

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 187**

51 Int. Cl.:

C30B 29/26 (2006.01)
C01F 7/16 (2006.01)
C30B 29/64 (2006.01)
C01F 5/14 (2006.01)
C30B 28/04 (2006.01)
C30B 29/68 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C01F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2005 PCT/AU2005/001948**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2006 WO06066341**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2005 E 05818390 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 1838906**

54 Título: **Preparación de suspensiones**

30 Prioridad:

24.12.2004 AU 2004907326

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

24.10.2018

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND (100.0%)
St. Lucia Brisbane
Queensland 4067, AU**

72 Inventor/es:

**LU, GAOQING y
XU, ZHIPING**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 687 187 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

Preparación de suspensiones

5 **Campo de la invención**

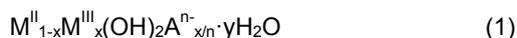
La presente invención se refiere a un método para preparar una suspensión. La presente invención también se extiende a una suspensión. En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una suspensión estable que contiene partículas de hidróxido dobles estratificadas y a un método para preparar tales suspensiones.

10

Antecedentes de la invención

Los hidróxidos dobles estratificados (a continuación en el presente documento denominados "LDH") son hidróxidos mixtos de metales divalentes y trivalentes que tienen un exceso de carga positiva que está equilibrada por aniones entre las capas. Pueden representarse mediante la fórmula general (1):

15



20

en donde M^{II} y M^{III} son iones de metales di y trivalentes respectivamente y A^{n-} es el anión entre las capas de valencia n . El valor x representa la proporción de metal trivalente con respecto a la cantidad total de ión de metal presente e y indica cantidades variables de agua entre las capas.

25

Las formas comunes de LDH comprenden Mg^{2+} y Al^{3+} (conocidos como hidrotalcitas) y Mg^{2+} y Fe^{3+} (conocidos como piroauritas), pero se conocen LDH que contienen otros cationes incluyendo Ni, Zn, Mn, Ca, Cr y La. La cantidad de carga positiva de superficie generada depende de la razón en moles de los iones de metal en la estructura reticular, y las condiciones de preparación ya que afectan a la formación de cristales.

30

Los compuestos de LDH son de interés porque se considera que son útiles como catalizadores, precursores de catalizadores, soportes de catalizadores, absorbentes, intercambiadores aniónicos, estabilizadores de PVC, retardantes de la llama, antácidos medicinales y como material para su uso en nanocompuestos.

35

Las partículas de LDH tienen normalmente una morfología similar a una placa. Durante la preparación de compuestos de LDH, las partículas similares a una placa tienden a agregarse entre sí para formar partículas más grandes, que tienen normalmente tamaños de partícula en el intervalo de micrómetros o por encima. Se ha encontrado que es difícil dispersar las partículas agregadas debido a las fuertes interacciones entre las nanolaminas de LDH laminares, tales como atracción electrostática por medio de los aniones de superficie comunes y enlaces de hidrógeno por medio de moléculas de agua.

40

Pueden prepararse LDH formando una disolución mixta que contiene los iones M^{2+} y M^{3+} en disolución y ajustando el pH de la disolución a un pH alcalino. Esto da como resultado la coprecipitación del LDH como partículas sólidas. Otras rutas de síntesis para formar LDH, particularmente los que contienen magnesio, incluyen la síntesis a partir de $Mg(OH)_2$ (brucita) y MgO (magnesia calcinada) por medio de incorporación de iones de metal trivalente, tales como Al^{3+} , e incluyendo aniones. Se han descrito también varios otros métodos para producir LDH. Se describen métodos para producir LDH, por ejemplo, en los documentos WO 02/085787 A, JP 2003 063818 A y EP 0 989 095 A.

45

50

Liu *et al*, "Liquid - Crystalline Phases of Colloidal Dispersions of Layered Double Hydroxides", Chem. Mater. 2003, 15, 3240-3241, describieron la síntesis de LDH de Mg/Al coloidal que se llevó a cabo usando un método de coprecipitación no estacionario. El pH de una disolución acuosa de cloruros de magnesio y aluminio mixtos se elevó hasta 9,5 añadiendo $NH_3 \cdot H_2O$ 3,5 M con agitación vigorosa. El precipitado resultante se envejeció a temperatura ambiente durante una hora. Tras la filtración, se lavó la torta de filtro concienzudamente con agua desionizada. Entonces se recogió y se metió en una botella de vidrio para peptización en un termostato a 80 °C durante 24 horas. Se obtuvieron partículas de LDH coloidales bien dispersadas. La microscopía electrónica de transmisión mostró que la mayoría de las partículas eran laminillas aproximadamente monodispersas, de forma hexagonal, con diámetros de entre 50 y 80 nm, y el patrón de difracción electrónica mostró que las partículas de LDH de Mg/Al estaban bien cristalinizadas con simetría hexagonal. También se reveló el grosor de partícula de aproximadamente 5 nm. Se midió que el potencial zeta de las partículas era de +39 milivoltios. Se mostró que las dispersiones de los LDH en agua forman fases cristalinas líquidas.

55

60

J.-M. Oh *et al*, "The Effect of Synthetic Conditions on Tailoring the Size of Hydrotalcite Particles", Solid State Ionics, 151 (2002), 285-291, investigaron la preparación de hidrotalcitas. En particular, se valoraron disoluciones de metal transparentes que contenían magnesio y aluminio hasta un pH de aproximadamente 11 con disolución de hidróxido de sodio que contenía carbonato de sodio y se envejecieron en un autoclave a 100 °C durante 12, 24, 48, 72 horas, y también a 100 °C, 125 °C, 150 °C, 180 °C, durante 48 horas respectivamente. Se analizaron los tamaños de partícula y se encontró que el aumento del tiempo de envejecimiento y el aumento de la temperatura dan como resultado un aumento del tamaño de partícula. El tamaño de partícula promedio oscilaba entre 85 nm (para envejecimiento a 100 °C durante 12 horas) y 340 nm (para envejecimiento a 180 °C durante 48 horas).

65

La solicitud de patente europea n.º 987328 a nombre de Jin Ho Choy describió un material compuesto híbrido bioinorgánico para retener y portar biomateriales con estabilidad y capacidad de disociación reversible. El material compuesto híbrido bioinorgánico se preparó formando un hidróxido doble estratificado estable en el que se intercalan aniones y sometiendo los aniones intercalados a una reacción de intercambio iónico con un biomaterial. El biomaterial es adecuadamente nucleósido-5'-monofosfato, nucleósido-5'-trifosfato o un material génico con un tamaño de 500-1000 pares de bases.

El solicitante no concede que la técnica anterior comentada anteriormente forme parte del conocimiento general común en Australia u otra parte.

A lo largo de toda esta memoria descriptiva, la expresión "que comprende" o sus equivalentes gramaticales se emplearán teniendo un significado inclusivo a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

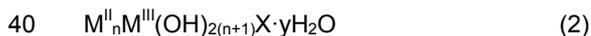
15 Breve descripción de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para preparar una suspensión de partículas de LDH que comprende las etapas de:

- 20 a) preparar precipitados de LDH mediante coprecipitación para formar una mezcla de precipitados de LDH y disolución;
- b) separar los precipitados de LDH de la disolución;
- 25 c) lavar los precipitados de LDH para eliminar iones residuales;
- d) mezclar los precipitados de LDH con agua; y
- 30 e) someter la mezcla de precipitados de LDH y agua de la etapa (d) a una etapa de tratamiento hidrotérmico calentando hasta una temperatura de más de 80 °C a 150 °C durante un periodo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 144 horas para formar una suspensión de partículas de LDH en agua en la que dichas partículas de LDH en suspensión comprenden laminillas que tienen una dimensión de partícula máxima de desde 20 nm hasta 400 nm.

35 Adecuadamente, la etapa de tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo mientras se suprime la ebullición.

El LDH puede tener una composición tal como se facilita en la fórmula (1) anterior. Esta fórmula también puede escribirse como la fórmula (2):



en la que X = uno o más aniones o material cargado negativamente para equilibrar la carga en la capa de hidróxido, X normalmente está presente en el espacio entre las capas en el material de LDH.

45 M^{II} es adecuadamente Mg, aunque también pueden usarse otros iones de metal de valencia 2+. M^{III} es adecuadamente Al. Se apreciará que también pueden usarse otros iones de metal de valencia 3+. Los ejemplos de otros iones de metal que pueden usarse incluyen:

50 M^{II} : Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Pd, Ti, Cd y Ca

M^{III} : Co, Fe, Mn, Ga, Rh, Ru, Cr, V, En, Y, Gd y La.

No debe considerarse que estas listas sean limitativas.

