el interior del carbonato de magnesio. Posteriormente, se secó la suspensión en un horno a 70 °C para evaporar el disolvente que lo que dejó un producto seco que contenía un 24 % en peso de ibuprofeno.

*Caracterización para el Ejemplo 28*

Se llevó a cabo un análisis de *difracción de rayos-X* en forma de polvo (XRD) con un difractómetro D5000 (40 kV, 40 mA, Siemens/Bruker) usando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm). Se trituraron las muestras en un mortero y se colocaron receptáculos de muestra de silicio con cero fondo antes del análisis.

- 5 Se llevaron a cabo estudios de *espectroscopia de infra-rojos por transformada de Fourier* (FTIR), usando un espectrómetro Bruker FTS 66v/s con un receptáculo de muestra con Reflectancia Total Atenuada (ATR). Se recogieron todos los espectros FTIR con una resolución espectral de 4 cm $^{-1}$ , con 50 exploraciones a lo largo del intervalo de 4.000 a 500 cm $^{-1}$ . Se adquirió una exploración de fondo antes de la exploración de las muestras.

- 10 *Análisis de sorción de N<sub>2</sub>*: se obtuvieron isotermas de sorción de gas usando un ASAP 2020 de Micromeritics, operado a 77 K. Antes del análisis, se desgasificaron las muestras a vacío a 338 K durante 12 h antes de la medición. Se calculó el área superficial específica (SSA) usando el método de multi-punto Brunauer-Emmett-Teller (BET) al tiempo que se calculó la distribución de tamaño de poro en base al método de teoría funcional de densidad (DFT) usando el modelo para N<sub>2</sub> a 77 K. Todos estos cálculos se llevaron a cabo usando el soporte lógico ASAP 2020 (Micromeritics).

- 15 Se llevó a cabo el *análisis gravimétrico térmico* (TGA) en un Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851e, bajo flujo de aire en un recipiente de alúmina inerte. Se calentaron las muestras desde temperatura ambiente hasta 600 °C con una tasa de calentamiento de 3 K min $^{-1}$ .

- 20 Se llevó a cabo *calorimetría diferencial de barrido* (DSC) en un instrumento DSC Q2000 de TA Instruments usando un soporte lógico Exstar. Se pesaron las muestras de 3,5-5,5 mg en cazoletas de Al de 5 mm y se selló. En primer lugar se enfriaron las muestras hasta -35 °C y posteriormente se calentaron hasta 150 °C a una tasa de calentamiento de 3 K min $^{-1}$ . Se calibró el instrumento para el punto de fusión y el calor de fusión (T<sub>m</sub>[°C] y  $\Delta H_m$ [mJmg $^{-1}$ ] de Indio (156,6 °C, 28,4 mJ mg $^{-1}$ ).

- 25 *Medición de Liberación de Fármaco*: se llevó a cabo la liberación de ibuprofeno en un baño de disolución de USP-2 (Sotax AT7 Smart, Sotax AG, Suiza) equipado con recipientes de 1000 ml (37 °C, 50 rpm). Se colocaron las muestras con un contenido de fármaco total de 17,5 mg de ibuprofeno en recipientes que contenían 500 ml de tampón de fosfato (pH = 6,8). Se llevaron a cabo las mediciones por triplicado en cristales de ibuprofeno puro (IBU) y en carbonato de magnesio cargado con ibuprofeno (MGCO3-IBU). Se extrajeron alícuotas de 3 ml de cada recipiente a intervalos reguladores durante 125 minutos y se analizó la concentración de fármaco en las muestras líquidas usando espectroscopia de absorbancia UV/vis (1650PC, Shimadzu Corporation, Kioto, Japón).

- 30 *Ensayo de Estabilidad a Largo Plazo*: Se almacenó una muestra de MGCO3-IBU en un desecador a temperatura ambiente y 75 % de HR (obtenida con una mezcla acuosa saturada de agua y NaCl) durante 3 meses. A continuación, se analizó la muestra con XRD y DSC con el fin de investigar si una atmósfera húmeda inducía cristalización del ibuprofeno incorporado. También se almacenó carbonato de magnesio sin ibuprofeno en las mismas condiciones para examinar si la humedad afectaba al material portador.

35 *Resultados del Ejemplo 28*

- 40 Tras la calcinación, el carbonato de magnesio estaba en forma de partículas blancas de tamaño milimétrico. Los picos del patrón de XRD obtenidos corresponden a MgO sin reaccionar en el producto, mientras que la ausencia de otros picos reveló que el componente de carbonato de magnesio en el material era amorfo. El componente de carbonato de magnesio del material resultó evidente, a partir de los espectros de FTIR del material, donde las bandas de adsorción a  $\approx 850$  cm $^{-1}$ ,  $\approx 1100$  cm $^{-1}$  y  $\approx 1400$  cm $^{-1}$  provenían del grupo carbonato. El volumen de poros y el tamaño medio de poro del carbonato de magnesio, tal y como se obtiene a partir de las isotermas de sorción de nitrógeno, se proporcionan en la tabla 3 siguiente.

- 45 Tabla 3: Resultados de las caracterizaciones de material antes y después de la carga con ibuprofeno, tal y como se obtienen a partir de los experimentos de sorción de N<sub>2</sub>. Se obtuvo el área superficial BET como en los ejemplos anteriores.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>B<sub>JH</sub></sub> (nm)
Carbonato de magnesio	349	0,833	6,9
MGCO3-IBU	245	0,394	4,9

- 50 La distribución de tamaño de poro obtenida a partir del análisis de sorción de N<sub>2</sub> se proporciona en la Figura 34. Tras la introducción de ibuprofeno en el carbonato de magnesio, se llevó a cabo TGA para investigar el grado de introducción en el vehículo. A partir de estos, resultó evidente que el ibuprofeno libre se descomponía a aproximadamente 200 °C, mientras que el carbonato de magnesio en el material calcinado antes de la introducción



del fármaco se descomponía en MgO y CO<sub>2</sub> a aproximadamente 370 °C. Para la muestra MGCO3-IBU, se apreciaron dos regiones distintas de pérdida de peso, la primera relacionada con la descomposición de ibuprofeno y la otra relacionada con la descomposición del carbonato de magnesio. La temperatura de descomposición del ibuprofeno incorporado se modificó de 140 °C a aproximadamente 340 °C en comparación con la sustancia libre. La aparición de la descomposición para el carbonato de magnesio también se desplazó hacia temperaturas más elevadas en la muestra de MGCO3-IBU, desde aproximadamente 320 °C hasta 350 °C, en comparación con el material calcinado y no introducido. A partir de los datos de TGA se puede calcular que el grado de introducción de fármaco de ibuprofeno en MGCO3-IBU es de un 24 % en peso, lo que corresponde a la relación en peso de carbonato de magnesio/ibuprofeno en la preparación de la muestra.

FITR para MGCO3-IBU confirmó además la incorporación exitosa de ibuprofeno en el carbonato de magnesio. En los espectros de absorbancia para MGCO3-IBU, no fue posible observar ninguna banda de absorbancia nueva en comparación con el ibuprofeno libre y el carbonato de magnesio vacío. Esto indicó que la adsorción de ibuprofeno en los poros del carbonato de magnesio fue de carácter físico.

A partir de los datos de sorción de N<sub>2</sub>, se puede apreciar que el diámetro medio de poro en la muestra de MGCO3-IBU se reduce 2 nm, en comparación con el carbonato de magnesio vacío y que el volumen de poro se reduce en aproximadamente un 50 %. El cambio hacia poros más pequeños con respecto al estrechamiento de los poros en el carbonato de magnesio vacío cuando se rellena el material con ibuprofeno también se aprecia en la distribución de tamaño de poro de la Figura 34.

El patrón de XRD para MGCO3-IBU carece de picos que correspondan a ibuprofeno cristalino, lo cual indica la ausencia de cristalinidad del fármaco incorporado. Los únicos picos visibles en el patrón de XRD de MGCO3-IBU provienen del MgO del material. La ausencia de cristalinidad del ibuprofeno en la muestra de MGCO3-IBU resultó además evidente a partir de las curvas de DSC. El episodio endotérmico observado en estas curvas a 78 °C para el ibuprofeno cristalino y libre corresponde a la fusión de la estructura cristalina. La ausencia completa de episodio endotérmico a la misma temperatura para la muestra de MGCO3-IBU confirmó que el ibuprofeno incorporado no se encontraba presente en un estado cristalino dentro de los poros. No fue posible detectar picos correspondientes a ningún evento endo- o exotérmico en la exploración por DSC entre -35 °C y 150 °C para la muestra de MGCO3-IBU. Los datos de XRD y DSC muestran que el carbonato de magnesio de acuerdo con la invención evita la cristalización del ibuprofeno incorporado.

El perfil de disolución del ibuprofeno libre e ibuprofeno formulado con el carbonato de magnesio se puede apreciar en la figura 35. La tasa de disolución del ibuprofeno amorfo formulado con carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención es más rápida en comparación con la sustancia libre. La tasa de disolución para el ibuprofeno libre es de aproximadamente tres veces más rápida durante los primeros 5 minutos en comparación con la sustancia libre y aproximadamente un 50 % del ibuprofeno se disuelve y se libera del vehículo en 12 minutos, mientras que la sustancia tarda aproximadamente 30 minutos en disolverse al mismo nivel. La aparente solubilidad del ibuprofeno amorfo formulado con carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención es más elevada en comparación con la sustancia libre.

