

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 582**

21 Número de solicitud: 201490097

51 Int. Cl.:

**C01B 33/22** (2006.01)

**C01B 33/36** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**29.04.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**29.10.2015**

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

**27.11.2015**

Fecha de la concesión:

**01.09.2016**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**08.09.2016**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, 117  
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**RUÍZ GARCIA, Cristina;  
ARANDA GALLEGO, Pilar;  
MOREIRA MARTINS FERNANDES, Francisco  
Miguel y  
RUIZ HITZKY, Eduardo**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE XEROGELES DE SEPIOLITA, PRODUCTOS OBTENIDOS Y UTILIZACIÓN**

57 Resumen:

Procedimiento de preparación de xerogeles de sepiolita, productos obtenidos y utilización.

El objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de xerogeles de sepiolita capaces de generar productos altamente viscosos. Se denominan xerogeles a aquellos sólidos que resultan del secado de geles mediante eliminación del líquido en que se han formado. La presente invención se refiere por lo tanto al procedimiento de desaglomeración de las fibras de sepiolita mediante tratamiento sonomecánico por irradiación de ultrasonidos de manera que forme un gel, que una vez secado produzca un xerogel redispersable en agua y otros medios polares para generar suspensiones muy viscosas, estables y homogéneas.

ES 2 549 582 B1

**PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE XEROGELES DE SEPIOLITA,**  
**PRODUCTOS OBTENIDOS Y UTILIZACIÓN.**

**DESCRIPCIÓN**

5

**OBJETO DE LA INVENCION**

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento de preparación de xerogeles de sepiolita capaces de generar coloides altamente viscosos, caracterizado  
10 por una primera etapa de irradiación ultrasónica para lograr dispersiones de sepiolita en presencia de agua y una segunda etapa de secado para generar los xerogeles que posteriormente mediante aplicación de cizalla sean capaces de desarrollar suspensiones coloidales de elevada viscosidad fundamentalmente en medio acuoso.

15 Se denominan xerogeles a aquellos sólidos que resultan del secado de geles mediante eliminación del líquido en que se han formado. La presente invención se refiere por lo tanto al procedimiento de desaglomeración de las fibras de sepiolita mediante tratamiento sonomecánico por irradiación de ultrasonidos de manera que forme un gel, que una vez secado produzca un xerogel redispersable en agua y otros medios  
20 polares para generar suspensiones muy viscosas, estables y homogéneas. La viscosidad desarrollada por estos xerogeles de sepiolita depende entre otros factores del procedimiento de secado, de la cizalla aplicada en la redispersión o de la presencia de aditivos en dicho xerogel o incorporados a la dispersión. La presente invención también hace referencia al uso de dichos xerogeles de sepiolita para producir coloides  
25 de elevada viscosidad y muy estables con el tiempo que pueden ser empleados como espesantes de líquidos de elevada polaridad, en aplicaciones como pinturas y recubrimientos, aditivos de polímeros, composites, cementos y morteros, formación de nanocomposites y heteroestructuras inorgánicas por asociación a nanopartículas, así como su empleo en el atrapamiento y formulación de especies bioactivas, tóxicas o  
30 contaminantes para su liberación controlada o su inmovilización e inertización.

**ESTADO DE LA TECNICA**

La sepiolita es un mineral cuya composición química ideal es la de un silicato de  
35 magnesio hidratado, que pertenece junto a la palygorskita (también conocida con el nombre de atapulgita) al grupo de arcillas fibrosas(E. Galán y A. Singer, eds.

*Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials*, Elsevier, Oxford, 2011). En efecto, observada por microscopía electrónica o de fuerzas atómicas la sepiolita se presenta como haces de fibras de longitud variable dependiendo de su procedencia, siendo generalmente inferior a 20 micrómetros de longitud. Aunque son poco frecuentes, ciertos tipos de sepiolita contienen fibras que pueden llegar a alcanzar dimensiones de milímetros e incluso de centímetros de longitud. La dispersabilidad en agua de las sepiolitas, que es de gran interés con vista a múltiples aplicaciones, se consigue mediante disminución del grado de aglomeración natural de las mencionadas fibras. Es sabido que la molienda en seco o en húmedo de minerales, incluyendo las arcillas, es un procedimiento generalizado que provoca una reducción del tamaño de partícula y que por tanto es de gran utilidad para favorecer su dispersabilidad en agua. En el caso de la sepiolita, estos procesos de molienda son especialmente importantes debido a que las fibras que la conforman se encuentran formando madejas que hacen difícil su disgregación y dispersión en agua para formar geles estables.