55 La etapa de coprecipitación implica adecuadamente las etapas de formar una disolución de iones de metal mixta que contiene los iones de metal apropiados y añadir esa disolución a un material alcalino para formar precipitados de LDH. Adecuadamente, el material alcalino es una disolución alcalina. La precipitación de hidróxidos dobles estratificados se produce normalmente cuando el pH de la disolución de iones de metal mixta se eleva hasta más de 6-7 dependiendo de los iones de metal usados. La disolución alcalina que se usa en la presente invención es adecuadamente una disolución de hidróxido de sodio, junto con o bien bicarbonato de sodio o bien carbonato de sodio si es necesario. Sin embargo, se apreciará que también pueden usarse otras numerosas disoluciones alcalinas, tales como disoluciones de amoníaco, KOH, NaHCO₃, KHCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, y posiblemente algunas aminas orgánicas, tales como metilamina, etilamina en el procedimiento de la presente invención. No debe considerarse que esta lista es exhaustiva y también pueden usarse otras disoluciones alcalinas en la presente invención.

Tal como conocerá bien el experto en la técnica, las disoluciones se agitan o remueven adecuadamente durante las etapas de mezclado y precipitación.

5 La disolución de iones de metal mixta puede prepararse adecuadamente disolviendo sales apropiadas de los metales en agua. Las sales de metal son, por ejemplo, cloruros, nitratos, sulfatos o cualquier otra sal de metal que sea fácilmente soluble y barata. Alternativamente, los metales apropiados pueden colocarse en disoluciones de ácido para que se disuelvan de ese modo para formar la disolución de iones de metal mixta. Los ácidos que pueden usarse incluyen ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) así como muchos otros ácidos carboxílicos orgánicos, tales como ácido metanoico, ácido acético.

10 La etapa de coprecipitación implica adecuadamente añadir la disolución de iones de metal mixta a una disolución alcalina con remoción o agitación apropiada. Se prefiere que la disolución de iones de metal mixta y la disolución alcalina se mezclen entre sí rápidamente. Adecuadamente, la disolución de iones de metal mixta y la disolución alcalina se mezclan entre sí en el plazo de un periodo de tiempo de menos de 1 minuto, más adecuadamente en el plazo de un periodo de tiempo de menos de 20 segundos, incluso más adecuadamente en un periodo de tiempo de menos de 5 segundos, lo más adecuadamente en un periodo de tiempo de menos de 2 segundos.

15 La precipitación del LDH es rápida una vez que el pH se ha elevado hasta el nivel requerido. Por tanto, el mezclado rápido de la disolución de iones de metal mixta y la disolución alcalina da como resultado la precipitación de los precipitados de LDH a lo largo de un corto periodo de tiempo.

20 La etapa de precipitación puede tener lugar a temperatura ambiente, aunque pueden usarse otras temperaturas durante la etapa de coprecipitación. De hecho, se ha mostrado que temperaturas de hasta 50 °C durante la etapa de precipitación tienen poco efecto sobre la distribución de tamaño de partícula obtenida mediante la presente invención.

25 Una vez que los precipitados de LDH han precipitado, se obtiene una mezcla de los precipitados de LDH y la disolución. Esta mezcla tiene un pH que depende de los iones usados y la cantidad relativa de material alcalino añadido. Para MgAl-LDH, el pH es generalmente de 7,5-8,0. Las partículas y la disolución se dejan adecuadamente en contacto entre sí durante un periodo de no más de 30 minutos tras la precipitación de los precipitados de LDH. Más adecuadamente, los precipitados de LDH y la disolución se dejan en contacto entre sí durante un periodo que no excede de 20 minutos, incluso más adecuadamente que no excede de 10 minutos, aún más adecuadamente que no excede de 5 minutos y lo más adecuadamente se dejan en contacto durante un periodo que no excede de 1 minuto. Durante tal contacto, se aplica generalmente una agitación vigorosa.

30 Los precipitados de LDH y la disolución se separan entonces entre sí. Puede usarse cualquier método adecuado de separación de partículas sólidas de una disolución líquida. Los ejemplos incluyen centrifugación y filtración.

35 Tras la separación, los precipitados de LDH se lavan. La etapa de lavado elimina cualquier ión residual en la disolución mixta. También elimina cualquier material alcalino residual. Los precipitados de LDH pueden lavarse una o, más preferiblemente, dos o más veces para garantizar que sustancialmente todos los iones residuales se eliminan de los precipitados de LDH. Se usa adecuadamente agua desionizada para lavar los precipitados de LDH.

40 Los precipitados de LDH se mezclan entonces con agua. Adecuadamente, los precipitados se dispersan en agua, especialmente agua desionizada. Esta mezcla se somete entonces a la etapa de tratamiento hidrotérmico (etapa (e)). La etapa de tratamiento hidrotérmico se realiza calentando la mezcla de precipitados de LDH y agua hasta una temperatura elevada mientras que, en la mayoría de los casos, se suprime la ebullición. La temperatura en la etapa de tratamiento hidrotérmico es de desde más de 80 °C hasta 150 °C. Adecuadamente, la temperatura usada en el procedimiento de tratamiento hidrotérmico es de entre 80 °C y 120 °C, más adecuadamente entre 90 °C y 110 °C y lo más adecuadamente a aproximadamente 100 °C. La mezcla de agua y partículas de LDH se mantiene adecuadamente a la temperatura elevada durante un periodo de desde 1 hasta 144 horas, más adecuadamente desde 2-72 horas, más adecuadamente 4-48 horas, incluso más adecuadamente 4-24 horas. Se obtiene una suspensión bien dispersada de partículas de LDH en agua tras la etapa de tratamiento hidrotérmico.

45 La supresión o prevención de la ebullición, si se requiere, se logra normalmente manteniendo la presión en las etapas de tratamiento hidrotérmico suficientemente alta como para detener la ebullición. Adecuadamente, la presión en la etapa de tratamiento hidrotérmico es la presión autógena de la mezcla a la temperatura elevada usada, habitualmente menos de 5 atm. Se apreciará que la etapa de tratamiento hidrotérmico puede realizarse en un recipiente de presión.

50 Los inventores han encontrado sorprendentemente que la preparación de una suspensión de LDH según algunas realizaciones del primer aspecto de la presente invención da como resultado la formación de una suspensión estable que contiene partículas de LDH en forma de laminillas dispersadas tal como se especifica en la reivindicación 1 adjunta. La dimensión más grande de las partículas en tales suspensiones estables se encuentra predominantemente dentro del intervalo de 20-400 nm, más adecuadamente 40-300 nm, encontrándose predominantemente el grosor de las partículas dentro del intervalo de 5-40 nm. Las partículas también presentan

una distribución de tamaño de partícula estrecha, mostrando las partículas normalmente una distribución de tamaño de partícula de ± 20 % alrededor del tamaño promedio. Los inventores han notado una tendencia reducida hacia la agregación.

5 Las partículas de LDH tienen normalmente una razón de aspecto que se encuentra dentro del intervalo de desde 5 hasta 10. En este sentido, "razón de aspecto" se refiere a la razón de la dimensión más grande de la partícula con respecto a su grosor o altura.

10 Los inventores han encontrado que las suspensiones que incluyen partículas con una dimensión de partícula más grande de hasta 400 nm, más adecuadamente desde 20 hasta 300 nm, forman suspensiones estables que no presentan separación o segregación.

15 Las suspensiones de LDH preparadas según el método de la presente invención pueden tener hasta el 10 % p/p de partículas de LDH, adecuadamente, hasta el 5 % p/p de partículas de LDH, incluso más adecuadamente el 1 % p/p aproximadamente de partículas de LDH, lo más adecuadamente menos del 1 % p/p de partículas de LDH.

20 Se describe también en el presente documento una suspensión de partículas de LDH en agua que comprende partículas de LDH en forma de laminillas que tienen una dimensión de partícula máxima que se encuentra predominantemente en el intervalo de 20-400 nm, una concentración de partículas de hasta el 10 % p/p, no presentando la suspensión asentamiento o segregación durante un periodo de al menos un mes desde la formación.

25 Las partículas presentan adecuadamente una distribución de tamaño de partícula estrecha, mostrando las partículas normalmente una distribución de tamaño de partícula de ± 20 % alrededor del tamaño promedio de las partículas. Por ejemplo, si el tamaño promedio de las partículas es de 100 nm, las partículas oscilarían principalmente entre 80 nm y 120 nm.

30 La suspensión puede tener adecuadamente una concentración de partículas de hasta el 10 % p/p, adecuadamente el 5 % p/p, más adecuadamente el 1 % p/p aproximadamente, incluso más adecuadamente menos del 1 % p/p. La dimensión de partícula máxima de las partículas se encuentra adecuadamente en el intervalo de 20 a 400 nm. Se ha encontrado que algunas suspensiones que contienen alrededor del 10 % p/p de partículas pueden presentar un pequeño grado de asentamiento, posiblemente debido a la agregación provocada por "amontonamiento" de las partículas o debido a una dispersión insuficiente de las partículas.