En el ensayo de estabilidad, no se pudieron detectar señales de cristalización de ibuprofeno formulado con el carbonato de magnesio con XRD y DSC, una vez que la muestra se había almacenado a un 75 % de HR durante tres meses a temperatura ambiente. No se detectó ninguna señal de cristalización del componente de carbonato de magnesio amorfo en la formulación cuando se expuso a la atmósfera húmeda.

Como se aprecia por parte de la persona experta, el ibuprofeno de fármaco debería considerarse como ejemplo no limitante del uso de carbonato de magnesio de acuerdo con la presente invención, como excipiente cosmético o farmacéutico en combinación con una sustancia activa. En el caso de que la sustancia activa sea amorfa, la cristalización de la sustancia puede evitarse parcial o completamente por medio de carbonato de magnesio, lo cual conduce a una disolución más rápida y/o mayor solubilidad de la sustancia. No solo cabe esperar que el carbonato de magnesio de la presente invención actúe como mejorador de solubilidad cuando se usa como excipiente sino que también, por ejemplo, como modificador de pH, diluyente de cápsulas y comprimidos, adsorbente, agente anti-apelmazamiento y agente de flujo libre.

#### Ejemplo 29

Se preparó el material de carbonato de magnesio como en el ejemplo específico descrito anteriormente, con la modificación de que se redujo el primer tiempo de secado de 3 a 2 días. Trascorridos 3 meses de almacenamiento a 70 °C, el material se secó/calcinó usando una temperatura de 300 °C. La capacidad de sorción de agua del carbonato de magnesio calcinado de acuerdo con la invención se determinó de la misma forma que se ha descrito en el ejemplo 1 con referencias a la Figura 5. El resultado del material calcinado se ilustra en la Figura 36. Las mediciones muestran que el carbonato de magnesio amorfo de acuerdo con la presente invención tras la calcinación adsorbe más de 0,6 mmoles de agua/g de material e incluso más de 0,7 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 3 % a temperatura ambiente. A un valor de HR de un 10 % a temperatura ambiente, el carbonato de magnesio amorfo adsorbe más de 1,5 mmoles de agua/g de material e incluso más de 1,7 mmoles de agua/g de material. A un valor de HR de un 90 % a temperatura ambiente, el carbonato de magnesio amorfo adsorbe más de 15 mmoles de

agua/g de material e incluso más de 20 mmoles de agua/g de material.

Aunque la presente invención se ha descrito en conexión con las realizaciones preferidas de la misma, se apreciará por parte de los expertos en la técnica que se puede llevar a cabo adiciones, eliminaciones, modificaciones y sustituciones, no específicamente descritas, sin a apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

5

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un carbonato de magnesio, en el que el carbonato de magnesio es amorfo por rayos-X, y en el que el carbonato de magnesio se caracteriza por un volumen de poro acumulado con un diámetro inferior a 10 nm de al menos 0,018 cm<sup>3</sup>/g, preferentemente de al menos 0,4 cm<sup>3</sup>/g, más preferentemente al menos 0,8 cm<sup>3</sup>/g.
- 5 2.- El carbonato de magnesio de la reivindicación 1, en el que el carbonato de magnesio se caracteriza por un área superficial específica BET obtenida a partir de isotermas de sorción de N<sub>2</sub> de entre 60 m<sup>2</sup>/g y 1500 m<sup>2</sup>/g, preferentemente entre 100 m<sup>2</sup>/g y 1500 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente entre 240 m<sup>2</sup>/g y 1500 m<sup>2</sup>/g, y lo más preferentemente entre 600 m<sup>2</sup>/g y 1500 m<sup>2</sup>/g.
- 10 3.- El carbonato de magnesio de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el volumen de poro acumulado con diámetro inferior a 10 nm está entre 0,018 cm<sup>3</sup>/g y 3,0 cm<sup>3</sup>/g, preferentemente entre 0,018 cm<sup>3</sup>/g y 1,5 cm<sup>3</sup>/g.
- 15 4.- El carbonato de magnesio de la reivindicación 1, en el que el carbonato de magnesio se caracteriza por adsorber más de 0,3 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 3 % a temperatura ambiente, preferentemente adsorber más de 0,6 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 10 % a temperatura ambiente, más preferentemente adsorber más de 14 mmoles de agua/g de material a un valor de HR de un 90 % a temperatura ambiente.
- 5.- Un desecante que comprende el carbonato de magnesio tal y como en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 6.- Un polvo o una pella o una película que comprende el carbonato de magnesio tal y como en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 20 7.- Un aditivo para un alimento, sustancia química, producto cosmético o farmacéutico que comprende el carbonato de magnesio tal y como en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 8.- Un excipiente en un producto cosmético o farmacéutico que comprende el carbonato de magnesio tal y como en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 9.- Un método para producir carbonato de magnesio, comprendiendo el método
- 25 hacer reaccionar MgO con un alcohol en atmósfera de CO<sub>2</sub>,  
 en el que la presión está por encima de presión atmosférica, y  
 en el que la temperatura está entre 40 °C y una temperatura de ebullición del alcohol.
- 10.- El método de la reivindicación 9, en el que la presión es de 1 a 3 bares por encima de presión atmosférica.
- 11.- Un método para producir carbonato de magnesio, comprendiendo el método las etapas de:
- 30 mezclar MgO y un líquido que contiene alcohol en un reactor, para formar al menos un intermedio basado en Mg que puede interactuar con CO<sub>2</sub>;
- formar un producto intermedio carbonatado haciendo reaccionar el menos un intermedio basado en Mg con CO<sub>2</sub>, en el que el intermedio carbonatado es un líquido o un gel; y
- 35 transformar el producto intermedio carbonatado de gel o líquido en carbonato de magnesio por medio de secado,
- en el que el carbonato de magnesio es amorfo por rayos-X, y se caracteriza por un volumen de poros acumulado con un diámetro inferior a 10 nm que está entre 0,018 cm<sup>3</sup>/g y 3,0 cm<sup>3</sup>/g, preferentemente entre 0,018 cm<sup>3</sup>/g y 1,5 cm<sup>3</sup>/g, y en el que el carbonato de magnesio se caracteriza por un área superficial específica BET obtenida a partir de isotermas de sorción de N<sub>2</sub> de entre 60 m<sup>2</sup>/g y 1500 m<sup>2</sup>/g, preferentemente entre 100 m<sup>2</sup>/g y 1500 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente entre 240 m<sup>2</sup>/g y 1500 m<sup>2</sup>/g, y lo más preferentemente entre 600 m<sup>2</sup>/g y 1500 m<sup>2</sup>/g,
- 40 en el que el CO<sub>2</sub> que reacciona con al menos un intermedio basado en Mg está a una presión de 1 a 12 bares, y una temperatura que varía desde la temperatura de congelación a la temperatura de ebullición del líquido,
- 45 en el que la mezcla se lleva a cabo a una temperatura de entre 40 °C y una temperatura de ebullición del líquido que contiene alcohol, y
- en el que el secado se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 350 °C, preferentemente a una temperatura de entre 60 °C y 300 °C.

12. El método de la reivindicación 11, en el que la formación del producto intermedio carbonatado se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 50 °C y una presión por encima de presión atmosférica.
  13. El método de la reivindicación 11, en el que la presión es menor de 5 bares por encima de presión atmosférica.
  14. Un método de control del contenido de humedad en un volumen de un material, que comprende exponer el volumen al carbonato de magnesio como en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 5

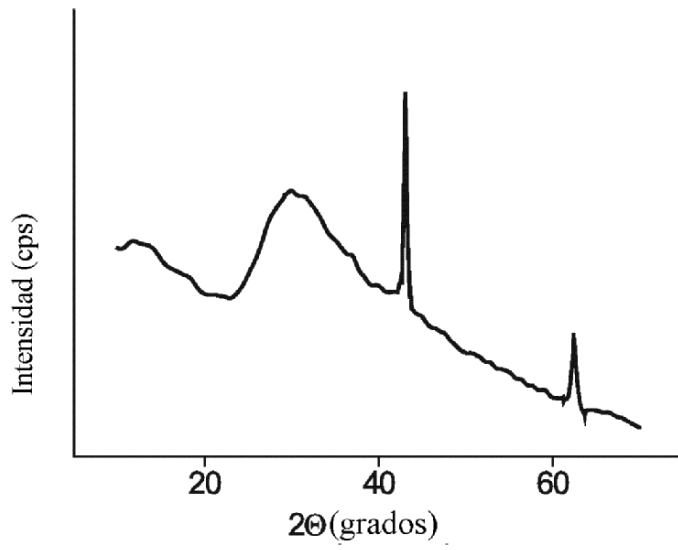


Figura 1.