Los procedimientos de molienda en este mineral aplicada a muestras humectadas favorecen la desaglomeración, pudiéndose preparar de esta manera sepiolita de grado reológico capaz de producir suspensiones muy viscosas a concentraciones relativamente bajas si se compara con otras arcillas, como se recoge en las patentes ES8505893, ES8506358, ES8505894 y EP0170299. La presente invención sustituye la etapa de molienda y desaglomeración en húmedo de las patentes antes mencionadas por un tratamiento de irradiación ultrasónica. Como es sabido, los tratamientos mediante irradiación ultrasónica, en adelante ultrasonidos, representan una alternativa eficaz para la reducción del tamaño de partícula y desaglomeración de distintos minerales que suponen ventajas en ahorro de tiempo y energía frente a la molienda de tipo convencional. Estos métodos se han aplicado anteriormente a minerales arcillosos tanto de tipo laminar como fibroso como es el caso de la sepiolita. En el primer caso los ultrasonidos pueden producir deslaminación y rotura de láminas del filosilicato manteniendo la estructura cristalina básica (L.A. Perez-Maqueda, F. Franco, M.A. Avilés, J. Poyato, J.L. Perez-Rodriguez, *Clays and ClayMinerals* 51 (2003) 701–708; J.L. Pérez-Rodríguez, A. Wiewióra, J. Drapala, L.A. Pérez-Maqueda, *UltrasonicsSonochemistry* 13 (2006) 61–67). En el caso de arcillas fibrosas como la sepiolita, el tratamiento con ultrasonidos da lugar a la desaglomeración de las madejas de fibras formando geles estables cuando se aplica la radiación ultrasónica del mineral en medio acuoso, que por un procedimiento de secado lento a 65°C pueden

procesarse dando lugar a bloques compactos (T.C. Simonton, S. Komarneni, R. Roy, *Applied Clay Science* 3 (1988) 165–176). Se ha observado que estos geles son estables en un amplio rango de pH, aunque las propiedades reológicas pueden variar debido fundamentalmente a fenómenos de lixiviación de iones magnesio (M. Çinar, M.F. Can, E. Sabah, C. Karagüzel, M.S. Çelik, *Applied Clay Science* 42 (2009) 422–426). El proceso de desaglomeración de arcillas fibrosas por ultrasonidos es una técnica comúnmente empleada para observación de muestras al microscopio electrónico. Recientemente se han publicado estudios que muestran que los tratamientos con ultrasonidos de sepiolita de diferente origen generan suspensiones coloidales en las que debido a la desaglomeración de las fibras, el mineral posee un mayor grado de retención de sustancias químicas, como por ejemplo azul de metileno o pesticidas, presentes o expresamente añadidas al medio (I. Künceç, S. Sener, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 250–257; C. Maqueda, P. Partal, J. Villaverde, J.L. Perez-Rodriguez, *Applied Clay Science* 46 (2009) 289–295). Más recientemente se ha patentado el empleo de ultrasonidos para formar dispersiones estables de nanotubos o nanofibras de carbono en presencia de sepiolita (WO2011070208). En esta última patente se usa sepiolita de grado reológico que facilita la preparación de las dispersiones de los materiales filamentosos de carbono, aunque el uso de sepiolita de menor grado de pureza o distinta granulometría puede hacerse mediante la previa preparación de un gel o dispersión acuosa mediante aplicación de ultrasonidos.

En la presente invención se emplean ultrasonidos en una primera etapa al objeto de obtener geles de sepiolita que en una segunda etapa, caracterizada por tratamientos de secado, da lugar a xerogeles de sepiolita, en adelante el xerogel de la invención, capaces de generar sistemas coloidales estables de alta viscosidad en agua y otros líquidos polares cuando se redispersan aplicando cizalla al sistema. Si bien la generación de geles directamente por aplicación de ultrasonidos a mezclas de sepiolita y agua es ya conocida, como se ha indicado anteriormente, se ha observado que esas dispersiones no son muy viscosas, mientras que la presente invención se caracteriza porque tras un proceso de secado del gel producido por ultrasonidos da lugar al xerogel de la invención, que redispersado aplicando cizalla produce geles estables y de gran viscosidad. Las ventajas fundamentales del procedimiento de la invención frente al descrito en las patentes mencionadas anteriormente, se refieren al ahorro de tiempo y energía al sustituir la fase de molienda en húmedo por la simple aplicación de ultrasonidos. Además, el procedimiento de la presente invención permite incorporar aditivos con gran facilidad en la etapa de tratamiento con ultrasonidos y que

por tanto quedarán homogéneamente incorporados en la sepiolita en forma de xerogel que se obtiene por el procedimiento objeto de la presente invención.