35 El método del primer aspecto de la presente invención puede incluir además la etapa de eliminar al menos parte del agua de la suspensión para concentrar las partículas. Esto puede formar una suspensión más concentrada (es decir, una que tiene una carga superior de partículas) o incluso conducir a la recuperación de las partículas de LDH de la suspensión. El agua puede eliminarse mediante cualquier etapa adecuada conocida por el experto, tal como mediante secado, filtración o mediante centrifugación seguido por eliminación de la capa líquida de sobrenadante. Las partículas de LDH separadas pueden secarse posteriormente.

40

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un diagrama esquemático de una partícula individual típica de un hidróxido doble estratificado;

45 la figura 2 muestra un diagrama esquemático que demuestra la agregación de partículas de LDH;

la figura 3 muestra imágenes de TEM de partículas de LDH de una suspensión según una realización de la presente invención y de una suspensión en etanol de LDH preparado mediante un método convencional;

50 la figura 4 muestra la distribución de tamaño de partícula de muestras de $Mg_2Al-CI-LDH$: (X) se agitaron durante 10 minutos a temperatura ambiente, y luego se dispersaron con tratamiento por ultrasonidos durante 20 minutos, con dos picos a 320 nm y 2300 nm; (Y) se envejecieron a 50 °C durante 18 horas, y se dispersaron con tratamiento por ultrasonidos durante 20 minutos, con dos picos anchos a 220 nm y 955 nm; (Z) tal como se prepararon con el método actual, con un pico estrecho a 114 nm;

55 la figura 5 muestra la dispersión de agregados de $Mg_2Al-CI-LDH$ con duración del calentamiento durante el tratamiento hidrotérmico a 100 °C; y

60 la figura 6 muestra la relación entre el tamaño de partícula promedio de las partículas de LDH y la duración de la etapa de tratamiento hidrotérmico, para etapas de tratamiento hidrotérmico que utilizan una temperatura de 100 °C.

Descripción detallada de los dibujos

65 Se apreciará que los dibujos adjuntos a esta memoria descriptiva se han proporcionado para los fines de ilustrar realizaciones preferidas de la presente invención.

La figura 1 muestra un diagrama esquemático de una partícula de LDH típica. La estructura de LDH típica tiene láminas de hidróxido de metal que portan una carga positiva neta debido a la sustitución limitada de cationes divalentes por cationes trivalentes. Puesto que la estructura incluye láminas de hidróxido de metal, las láminas diferenciadas tienden a formar capas una sobre otra, colocándose los aniones u otro material cargado negativamente entre las láminas con el fin de equilibrar la carga. Cuando están presentes aniones entre las láminas, se denominan a menudo aniones entre las capas. Se ha encontrado que los aniones entre las capas pueden intercambiarse o sustituirse.

Las partículas de LDH presentan un crecimiento preferible a lo largo del eje a y b (tal como se muestra en la figura 1) para formar láminas laminares hexagonales que tienen un razón de aspecto normalmente de 5-10. Tal como puede observarse a partir de la figura 1, la partícula de LDH mostrada esquemáticamente en la figura 1 comprende capas 12, 14, 16, 18, 20 de láminas de hidróxidos. Cada capa representa una capa de hidróxido de tipo brucita cargada positivamente (fórmula: $M^{II}_n M^{III}(\text{OH})_{2(n+1)}^+$) y entre dos capas hay aniones y moléculas de agua $(X^- \cdot y\text{H}_2\text{O})_z$. Aunque la figura 1 muestra cinco capas, se apreciará que las partículas de LDH pueden contener un mayor o menor número de capas de hidróxido de tipo brucita. En general, puede haber 5-150 de tales capas de hidróxido de tipo brucita en partículas de LDH cristalinas. Tales partículas de LDH tienen normalmente un tamaño de partícula que oscila entre aproximadamente 30-1000 nm en la dimensión de partícula más grande, con un grosor normalmente de desde aproximadamente 5-100 nm.

La figura 2 muestra un diagrama esquemático de agregación de nanopartículas de LDH individuales. Se ha encontrado previamente que las partículas de LDH tienden a agregarse entre sí cuando se colocan en suspensión para formar partículas más grandes, teniendo normalmente un tamaño de partícula en el intervalo de 1-10 micrómetros. Por ejemplo, la partícula agregada 22 mostrada esquemáticamente en la figura 2 comprende una agregación de una pluralidad de partículas individuales, algunas de las cuales se numeran como 24, 26, 28. (Cada una de estas nanopartículas individuales está compuesta normalmente por varias capas de hidróxido de tipo brucita, tal como se muestra en la figura 1). Se ha postulado que la agregación de partículas de LDH individuales para formar una partícula agregada se produce debido a lo siguiente:

1) las láminas de hidróxidos sobre las superficies superior e inferior de las partículas individuales están normalmente cargadas positivamente y también tienen normalmente aniones u otro material cargado negativamente asociado con las mismas para equilibrar la carga. Es posible que los aniones de superficie o el material cargado negativamente de superficie pueda estar compartido entre la parte solapante de partículas adyacentes;

2) las partículas de LDH individuales tienen algunos defectos de modo que podrían compartir algunos bordes y puntos superiores de células de la estructura reticular; y

3) partículas amorfas o muy pequeñas pueden actuar como pegamento entre las partículas laminares individuales.

Se ha encontrado que la agregación de las partículas provoca el asentamiento de las partículas de LDH de la suspensión.

Los inventores han encontrado que el método según el primer aspecto de la presente invención produce una suspensión en la que las partículas de LDH se dispersan y presentan poca tendencia a agregarse. Por consiguiente, las suspensiones según la presente invención tienden a presentar poca o ninguna segregación o asentamiento durante periodos de tiempo prolongados, por ejemplo, durante al menos un mes y, en algunos casos, hasta 6 meses. Sin querer restringirse a la teoría, los inventores han postulado que la etapa de tratamiento hidrotérmico del método de la presente invención tiene los siguientes efectos:

a) Las temperaturas superiores presentes durante la etapa de tratamiento hidrotérmico pueden proporcionar energía cinética extra a las nanopartículas de LDH individuales para que experimenten un movimiento browniano más fuerte colisionando con los agregados y rompiendo los agregados en nanopartículas individuales. Una vez que estas nanopartículas están separadas individualmente, se mantienen separadas entre sí debido a la repulsión electrostática entre estas nanopartículas, debido a que estas nanopartículas portan globalmente cargas positivas (el potencial zeta es de 30-50 mV);

b) en la etapa de tratamiento hidrotérmico, las partículas de LDH se vuelven más perfectas debido a que las temperaturas superiores en la etapa de tratamiento hidrotérmico permiten que los iones M^{II} e iones M^{III} en las láminas de hidróxido se muevan alrededor hasta una distribución más deseada. Por tanto, la carga positiva en cada lámina de hidróxido queda distribuida más uniformemente, reduciéndose por tanto los aniones de superficie compartidos por partículas de LDH adyacentes;

c) algunas de las partículas amorfas más pequeñas se disuelven probablemente durante la etapa de tratamiento hidrotérmico para promover el crecimiento de unidades cristalinas de LDH.

Cada uno de los mecanismos postulados anteriormente actuaría reduciendo la agregación de las partículas de LDH individuales.

Los inventores han encontrado también que puede haber también beneficios obtenidos provocando que la precipitación de las partículas de LDH se produzca muy rápidamente. Cuando tienen lugar procesos de precipitación, dos procesos actúan formando las partículas, concretamente nucleación y crecimiento. En la nucleación, partículas muy pequeñas experimentan nucleación a partir de la disolución una vez que se han alcanzado condiciones de precipitación apropiadas. La nucleación de partículas tiene lugar normalmente sobre defectos de superficie en el recipiente en el que está produciéndose la precipitación o sobre impurezas en la disolución, tales como partículas de polvo en la disolución. También pueden usarse partículas simiente. Entonces puede producirse precipitación adicional en virtud del crecimiento, en el que se depositan sólidos en precipitación sobre las partículas nucleadas aumentando el tamaño de partícula de las partículas. En realizaciones preferidas de la presente invención, se produce precipitación en virtud de un mezclado muy rápido de la disolución de iones de metal mixta con una disolución alcalina. Por ejemplo, la disolución de iones de metal mixta y una disolución alcalina pueden mezclarse completamente entre sí en menos de un minuto, más preferiblemente menos de 20 segundos, incluso más preferiblemente menos de 5 segundos, lo más preferiblemente mezclándose entre sí la disolución de iones de metal mixta y la disolución alcalina en menos de 2 segundos. Este mezclado rápido provoca una alta velocidad de nucleación de partículas pequeñas.