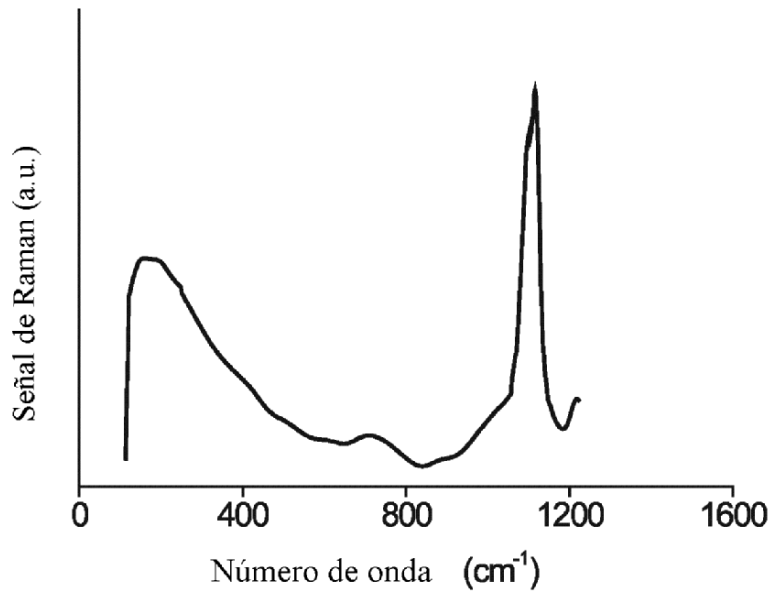


Figura 2.

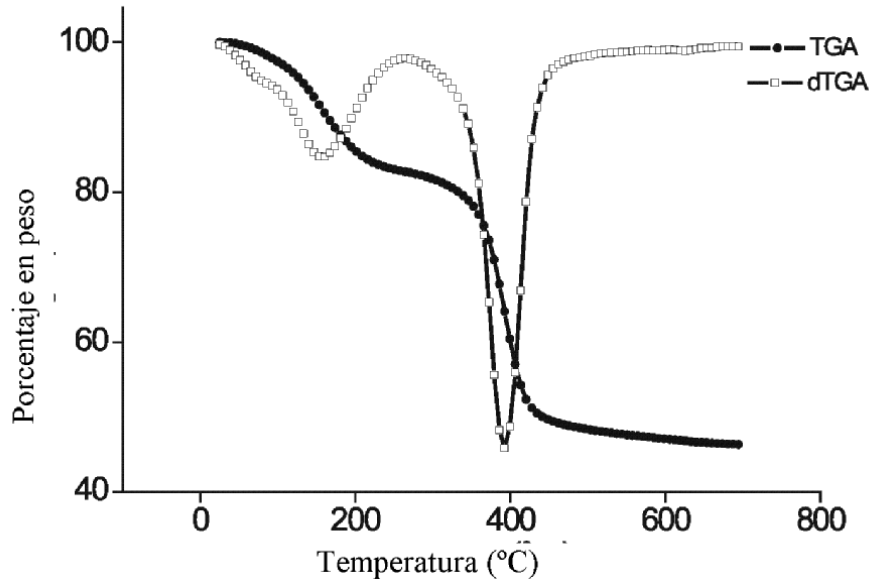


Figura 3.

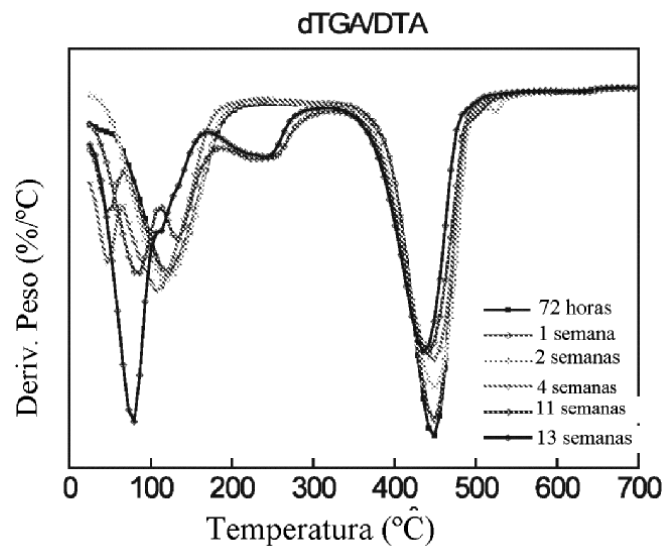


Figura 4.

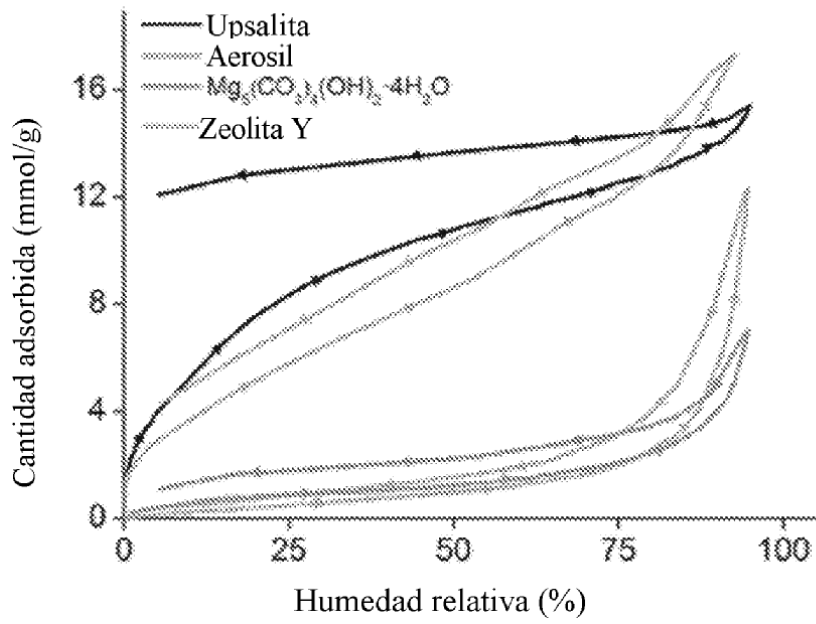


Figura 5.

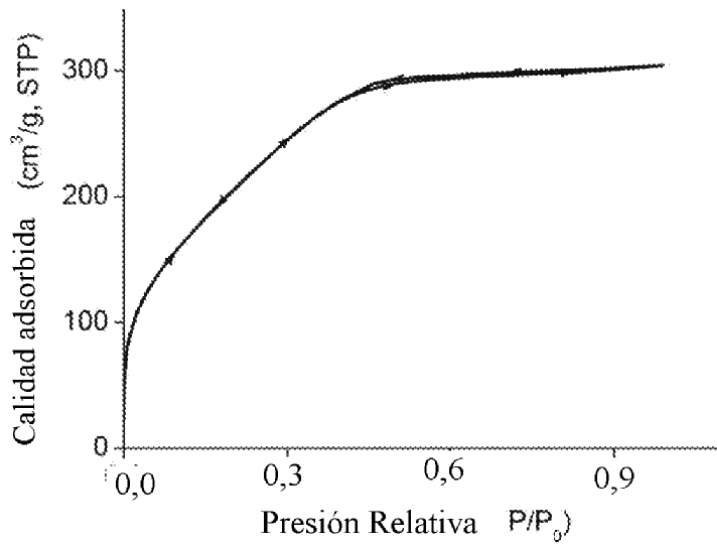


Figura 6.

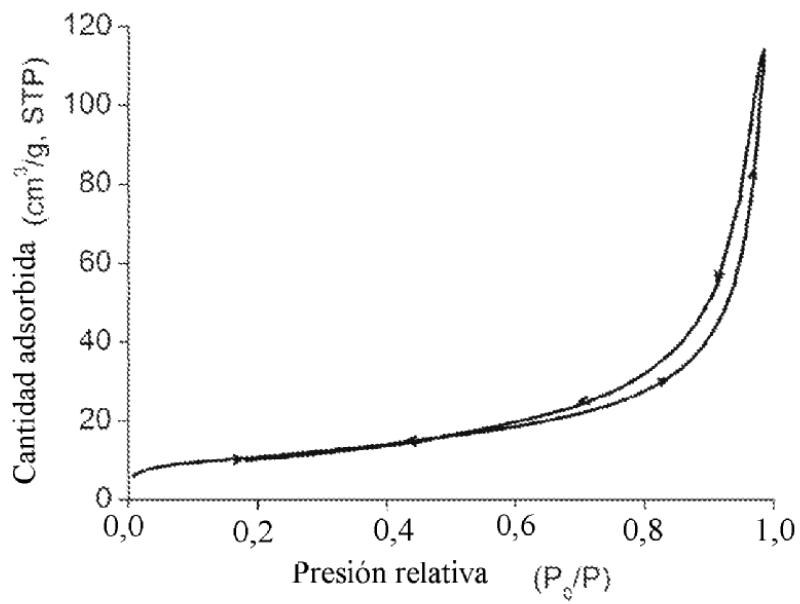


Figura 7.