## **DESCRIPCION DE LA INVENCION**

5

La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de sepiolita en forma de xerogel, en adelante xerogel de la invención, el cual por redispersión en agua y aplicación de cizalla es capaz de producir coloides de elevada viscosidad y muy estables con el tiempo. Estos pueden ser empleados como espesantes, en aplicaciones como pinturas y recubrimientos, aditivos y cargas de polímeros, composites, cementos y morteros, formación de nanocomposites poliméricos y heteroestructuras inorgánicas por asociación a nanopartículas, así como su empleo en el atrapamiento y formulación de especies bioactivas, tóxicas o contaminantes para su liberación controlada o su inmovilización e inertización.

10

15

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de xerogeles de sepiolita a partir de una dispersión del mineral sepiolita en agua que comprende las siguientes etapas:

a) preparación de una dispersión del mineral sepiolita finamente dividido en agua mediante irradiación con ultrasonidos.

20

b) eliminación de al menos el 95% del líquido de la dispersión preparada en la etapa anterior para obtener un xerogel de sepiolita mediante métodos rápidos de secado.

25

Por dispersión en la presente invención se entiende por el fluido en cuya masa está contenido uniformemente un cuerpo sólido en suspensión o en estado coloidal.

En una realización preferida, el mineral de sepiolita de partida tiene una riqueza en dicho silicato igual o superior al 80%.

30

En otra realización más preferida, la sepiolita de partida tiene una granulometría con tamaño de partícula inferior a 5  $\mu\text{m}$ .

En otra realización aún más preferida, la sepiolita de partida tiene una longitud promedio de fibras inferior a 20 micrómetros.

35

En otra realización preferida, la concentración de sepiolita en la dispersión de la etapa a) está en el rango del 1 al 15%.

5 En otra realización preferida, la dispersión de sepiolita puede expresamente contener aditivos orgánicos o inorgánicos, en adelante el aditivo.

En otra realización más preferida, el aditivo puede ser una arcilla laminar o fibrosa.

10 En otra realización aún más preferida, el aditivo puede ser una arcilla de tipo esmectítico como la montmorillonita.

En otra realización igualmente aún más preferida, el aditivo puede ser una arcilla de tipo fibroso como la palygorskita.

15 En otra realización más preferida, el aditivo puede ser un óxido metálico en forma de partícula nano- o micro-métrica.

En otra realización más preferida, el aditivo puede ser un agente tensioactivo orgánico.

20 En otra realización más preferida, el aditivo puede ser un monómero o un polímero.

En una realización preferida la aplicación de ultrasonidos en la etapa a) se efectúa de forma pulsada en un sistema estático, siendo más preferiblemente realizada la irradiación de ultrasonidos mediante una sonda (punta) de ultrasonidos aplicando una radiación que se encuentra en un intervalo de energía entre 50 y 1000 J por gramo de dispersión, más preferentemente de 200 J por gramo de dispersión. Y aún más preferiblemente la irradiación de ultrasonidos que se realiza de forma cíclica en pulsos de 5 a 20 segundos de irradiación, seguidos de 5 a 20 segundos de reposo y aún más preferiblemente en pulsos de 10 segundos de irradiación, seguidos de 10 segundos de reposo.

25

30

En otra realización preferida la aplicación de ultrasonidos se realiza en un sistema de ultrasonidos que permite la recirculación de una dispersión acuosa de sepiolita y en el que se emplea un sonotrodo como generador de la radiación. En una realización aún más preferida, la cantidad total de energía ultrasónica aplicada se encuentra en un intervalo de 50 y 500 Ws/ml, esto es: watio.segundo/ml de la dispersión acuosa de

35

sepiolita. En una realización aun más preferida, la cantidad total de energía ultrasónica aplicada es de 200 Ws/ml.

5 Estos tratamientos por ultrasonidos dan lugar a una dispersión o suspensión coloidal estable y homogénea de sepiolita en agua, típicamente en el rango de 1.000 y 30.000 cP (viscosidad Brookfield DV-II +Pro, disco RV03 a 5 rpm, 20°C) para suspensiones de sepiolita en agua con un contenido en sepiolita entre el 2 y el 6 por ciento en peso.

10 En una realización preferida, la etapa b) de secado para la obtención del xerogel de la invención que comprende la eliminación de al menos el 95% del medio líquido, se lleva a cabo por evaporación a temperatura que se encuentra entre los 70 °C y los 120 °C y a presión entre 0,8 y 1,2 bares.

15 En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza por filtración.

En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza por centrifugación.

20 En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza por evaporación forzada a presión reducida y a una temperatura superior a 25 °C.

25 En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza por liofilización en un intervalo de temperaturas entre -196 °C y -100 °C.

En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza mediante empleo de lechos fluidificados o fluidizados.

30 En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza por *spray-drier*.

En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza mediante empleo de un ciclón con un flujo de aire o gas inerte caliente.

35

En otra realización más preferida se pueden añadir a la dispersión previa a la eliminación de agua aditivos para ayudar al proceso de secado de la etapa b).