También se apreciará que la agitación vigorosa durante el mezclado de la disolución de iones de metal mixta y la disolución alcalina es probable que ayude en la preparación de partículas de LDH que tienen una distribución de tamaño de partícula estrecha. Se cree que la agitación vigorosa puede ayudar a diseminar uniformemente los iones de metal en la disolución alcalina, promover que la precipitación de partículas de LDH se produzca homogéneamente y conducir a una distribución de tamaño de partícula de LDH uniforme. La uniformidad en partículas de LDH en esta fase es ventajosa para la estabilidad de la suspensión y uniformidad del tamaño de partícula de LDH tras el tratamiento hidrotérmico.

Se prefiere además que la mezcla de partículas precipitadas y disolución obtenida del mezclado de la disolución de iones de metal mixta y la disolución alcalina permanezca junta durante no más de 30 minutos tras el mezclado inicial. Sin querer restringirse a la teoría, los inventores han postulado que se produce un fenómeno de envejecimiento cuando las partículas precipitadas y la disolución (que está todavía a un pH ligeramente alcalino para MgAl-LDH, por ejemplo) permanecen juntas. Este fenómeno de envejecimiento provoca la redistribución de los iones de la estructura reticular en el hidróxido, el crecimiento de las partículas y la agregación de las partículas. Los presentes inventores han postulado además que al minimizar la duración del tiempo de contacto entre la disolución y las partículas de LDH precipitadas, se minimiza este fenómeno de envejecimiento y de ese modo se minimiza el crecimiento y la agregación de las partículas de LDH. Se cree que esto potencia además los efectos beneficiosos de la etapa de tratamiento hidrotérmico.

Los inventores han postulado que el mezclado rápido de la disolución de sal y la disolución alcalina en el plazo de un periodo de tiempo muy corto proporciona una oportunidad igual para que cada ión de metal precipite al mismo tiempo y minimiza el tiempo para que crezcan los nucleados, dando como resultado por tanto unidades cristalinas de LDH primarias relativamente uniformes, que ayudan a obtener partículas de LDH monodispersas tras el tratamiento hidrotérmico.

Ejemplo 1

Se usó el siguiente procedimiento para preparar una suspensión según la presente invención:

- 1) preparar 10 ml de disolución de sal que contiene $MgCl_2$ 0,3 M, $AlCl_3$ 0,1 M (disolución A);
 - 2) preparar 40 ml de disolución de NaOH 0,15 M (disolución B);
 - 3) añadir la disolución A a la disolución B en el plazo de 2 segundos para precipitar bajo agitación vigorosa;
 - 4) agitar a temperatura ambiente durante 10 min;
 - 5) separar por medio de centrifugación;
 - 6) lavar dos veces con agua desionizada por medio de centrifugación;
 - 7) dispersar manualmente la suspensión de LDH en 40 ml de agua y colocarla en un autoclave;
 - 8) tratar hidrotérmicamente la suspensión en el autoclave a 100 °C durante 8 h;
 - 9) enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente y almacenar la suspensión.
- Esta suspensión contenía aproximadamente el 0,4 % p/p de $Mg_2Al(OH)_6Cl \cdot H_2O$, siendo el rendimiento de producto de aproximadamente el 60 %.

5 La figura 3 muestra una microfotografía de una suspensión preparada según el procedimiento anterior, que muestra partículas con forma hexagonal, bien dispersadas. La figura 3 también muestra una microfotografía de una suspensión de LDH preparada mediante un método convencional y luego dispersada en etanol. Esto muestra partículas dispersadas mucho peor que todavía presentan agregación aparente.

Ejemplo 2

10 Se usó el siguiente procedimiento para preparar una suspensión según la presente invención:

- 1) preparar 10 ml de disolución de sal que contiene $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,2 M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M (disolución A);
- 2) preparar 40 ml de disolución alcalina NaOH 0,15 M y Na_2CO_3 0,013 M (disolución B);
- 15 3) añadir la disolución A a la disolución B en el plazo de 2 segundos para precipitar bajo agitación vigorosa;
- 4) agitar a temperatura ambiente durante 30 min;
- 5) separar por medio de centrifugación ($\text{pH} \approx 10$);
- 20 6) lavar dos veces con agua desionizada por medio de centrifugación;
- 7) dispersar manualmente la suspensión de LDH en 40 ml de agua y colocarla en un autoclave;
- 25 8) tratar hidrotérmicamente la suspensión en el autoclave a 100°C durante 8 h;
- 9) enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente y almacenar la suspensión.

30 Esta suspensión contiene aproximadamente el 0,5 % p/p de $\text{Co}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, el rendimiento de producto es de aproximadamente el 60 %.

Ejemplo 3

35 Se usó el siguiente procedimiento para preparar una suspensión según la presente invención:

- 1) preparar 10 ml de disolución de sal que contiene $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,3 M y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M (disolución A);
- 2) preparar 40 ml de NaOH 0,15 M (disolución B);
- 40 3) añadir 10 ml de disolución A a 40 ml disolución B para precipitar bajo agitación vigorosa;
- 4) agitar a temperatura ambiente durante 10 min;
- 5) separar por medio de centrifugación;
- 45 6) lavar dos veces con agua desionizada por medio de centrifugación;
- 7) dispersar la suspensión en 40 ml agua y colocarla en un autoclave (45 ml);
- 50 8) calentar el autoclave a 100°C durante 16 h.
- 9) Enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente y almacenar la suspensión.

55 Esta suspensión contiene aproximadamente el 0,4 % p/p de $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el rendimiento de producto es de aproximadamente el 60 %.

Ejemplo 4

60 Se usó el siguiente procedimiento para preparar una suspensión según la presente invención:

- 1) preparar 10 ml de disolución de sal que contiene MgCl_2 0,3 M y AlCl_3 0,1 M (disolución A);
- 2) preparar 40 ml de NaOH 0,15 M y Na_2CO_3 0,013 M (disolución B);
- 65 3) añadir 10 ml de disolución A a 40 ml de disolución B para precipitar bajo agitación vigorosa;

4) agitar a temperatura ambiente durante 10 min;

5) separar por medio de centrifugación;

5 6) lavar dos veces con agua desionizada por medio de centrifugación;

7) dispersar la suspensión en 40 ml agua y colocarla en un autoclave (45 ml);

8) calentar el autoclave a 100 °C durante 16 h.

10

9) Enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente y almacenar la suspensión.

Esta suspensión contiene aproximadamente el 0,45 % p/p de $Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0,5} \cdot H_2O$, el rendimiento de producto es de aproximadamente el 60 %.

15

Ejemplo 5

Se usó el siguiente procedimiento para preparar una suspensión según la presente invención:

20 1) preparar 10 ml de disolución de sal que contiene $MgCl_2$ 0,3 M, $FeCl_3$ 0,04 M y $AlCl_3$ 0,06 M (disolución A);

2) preparar 40 ml de NaOH 0,15 M (disolución B);

25

3) añadir 10 ml de disolución A a 40 ml de disolución B para precipitar bajo agitación vigorosa;

4) agitar a temperatura ambiente durante 10 min;

5) separar por medio de centrifugación;

30

6) lavar dos veces con agua desionizada por medio de centrifugación;

7) dispersar la suspensión en 40 ml de agua y colocarla en un autoclave (45 ml);

8) calentar el autoclave a 100 °C durante 16 h.

35

9) Enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente y almacenar la suspensión.

Esta suspensión contiene aproximadamente el 0,4 % p/p de $Mg_2Fe_{0,04}Al_{0,06}(OH)_2Cl \cdot H_2O$, el rendimiento de producto es de aproximadamente el 60 %.

40

Ejemplo 6

Se usó el siguiente procedimiento para preparar una suspensión según la presente invención:

45 1) preparar 10 ml de disolución de sal que contiene $MgCl_2$ 0,3 M y $AlCl_3$ 0,1 M (disolución A);

2) preparar 40 ml de NaOH 0,15 M (disolución B);

50

3) añadir 10 ml de disolución A a 40 ml de disolución B para precipitar bajo agitación vigorosa;

4) agitar a temperatura ambiente durante 10 min;

5) separar por medio de centrifugación;

55

6) se intercambia la suspensión de LDH con Na_2SO_4 (40 ml, 0,05 M) durante 30 min;

7) separar y luego lavar 1 vez;

8) dispersar la suspensión en 40 ml agua y colocarla en un autoclave (45 ml);

60

9) calentar el autoclave a 100 °C durante 16 h.

10) Enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente y almacenar la suspensión.

65 Esta suspensión contiene aproximadamente el 0,4 % p/p de $Mg_2Al(OH)_6(SO_4)_{0,5} \cdot H_2O$, el rendimiento de producto es de aproximadamente el 60 %.

La figura 4 muestra una representación gráfica de la distribución de tamaño de partícula de suspensiones de partículas de LDH preparadas según la presente invención (línea Z en la figura 4), la distribución de tamaño de partícula de precipitados de LDH recién preparados que se han sometido a ultrasonidos durante 20 minutos (es decir, sin tratamiento hidrotérmico, línea X en la figura 4) y la distribución de tamaño de partícula de precipitados de LDH recientes que se han sometido a ultrasonidos durante 20 minutos y envejecido durante la noche a 50 °C (línea Y en la figura 4). La distribución de tamaño de partícula se midió usando espectroscopía de correlación fotónica (PCS).