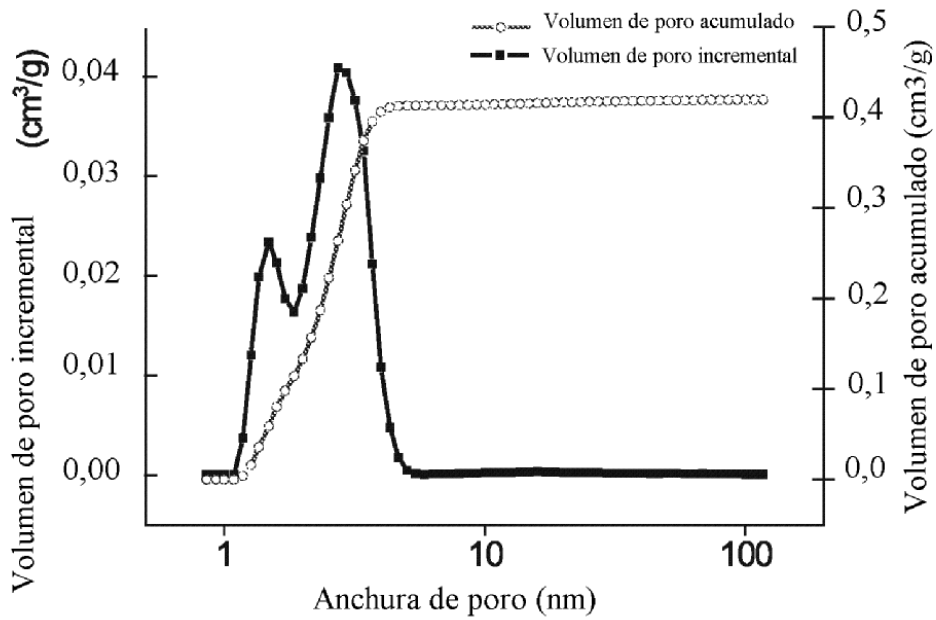


Figura 8.



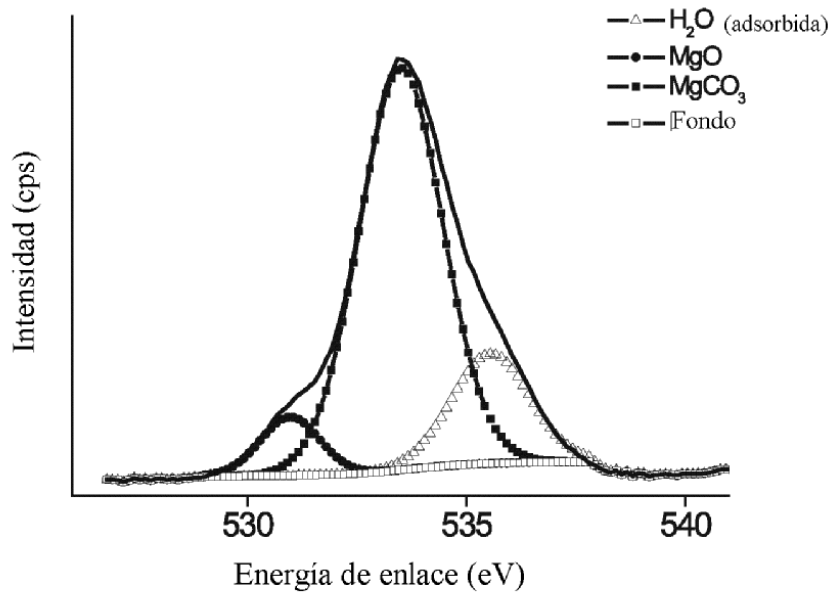


Figura 9.

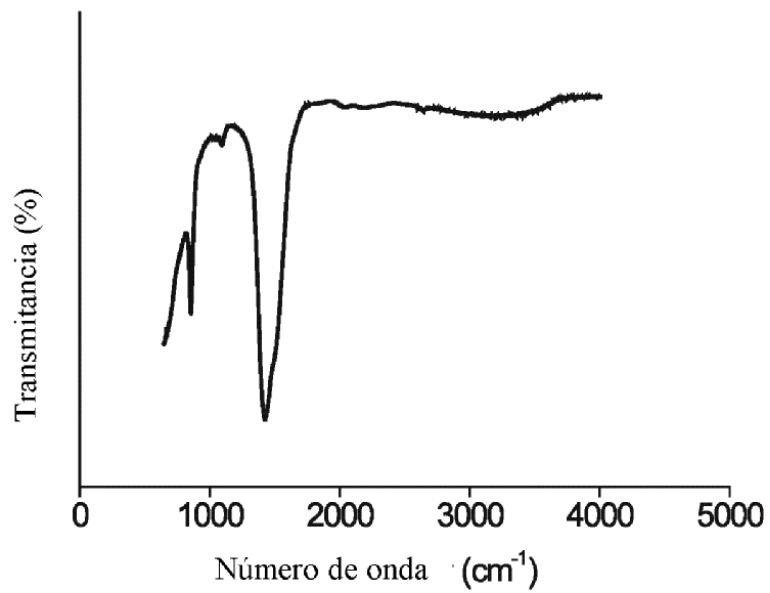


Figura 10.

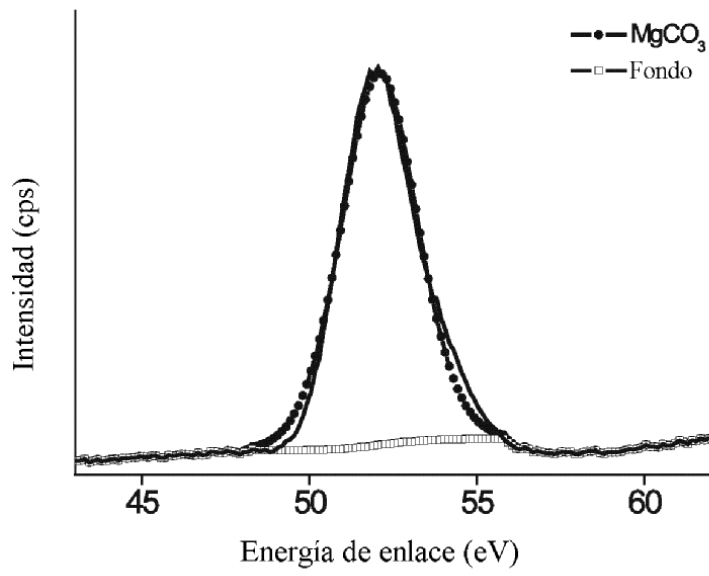


Figura 11.

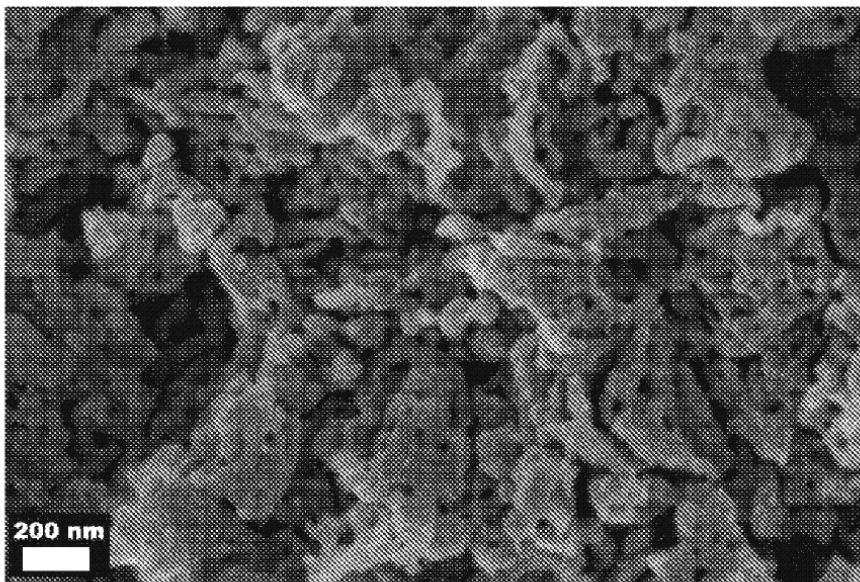


Figura 12.

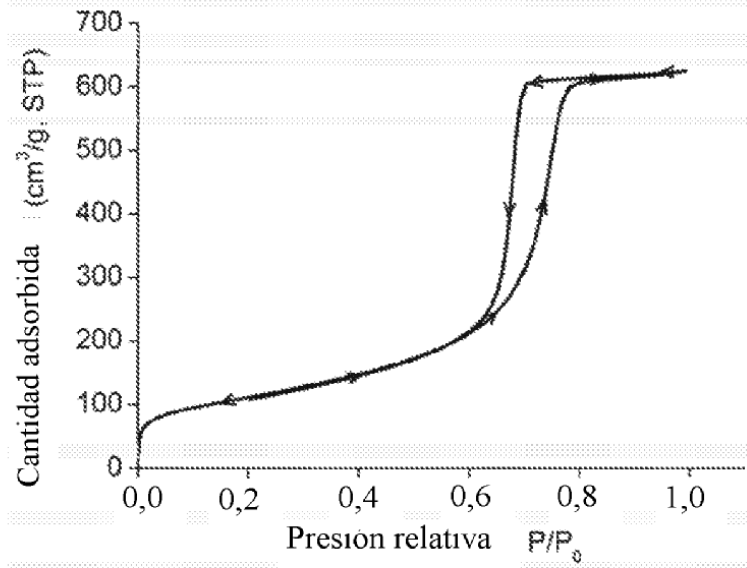


Figura 13.

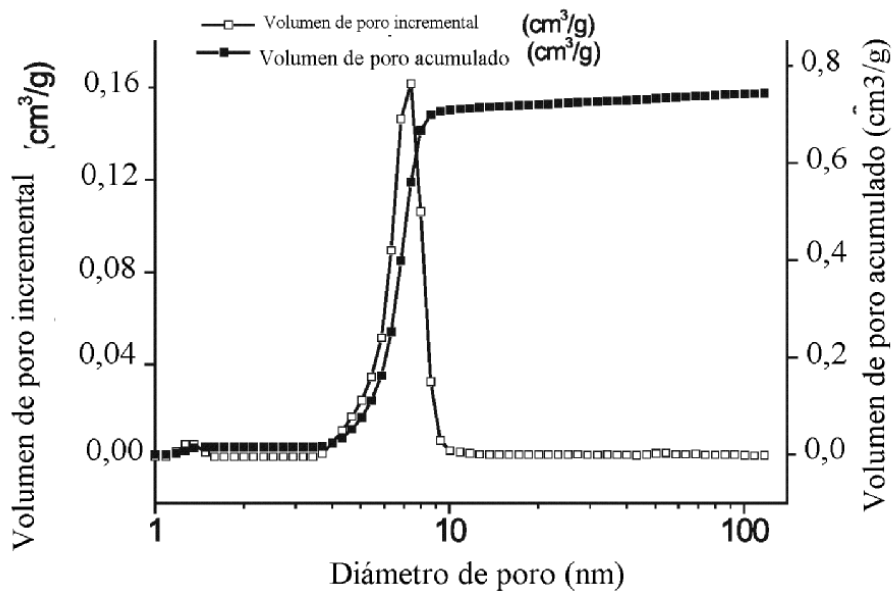


Figura 14.

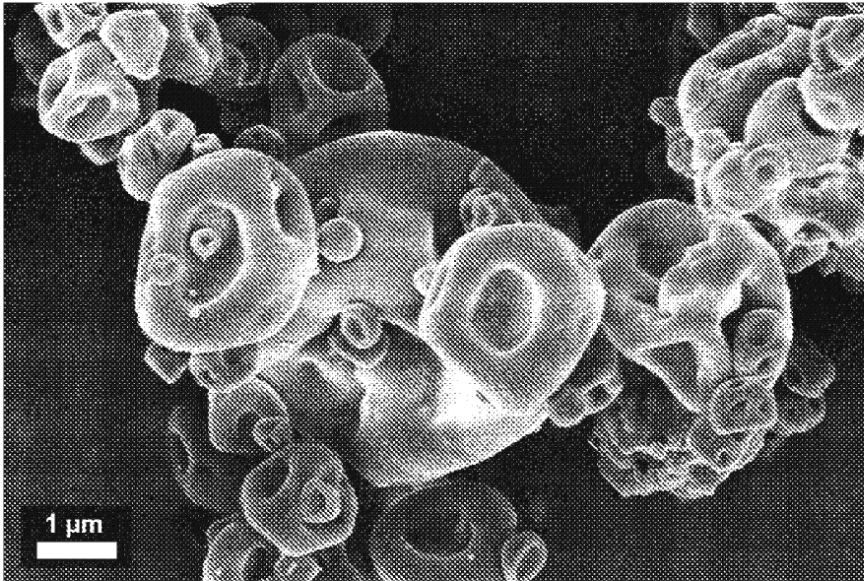


Figura 15.

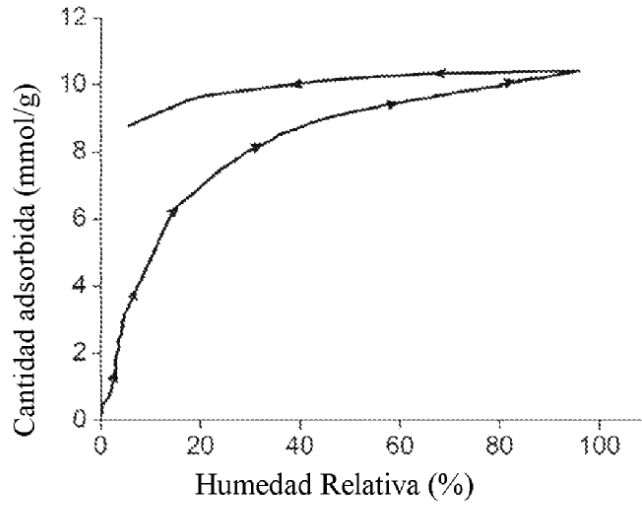


Figura 16.

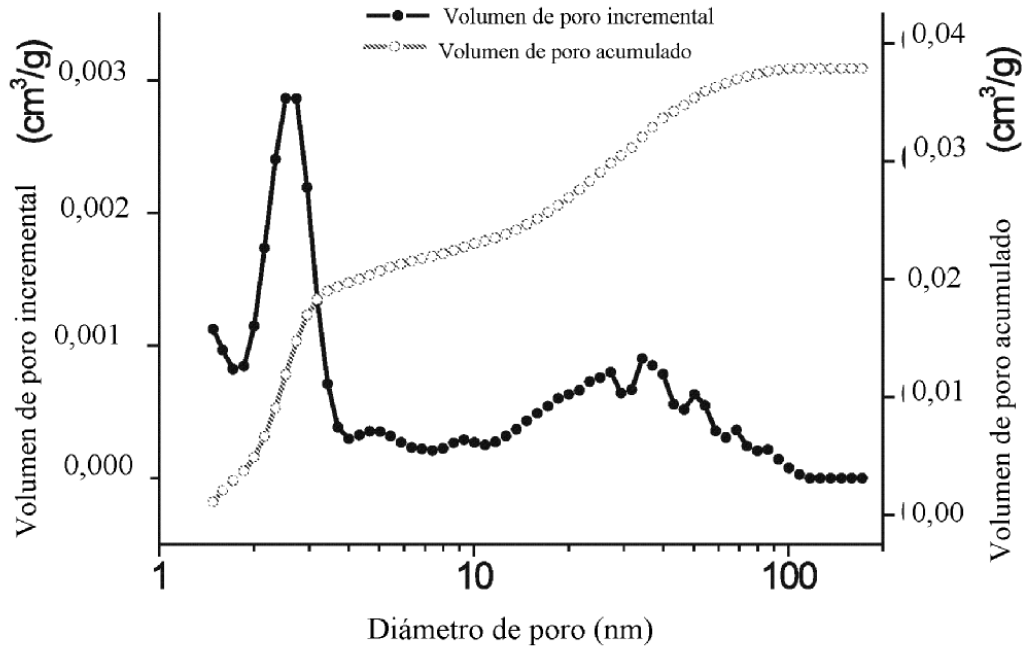


Figura 17.

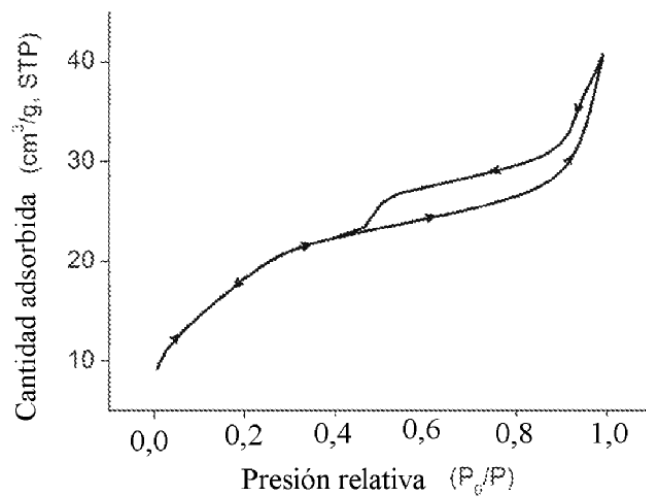


Figura 18.

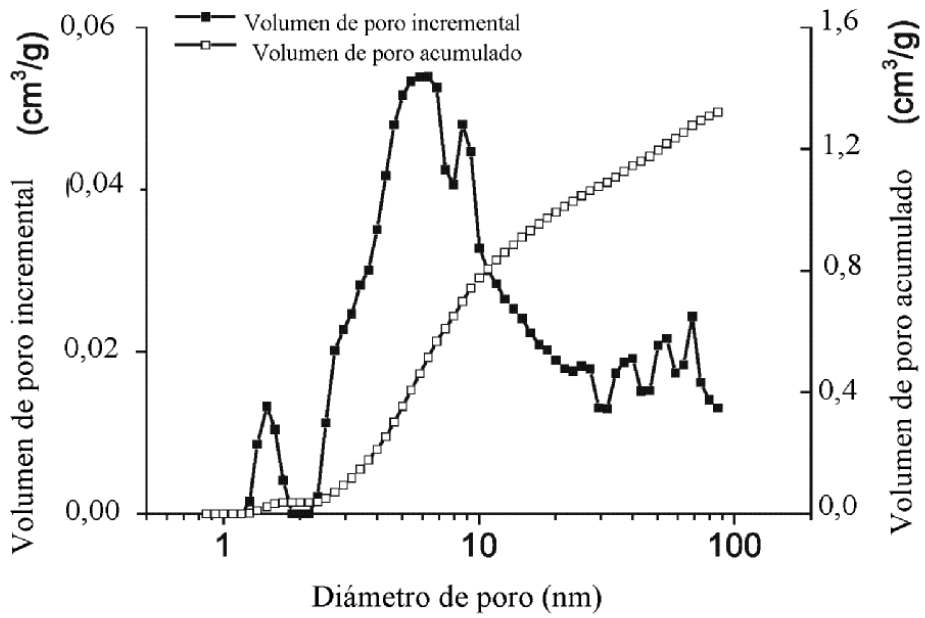


Figura 19.