La suspensión de Mg₂Al-CI-LDH obtenida tras el tratamiento hidrotérmico a 100 °C durante 16 horas tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha con un diámetro hidrodinámico equivalente de 114 nm, con todas las partículas globalmente dentro de 45-250 nm. Sin embargo, las suspensiones del mismo material de LDH preparadas convencionalmente sin un tratamiento y dispersadas con la ayuda de ultrasonidos en agua tienen una distribución de tamaño de partícula mucho más amplia y diámetros más grandes (200-3000 nm). En particular, la suspensión de Mg₂Al-CI-LDH recién precipitado, tras el tratamiento por ultrasonidos durante 20 min, consiste en una distribución de tamaño de partícula bimodal, con diámetros a 320 nm y 2300 nm, respectivamente. Tras envejecer a 50 °C durante la noche, el tamaño de los agregados disminuye hasta 220-955 nm. Esto significa que los agregados pueden segregarse solo parcialmente tras el envejecimiento y/o tratamiento por ultrasonidos. Sin embargo, los experimentos del inventor han demostrado que estas partículas parcialmente segregadas también pueden segregarse adicionalmente en nanopartículas individuales mediante el procedimiento de la presente invención. Visualmente, la suspensión bien dispersada parece muy transparente mientras que las convencionales son turbias. Estas evidencias sugieren que los agregados se segregan completamente y se dispersan bien en partículas mucho más pequeñas tras el tratamiento hidrotérmico a 100 °C durante 16 horas.

La figura 5 muestra una representación gráfica de la distribución de tamaño de partícula para suspensiones de LDH sometidas a tratamientos hidrotérmicos de diferente duración y una temperatura de tratamiento hidrotérmico de 100 °C. Tal como puede observarse a partir de la figura 5, tras el tratamiento hidrotérmico a 100 °C durante un periodo de tiempo adecuado (4, 8, 16 o 48 horas), las partículas de LDH en suspensiones de Mg₂Al-CI-LDH tal como se prepararon se volvieron muy uniformes, con una distribución de tamaño de partícula estrecha. Sin embargo, el tratamiento de 2 horas o 144 horas conduce a bandas de distribución extra con partículas mucho más grandes (figura 5), indicando la presencia de algún grado de agregación. Parece que el tratamiento térmico de 2 horas a 100 °C no dispersa todos los agregados en unidades cristalinas de LDH individuales. En comparación con la suspensión de LDH recién preparada (figura 4, curva X), la suspensión de LDH tratada durante 2 horas contiene partículas mucho más pequeñas (69 frente a 320 nm), lo que sugiere además que los agregados de LDH recién preparados solo se segregan parcialmente con tratamiento por ultrasonidos. Sin embargo, hay dos grupos de partículas más grandes con un tamaño de 800 nm y por encima de 4 μm, respectivamente. Posteriormente, estos dos grupos de partículas desaparecen cuando el tiempo de tratamiento se prolonga hasta 4 horas, dando como resultado una banda de distribución de tamaño de partícula estrecha (89 nm) en la suspensión de LDH. Esto sugiere que el tratamiento de 2 horas a 100 °C no es suficiente para dispersar completamente los agregados mientras que el tratamiento de 4 horas completa la segregación de partículas de LDH. A medida que el tiempo de tratamiento aumenta adicionalmente, la banda de distribución de tamaño de partícula de LDH se desplaza al lado de tamaño de partícula grande, indicando el crecimiento continuo de partículas de LDH con el tiempo. Sin embargo, si el tratamiento hidrotérmico se continúa hasta 144 horas a 100 °C, la banda de distribución de tamaño de partícula de LDH se vuelve bastante ancha y el tamaño de unidad cristalina de LDH es de cientos de nanómetros. Como consecuencia, se observa una banda débil y ancha alrededor de 5 μm, presumiblemente debido a la reagregación de estas unidades cristalinas de LDH más grandes.

Los resultados anteriores sugieren que, durante los tiempos de tratamiento hidrotérmico más cortos en la presente invención, deben usarse temperaturas en la parte superior del intervalo de temperatura de tratamiento, mientras que en los tiempos de tratamiento hidrotérmico más largos, deben usarse temperaturas en la parte inferior del intervalo.

Independientemente de los agregados, el tamaño de partícula de Mg₂Al-CI-LDH primario, es decir el valor de pico a partir de las curvas de PCS en la figura 5 aumenta constantemente desde 70 hasta 300 nm con el aumento del tiempo de tratamiento hidrotérmico desde 2 hasta 144 horas, tal como se muestra claramente en la figura 6 (curva en negrita). La relación es casi lineal, indicando una velocidad de crecimiento aproximada de 1,5 nm por hora. Se concluye, por tanto, que el tamaño de partícula de Mg₂Al-CI-LDH puede adaptarse en el intervalo de 70-300 nm ajustando el tiempo de tratamiento hidrotérmico a 100 °C.

En el caso de Mg₂Al-CO₃-LDH (es decir, siendo CO₃ el anión entre las capas), la relación entre el tiempo de tratamiento y el tamaño de partícula de LDH es bastante similar. Tal como se muestra en la figura 6 (curva fina), el diámetro hidrodinámico de las partículas de LDHCO₃ aumenta casi linealmente desde 45 hasta 118 nm con el tiempo desde 4 hasta 72 horas en la escala logarítmica. De manera muy interesante, el tamaño de partícula promedio de LDH-CO₃ es menor aproximadamente en 40-50 nm que el de LDH-C1 a cada punto de tiempo idéntico, lo que sugiere un patrón de crecimiento similar pero una preferencia de crecimiento diferente en estos dos sistemas.

También se investigó el efecto de la temperatura de tratamiento hidrotérmico. La tabla 1 muestra el tamaño de

partícula de Mg₂Al-CI-LDH bajo los diversos tratamientos hidrotérmicos tal como se especifica en la tabla 1.

Tabla 1. Tamaño de partícula (nm) de Mg₂Al-LDH-CI en diferentes condiciones.

Tiempo	80 °C	100 °C	125 °C	150 °C
2 h		69±15 (465±110)	89±19	94±20
4 h	99±36 ^a (2500±660) ^b	89±16	111±22	118±18 (3300±540)
8 h	87±19	101±19	124±30	160±30 (4600±420)
16 h	92±18	114±19	162±46(4200±500)	194±34 (4300±520)
48 h		159±29		
144 h		284±91 (4200±500)		

5 Nota: ^a El valor de pico y la anchura de pico a la mitad del máximo de partículas pequeñas son a partir de la distribución de tamaño de partícula en promedio de intensidad.

10 ^b Los datos en los paréntesis corresponden a tamaños de partícula grandes que no están dispersadas o reagregadas.

La temperatura de tratamiento parece influir más fuertemente en el tamaño de partícula de LDH que el tiempo de tratamiento. Tal como se facilita en la tabla 1 para Mg₂Al-CI-LDH, un aumento de la temperatura en 10 °C puede conducir a un aumento del diámetro hidrodinámico en 10-15 nm en promedio tras el tratamiento hidrotérmico durante 8 o 16 horas, o el tamaño de partícula primario se dobla cuando la temperatura aumenta desde 80 °C hasta 150 °C durante un tiempo de tratamiento de 8 o 16 horas. Esto muestra el rápido crecimiento de unidades cristalinas de LDH a temperaturas superiores. En cambio, si el tiempo de tratamiento es corto, tal como 2 o 4 horas, el crecimiento de partículas parece ser mucho más lento (3-5 nm por 10 °C). Esta comparación sugiere que, al comienzo del tratamiento hidrotérmico, el acontecimiento principal es la segregación de agregados de LDH en unidades cristalinas de LDH individuales en la suspensión acuosa. Posteriormente, crecen unidades cristalinas de LDH continuamente con el tiempo.

De manera similar, se observa una dispersión incompleta a temperaturas inferiores durante una duración de tratamiento corta mientras que tiene lugar reagregación a temperaturas superiores incluso al tiempo de tratamiento corto (véase la tabla 1). Por ejemplo, el tratamiento a 80 °C durante 4 horas no dispersa todos los agregados mientras que el tratamiento a 150 °C durante 4 horas es suficientemente largo como para producir unidades cristalinas de LDH más grandes para volver a formar los agregados de escala micrométrica.

Se prepararon varias suspensiones de LDH según la presente invención. La tabla 2 resume las condiciones en las que se prepararon las suspensiones y facilita el tamaño de partícula promedio y los potenciales zeta medidos.