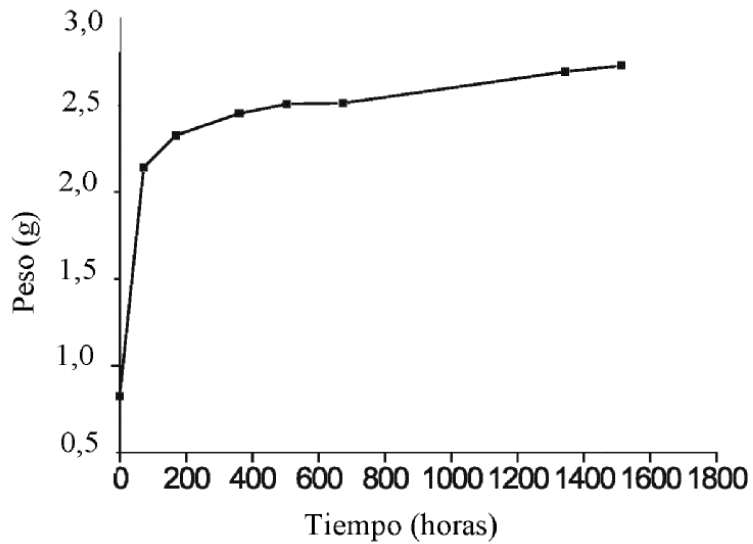


Figura 20.

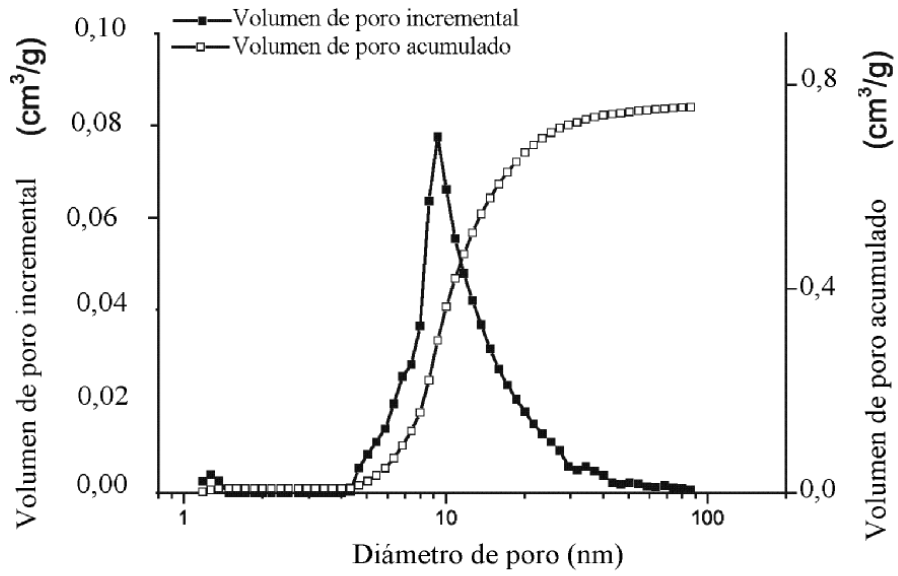


Figura 21.

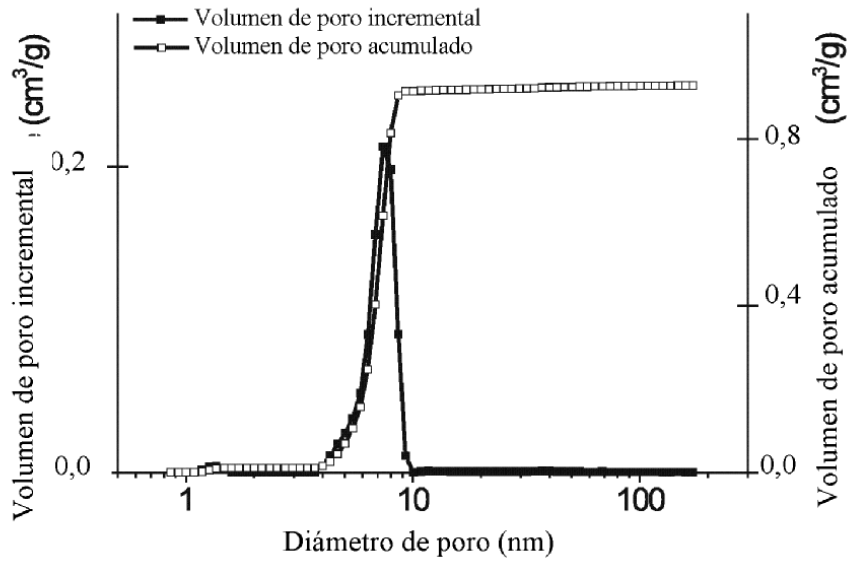


Figura 22.

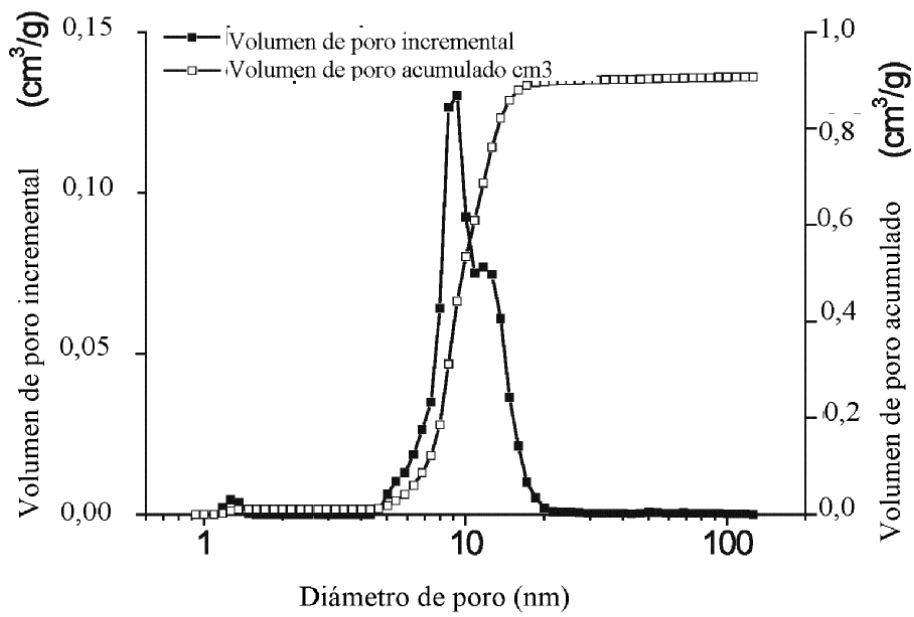


Figura 23.

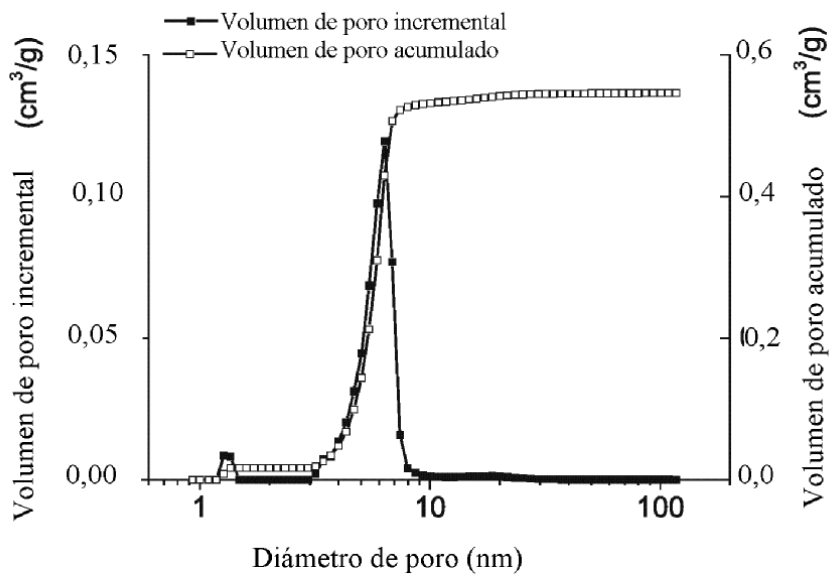


Figura 24.



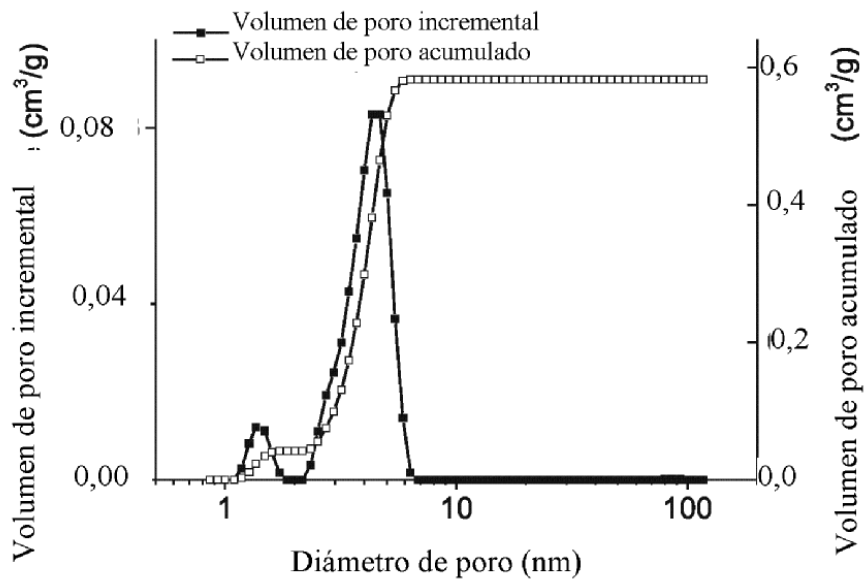


Figura 25.

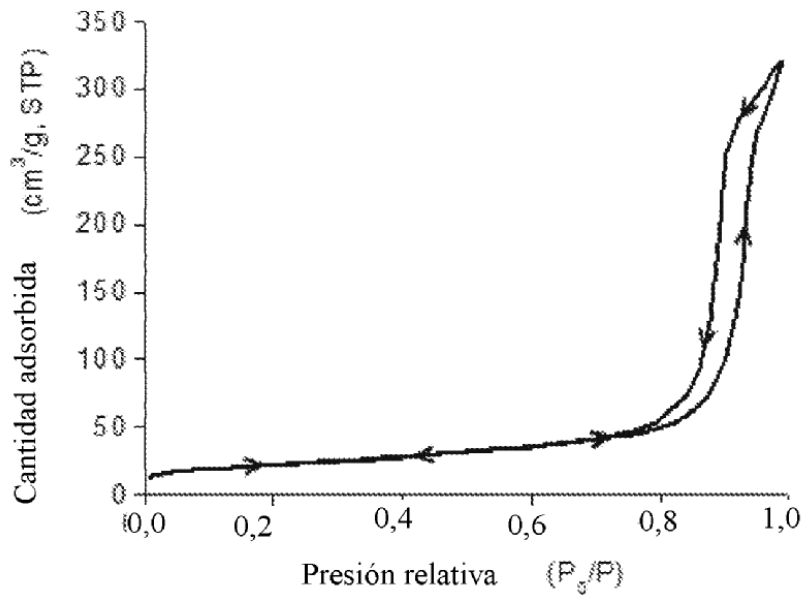


Figura 26.

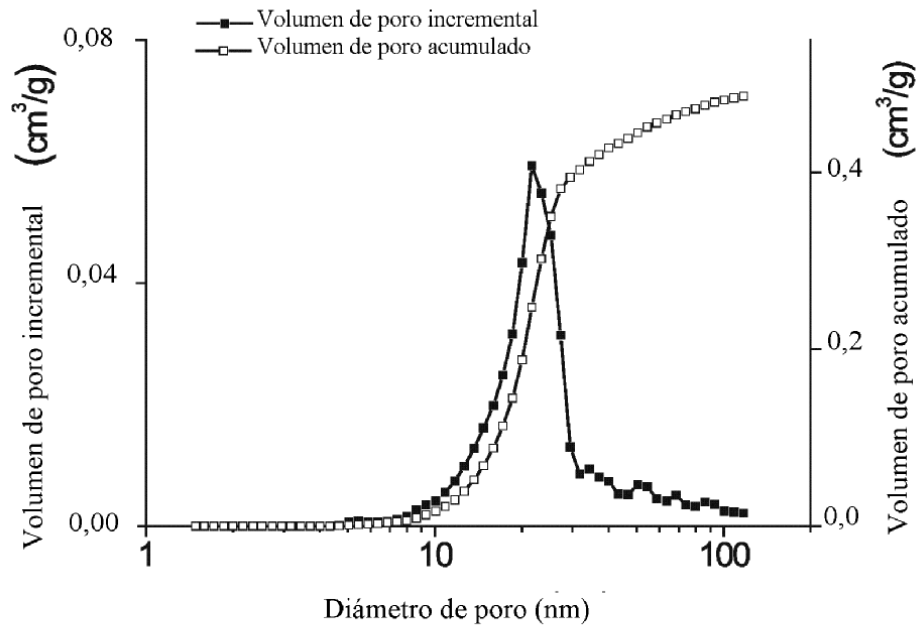


Figura 27.

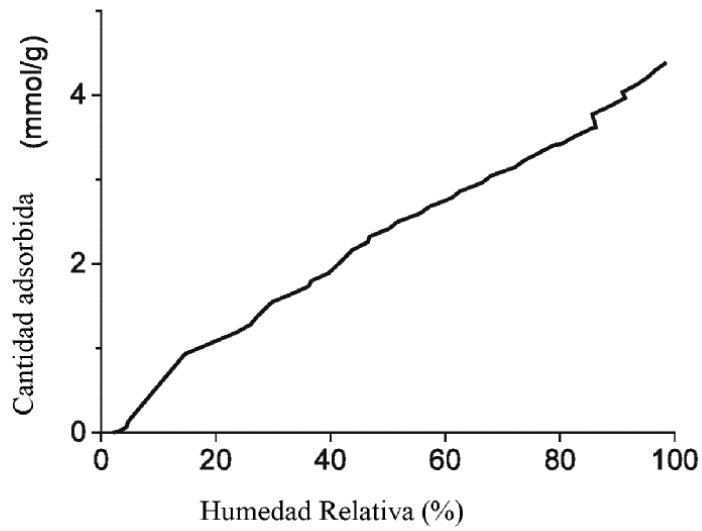


Figura 28.

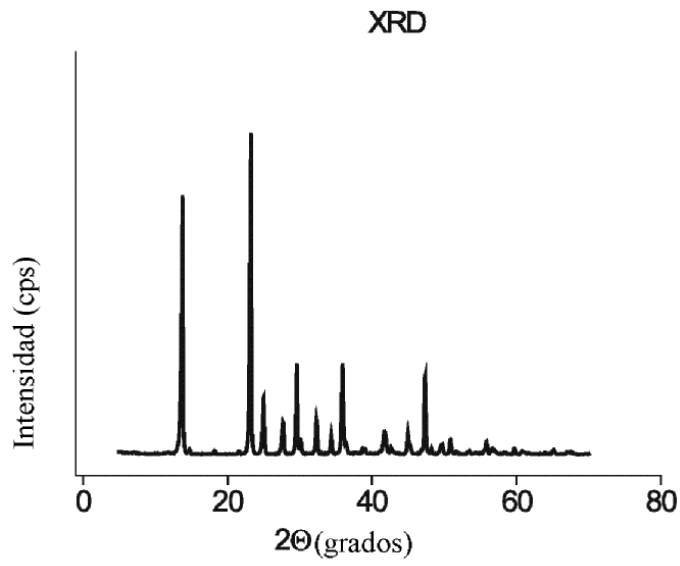


Figura 29.

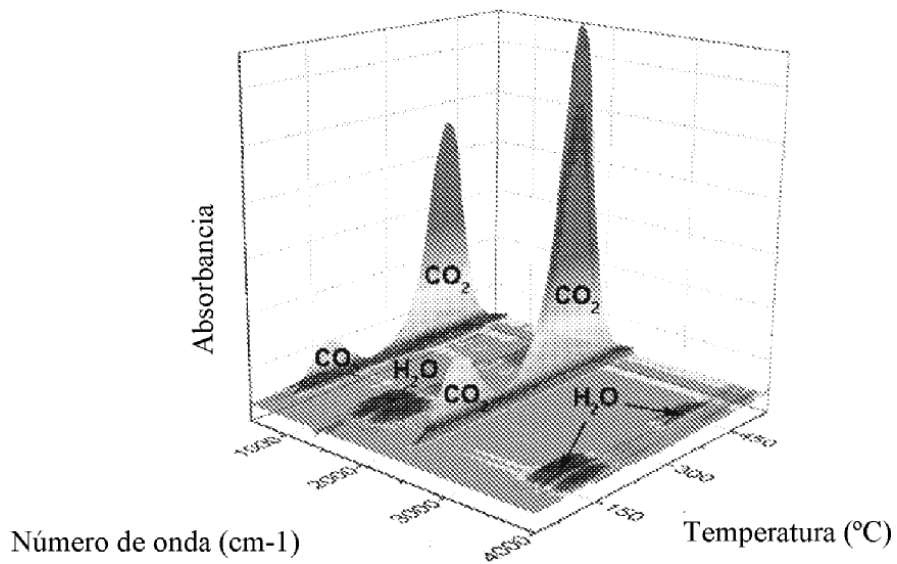


Figura 30.