Tabla 2: Resumen del tamaño de partícula de Mg₂Al-LDH y potencial zeta

Compuestos ^a	Condiciones	Tamaño de partícula (nm)	Potencial ζ (mV)
Mg ₂ Al-CI-LDH	100 °C, 4 h, 0,4 % ^b	89, 95, 97, 87, 92 ^c	51,9
	100 °C, 8 h, 0,4 %	101	48,3
	100 °C, 16 h, 0,4 %	114	47,0
	100 °C, 48 h, 0,4 %	159, 159, 171, 160	49,1
	100 °C, 144 h, 0,4 %	284	47,9
	100 °C, 16 h, 1,0 %	101	53,0
	100 °C, 16 h, 2,0 %	116	51,3
	100 °C, 16 h, 3,0 %	115	45,0
	100 °C, 16 h, 4,0 %	120	50,4
	100 °C, 72 h, 1,0 %	155	--
	80 °C, 8 h, 1,0 %	85	38,5
	80 °C, 16 h, 1,0 %	89	36,9
	Mg ₂ Al-CO ₃ -LDH	100 °C, 4 h, 0,4 %	46, 43
100 °C, 8 h, 0,4 %		58	37,2
100 °C, 16 h, 0,4 %		75, 71, 68	42,0, 48,9
100 °C, 72 h, 0,4 %		118	48,5
Mg ₂ Al-NO ₃ -LDH	100 °C, 16 h, 0,4 %	112, 117, 119	---

Mg ₂ Al-SO ₄ -LDH	100 °C, 16 h, 0,4 %	142	28,4, 28,1
Mg ₃ Al-Cl-LDH	100 °C, 16 h, 0,4 %	106	43,8, 45,7
Mg ₃ Al-CO ₃ -LDH	100 °C, 16 h, 0,4 %	143	33,6
Ni ₂ Al-CO ₃ -LDH	100 °C, 16 h, 0,5 %	41, 43	40,6, 41,2
Co ₂ Al-Cl-LDH	100 °C, 16 h, 0,25 %	127	37,2, 38,1
Co _{0,5} Mg _{1,5} Al-Cl-LDH	100 °C, 16 h, 0,2 %	125	43,1, 42,8
Mg ₂ Al _{0,7} Fe ^{III} _{0,3} -Cl-LDH	100 °C, 16 h, 0,4 %	123	--
Mg ₂ Al _{0,6} Fe ^{III} _{0,4} -Cl-LDH	100 °C, 16 h, 0,4 %	110	37,7, 39,0
Mg ₂ Al _{0,5} Fe ^{III} _{0,5} -Cl-LDH	100 °C, 16 h, 0,4 %	90	--

Nota: ^a La composición de compuesto es nominal.

5 ^b Esto indica que la suspensión se trato de manera hidrotérmica a 100 °C durante 4 horas, con porcentaje en peso de LDH nominal del 0,4 % en la suspensión.

^c Se obtuvo un valor múltiple a partir de diferentes suspensiones repetidas.

10 La presente invención proporciona una suspensión de partículas de LDH en agua y un método para preparar una suspensión de este tipo. En algunas realizaciones, la suspensión es estable durante periodos de tiempo prolongados y normalmente no presentará ninguna separación o segregación durante hasta un mes desde la formación. Adecuadamente, tales suspensiones estables no presentarán separación o segregación durante un periodo de hasta 6 meses desde la formación. La suspensión incluye partículas de LDH que tienen una distribución de tamaño de partícula estrecha, encontrándose la dimensión de partícula más grande de las partículas predominantemente dentro del intervalo de 20-400 nm, más adecuadamente 40-300 nm. La suspensión puede contener hasta el 10 % p/p de partículas de LDH, aunque las suspensiones más preferiblemente contienen el 1 % p/p o menos de partículas de LDH. A diferencia de Liu *et al*, que agitan y calientan la suspensión a presión atmosférica, la presente invención utiliza una etapa de tratamiento hidrotérmico. La presente invención también usa temperaturas de calentamiento superiores y, en algunas realizaciones, diferentes condiciones en la etapa de coprecipitación, en comparación con 20 Liu *et al*. En particular, Liu *et al* dirigen específicamente al lector al envejecimiento de las partículas precipitadas y la disolución alcalina formada en la etapa de precipitación durante 1 hora. En cambio, los presentes inventores han encontrado que las partículas precipitadas y la disolución que queda tras la precipitación deben permanecer deseablemente en contacto entre sí durante no más de 30 minutos.

25 Las suspensiones según la presente invención pueden usarse en aplicaciones biomédicas, por ejemplo, para preparar materiales compuestos híbridos bioinorgánicos tal como se describe en la solicitud de patente europea n.º 987328, cuyo contenido completo se incorpora en el presente documento mediante referencia cruzada. La suspensión puede usarse también para fabricar materiales nanocompuestos de polímero/arcilla para separación de membrana, materiales biomédicos y otros usos. Las suspensiones también pueden ser útiles como componente en 30 la fabricación de polímeros, actuando las nanopartículas de LDH como carga en el polímero.

La presente invención puede usarse para preparar, por ejemplo, LDH en donde el anión entre las capas es cloruro, nitrato, sulfato y carbonato. Cuando la suspensión va a usarse en una aplicación que requiere intercambio del anión entre las capas, no se prefiere LDH-carbonato, pero es un buen candidato para preparar material nanocompuesto de 35 polímero-LDH así como cargas de polímero, retardantes, etc. En algunos casos, puede intercambiarse LDH-CO₃ con Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻ en una disolución ligeramente ácida.

Si se desea preparar LDH que está libre de carbonato como anión entre las capas, se prefiere realizar la etapa de coprecipitación en una atmósfera inerte, tal como en una atmósfera de nitrógeno, porque el aire contiene dióxido de 40 carbono que pueden absorber las disoluciones, conduciendo a que entren iones carbonato en el espacio entre las capas, o en un entorno libre de carbonato o dióxido de carbono.

Los expertos en la técnica apreciarán que la presente invención puede ser susceptible de variaciones y 45 modificaciones distintas de las descritas específicamente. Ha de entenderse que la presente invención abarca todas de tales variaciones y modificaciones que se encuentran dentro de su espíritu y alcance.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar una suspensión de partículas de LDH que comprende las etapas de:
 - 5 a) preparar precipitados de LDH mediante coprecipitación para formar una mezcla de precipitados de LDH y disolución;
 - b) separar los precipitados de LDH de la disolución;
 - 10 c) lavar los precipitados de LDH para eliminar iones residuales;
 - d) mezclar los precipitados de LDH con agua; y
 - 15 e) someter la mezcla de partículas de LDH y agua de la etapa (d) a una etapa de tratamiento hidrotérmico calentando hasta una temperatura de desde más de 80 °C hasta 150 °C durante un periodo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 144 horas para formar una suspensión bien dispersada de partículas de LDH en agua, en el que dichas partículas de LDH en suspensión comprenden laminillas que tienen una dimensión de partícula máxima de desde 20 nm hasta 400 nm.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, en el que los precipitados de LDH y la disolución formada en la etapa (a) se dejan en contacto entre sí durante un periodo que no excede de 30 minutos.
3. Método según la reivindicación 1, en el que los precipitados de LDH y la disolución formada en la etapa (a) se dejan en contacto entre sí durante un periodo que no excede de 20 minutos.
- 25 4. Método según la reivindicación 1, en el que los precipitados de LDH y la disolución formada en la etapa (a) se dejan en contacto entre sí durante un periodo que no excede de 10 minutos.
5. Método según la reivindicación 1, en el que los precipitados de LDH y la disolución formada en la etapa (a) se dejan en contacto entre sí durante un periodo que no excede de 5 minutos.
- 30 6. Método según la reivindicación 1, en el que los precipitados de LDH y la disolución formada en la etapa (a) se dejan en contacto entre sí durante un periodo que no excede de 1 minuto.
- 35 7. Método según la reivindicación 1, en el que los precipitados de LDH y la disolución formada en la etapa (a) se agitan vigorosamente.
8. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo mientras que se suprime la ebullición.
- 40 9. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (a) una disolución de iones de metal mixta y una disolución alcalina se mezclan rápidamente entre sí.
10. Método según la reivindicación 9, en el que la disolución de iones de metal mixta y la disolución alcalina se añaden juntas en el plazo de un periodo de tiempo de menos de 1 minuto.
- 45 11. Método según la reivindicación 1, en el que la precipitación en la etapa (a) tiene lugar a una temperatura que oscila entre temperatura ambiente y aproximadamente 50 °C.
- 50 12. Método según la reivindicación 1, en el que los precipitados de LDH se lavan una o más veces con agua desionizada tras la separación de la disolución.
13. Método según la reivindicación 1, en el que la temperatura en la etapa de tratamiento hidrotérmico está dentro del intervalo de desde más de 80 °C hasta 120 °C.
- 55 14. Método según la reivindicación 1, en el que la mezcla de agua y precipitados de LDH se mantiene a la temperatura elevada durante un periodo de desde 2-72 horas en la etapa (e).
15. Método según la reivindicación 14, en el que la mezcla de agua y precipitados de LDH se mantiene a la temperatura elevada durante un periodo de desde 4-48 horas.
- 60 16. Método según la reivindicación 15, en el que la mezcla de agua y precipitados de LDH se mantiene a la temperatura elevada durante un periodo de desde 4-24 horas.
- 65 17. Método según la reivindicación 1, en el que la dimensión más grande de las partículas en la suspensión se encuentra predominantemente dentro del intervalo de 40-300 nm.