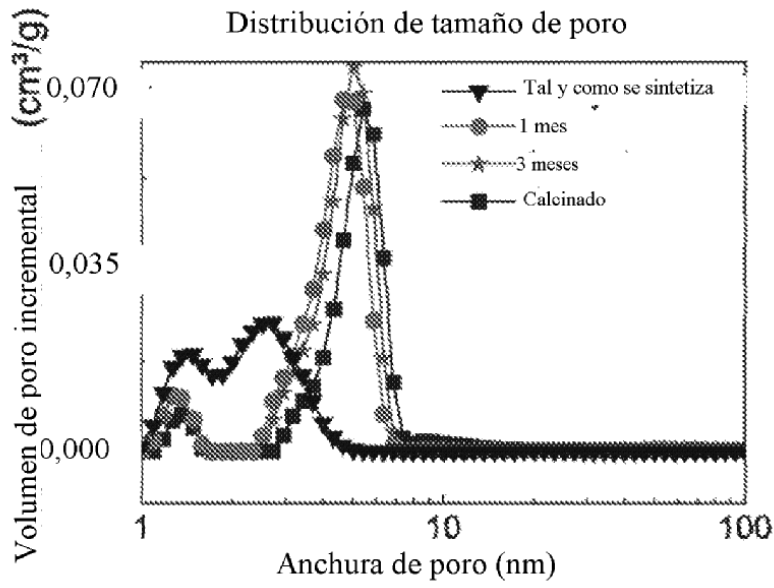


Figura 31.

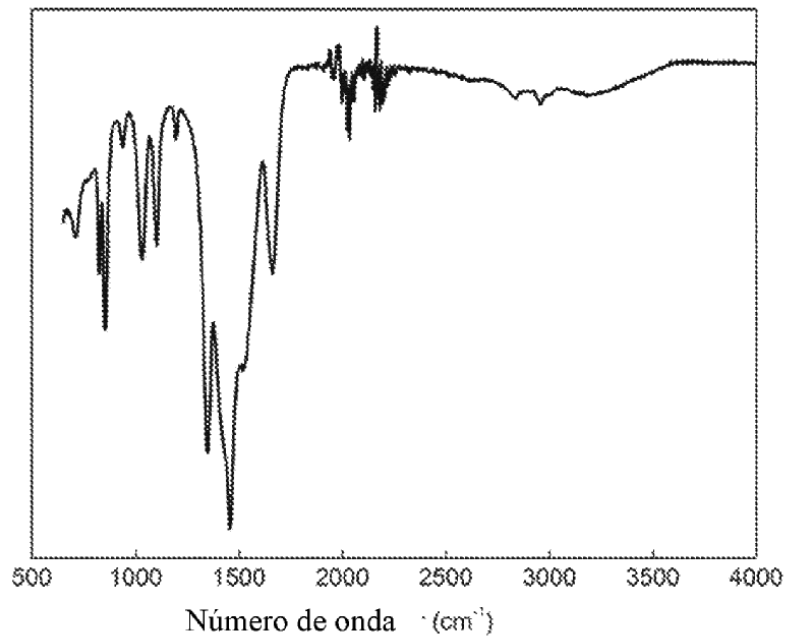


Figura 32.

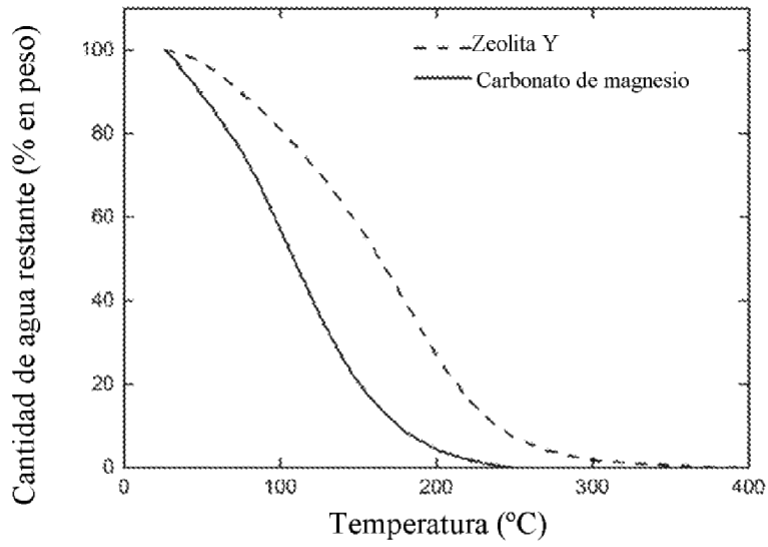


Figura 33.

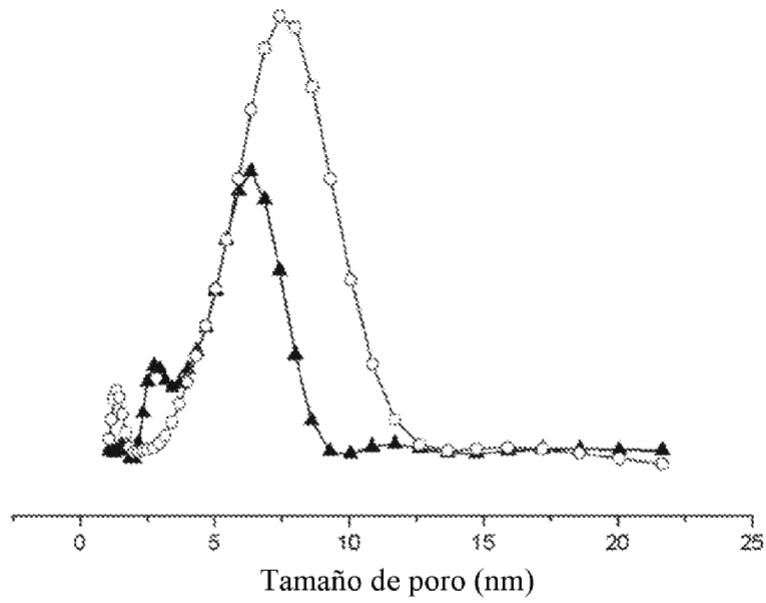


Figura 34.

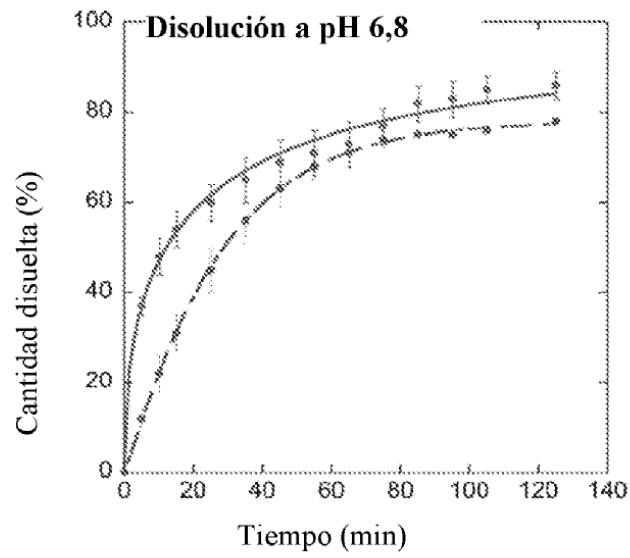


Figura 35.

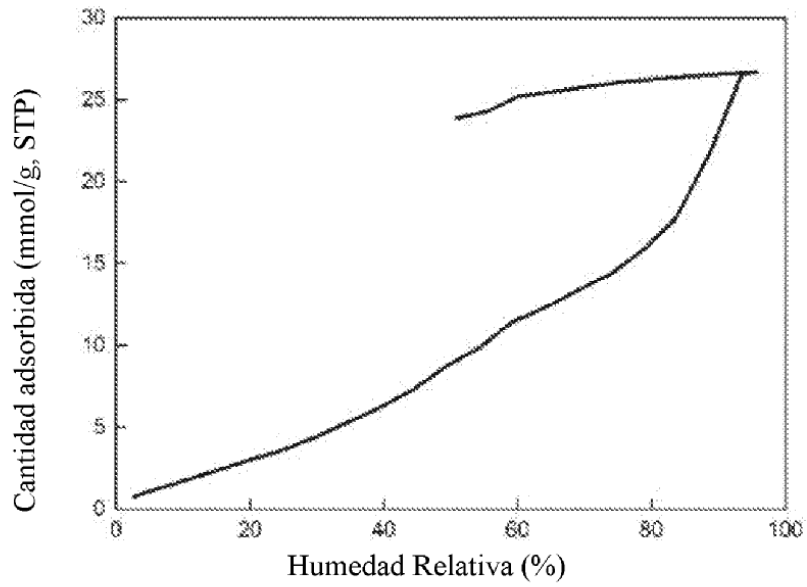


Figura 36.