18. Método según la reivindicación 1, en el que la suspensión contiene hasta el 10 % p/p de partículas de LDH.
- 5 19. Método según la reivindicación 1, en el que la suspensión contiene hasta el 5 % p/p de partículas de LDH.
20. Método según la reivindicación 1, en el que la suspensión contiene hasta aproximadamente el 1 % p/p de partículas de LDH.
- 10 21. Método según la reivindicación 1, en el que la suspensión contiene menos del 1 % p/p de partículas de LDH.
22. Método según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de eliminar al menos parte del agua de la suspensión para concentrar las partículas para formar una suspensión más concentrada.
- 15 23. Método según la reivindicación 1, en el que la dimensión más grande de las partículas en la suspensión se encuentra predominantemente dentro del intervalo de 20-400 nm, encontrándose predominantemente el grosor de las partículas dentro del intervalo de 5-40 nm y en el que las partículas muestran una distribución de tamaño de partícula de ± 20 % alrededor del tamaño promedio.
- 20 24. Método para formar partículas de LDH que comprende formar una suspensión según la reivindicación 1 y separar las partículas de LDH de la suspensión.

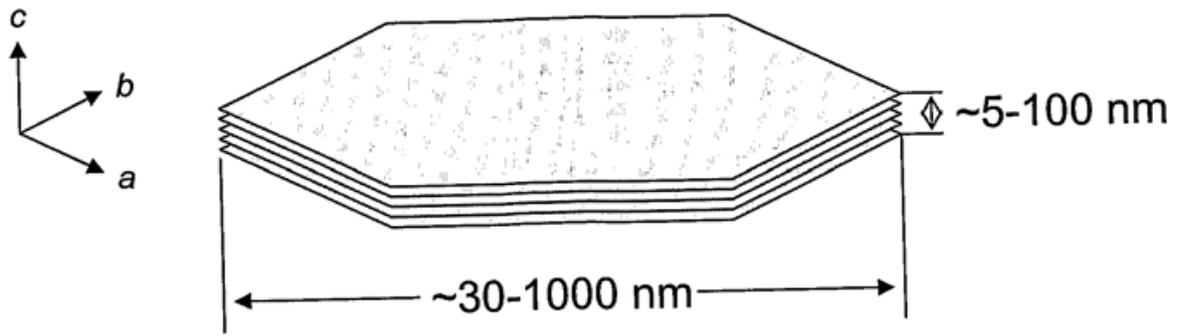
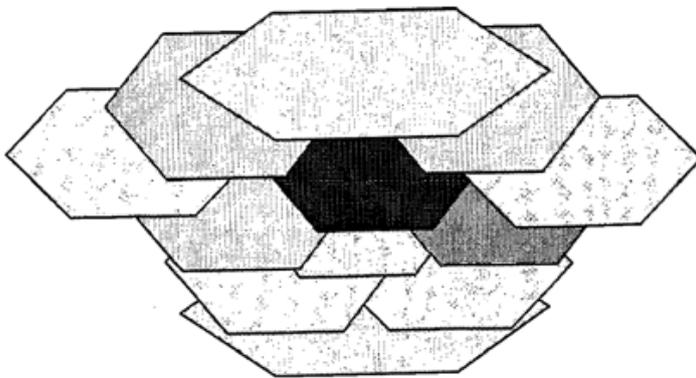
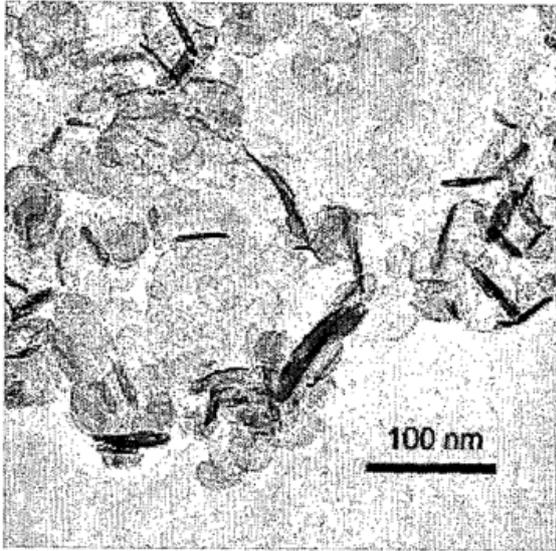


FIGURA 1

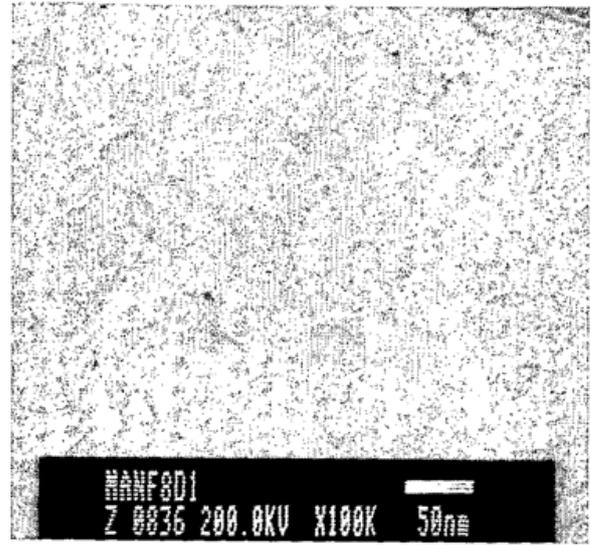


Individual: 30-50 nm
Agregado: 1-10 μm

FIGURA 2



En etanol



En agua

MgAl-NO₃-LDH

FIGURA 3

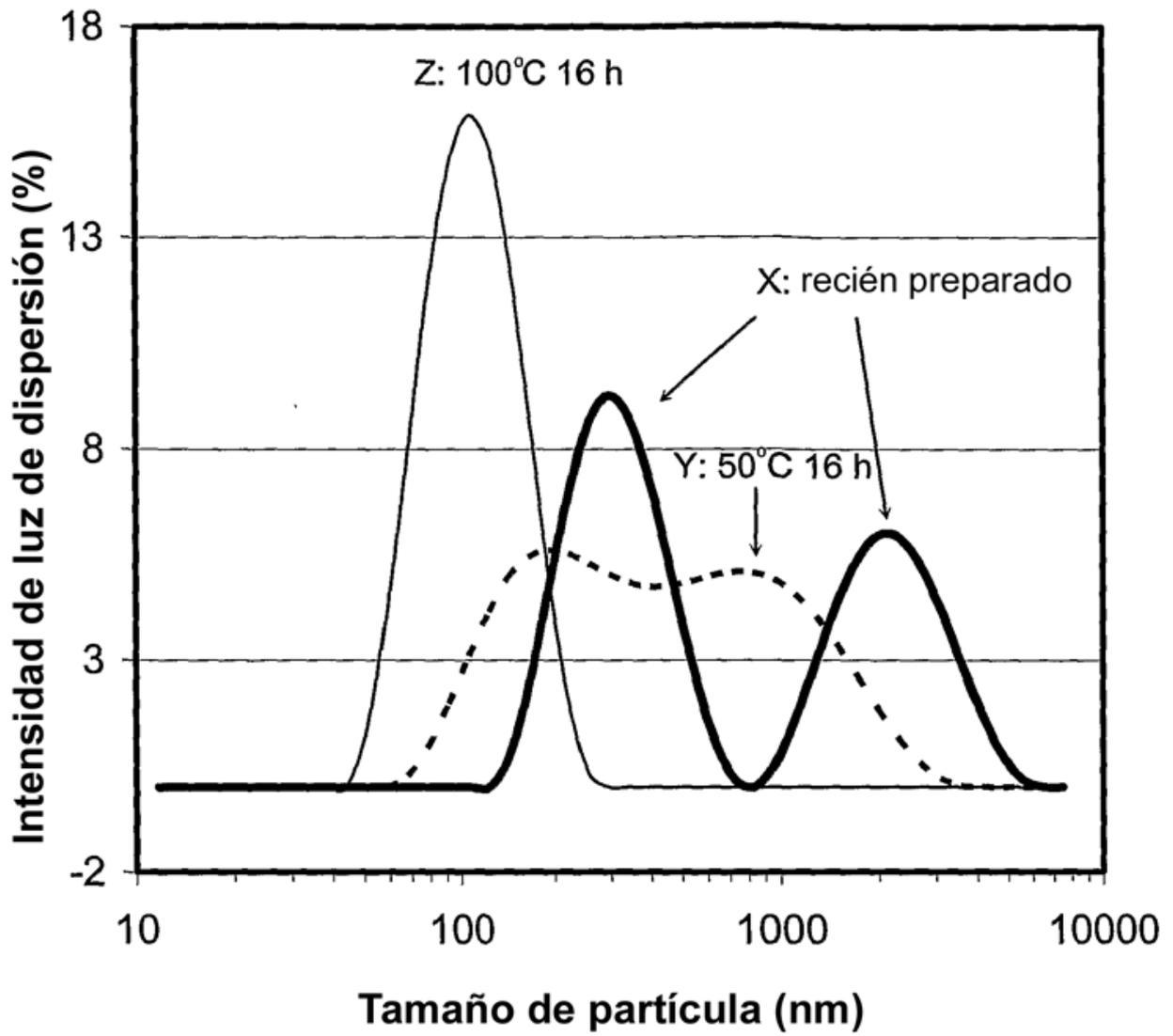


FIGURA 4

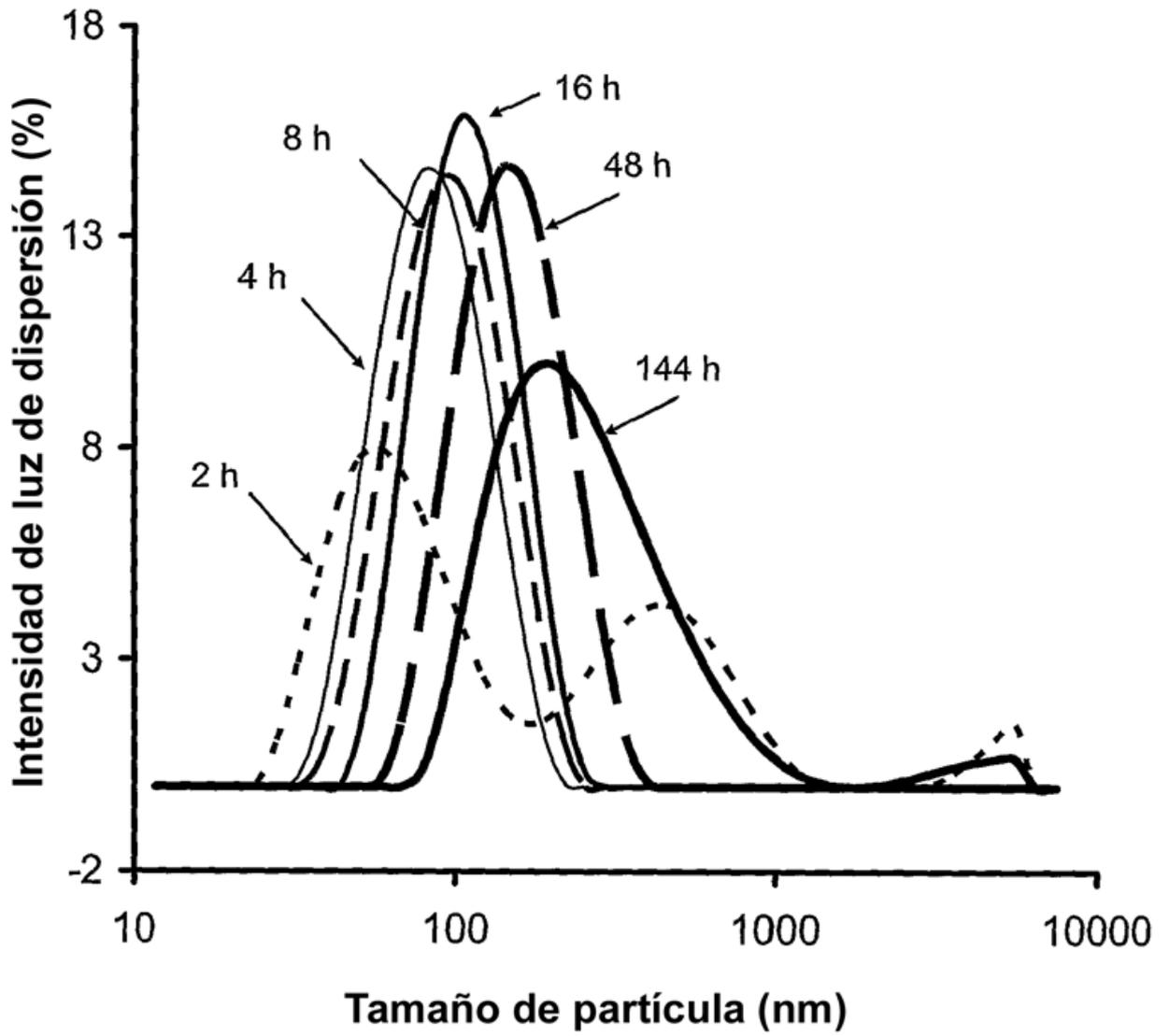


FIGURA 5

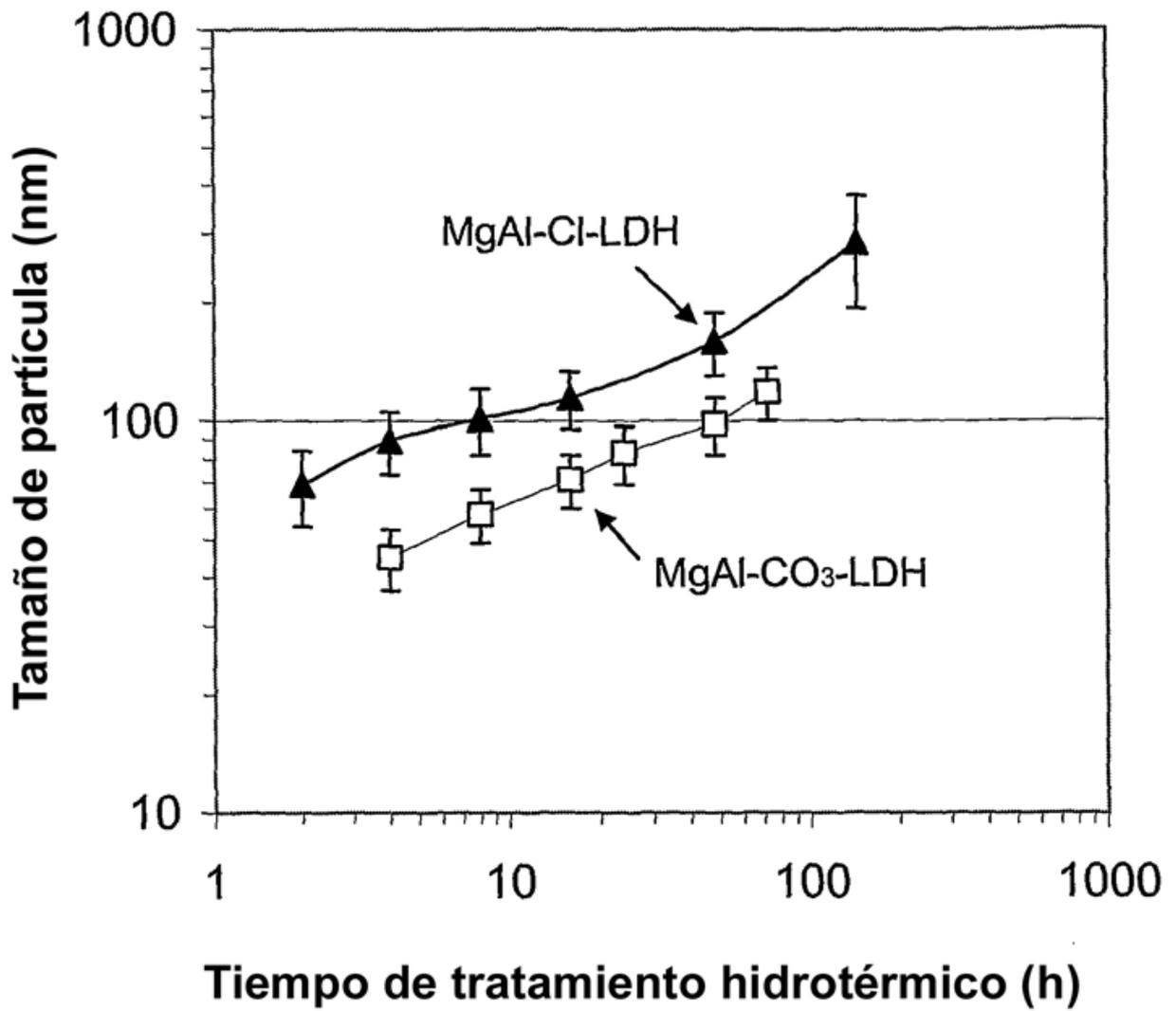


FIGURA 6