5 En otra realización más preferida se efectúa además una etapa de tratamiento en hidrociclón antes de pasar a la etapa b) al objeto de realizar una clasificación granulométrica más precisa.

10 El producto final obtenido mediante las etapas a) y b) es un xerogel de sepiolita que constituye igualmente un objeto de la presente invención y que se caracteriza por mantener la estructura cristalina y la morfología fibrosa del mineral de origen según se deduce de los difractogramas de Rayos X y de la observación mediante microscopía electrónica de transmisión, respectivamente.

15 Este xerogel se usa como producto dispersable en medios acuosos mediante cizalla, por su capacidad de generar productos estables de alta viscosidad.

20 El xerogel de la invención presenta características similares a la sepiolita de grado reológico de la patente de invención ES8505893 (02/08/1984) y otras relacionadas, siendo la ventaja de la presente invención que la preparación se realiza mediante el empleo de ultrasonidos en lugar de molienda convencional en distinto grado de humedad en el proceso de desaglomeración patentado por TOLSA.

25 En un modo de realización preferido, el procedimiento incluye, tras la etapa de eliminación de al menos el 95% del líquido de la dispersión, la redispersión del xerogel en agua a concentraciones comprendidas entre el 3% y el 6% bajo esfuerzo de cizalla, obteniéndose un producto estable de alta viscosidad.

30 En una realización más preferida, la redispersión del xerogel se realiza al 6% y bajo esfuerzo de cizalla alcanzándose viscosidades superiores a 10.000 centipoises según medida efectuada en viscosímetro Brookfield a 20°C, 5 rpm y empleando un huso de tipo helipath T-E.

35 El producto basado en sepiolita y obtenido mediante el procedimiento que incluye la redispersión del xerogel posterior a las etapas a) y b), constituye asimismo otro objeto de la presente invención.

Este producto basado en sepiolita puede utilizarse como espesante, en aplicaciones como pinturas y recubrimientos, aditivos y cargas de polímeros, composites, cementos, morteros, nanocomposites poliméricos, heteroestructuras inorgánicas por asociación a nanopartículas, atrapamiento y formulación de especies bioactivas para su liberación controlada o atrapamiento y formulación de especies bioactivas para su inmovilización e inertización.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

## 15 **BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS**

**Figura 1:** Imagen obtenida por microscopía tipo FE-SEM en la que se observan las fibras del xerogel de sepiolita obtenida según se describe en el ejemplo 1.

**Figura 2:** Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión en la que se observan las fibras del xerogel de sepiolita obtenida según se describe en el ejemplo 6.

## **MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION**

A continuación se ilustra la invención mediante unos ensayos, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad de los procedimientos de la presente invención para lograr los xerogeles de la invención con propiedades reológicas combinando las etapas que constan en la descripción de la invención.

**Ejemplo 1. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 6% empleando un equipo de irradiación ultrasónica que opera en célula de flujo y secado al aire tras concentración por centrifugación.**

Se mezclan 150 gramos de "sepiolita 30/60", producto suministrado por la empresa TOLSA S.A, de tamaño de partícula inferior a 0,6 mm, con 3 litros de agua

desionizada. La suspensión resultante se somete a un tratamiento de ultrasonidos durante 600 segundos con una potencia de 1.000 W empleando un equipo Hielscher modelo UIP2000hd que emplea un sonotrodo BS2d34 (booster B2-1.8) operando en célula de flujo con sistema de recirculación provisto de una bomba que funciona en este caso a una presión de 2 bar, de manera que al sistema se le comunica una energía total de 200 Ws/ml lográndose la producción de una dispersión homogénea y estable. La viscosidad (Brookfield DV-II +Pro; disco RV03; 5 rpm, 25°C) de dicha dispersión resultante medida en ensayos repetidos está en el rango de 13.000 cP. El correspondiente xerogel de sepiolita se obtiene a partir de 120 g de esta dispersión, mediante eliminación mayoritaria del agua por centrifugación a 9.500 rpm durante 10 minutos y posterior secado al aire. La Figura 1 muestra el aspecto fibroso del xerogel resultante observado directamente por microscopía electrónica de barrido – emisión de campo (FE-SEM) sin tratamientos de metalización de la muestra. La superficie específica (BET, N<sub>2</sub>) del xerogel obtenido es 348 m<sup>2</sup>/g, más elevada que la del mineral de partida (280 m<sup>2</sup>/g). El contenido total en agua (coordinada, zeolítica y fisisorbida) del xerogel determinado por termogravimetría es 13,4% en peso. Este xerogel se redispersa en agua hasta un volumen final de 100 ml para formar una dispersión al 6% en peso aplicando cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX® T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos. La viscosidad resultante Brookfield (24°C, 5 rpm) es de 3.100 cP (medida con disco RV03) y 20.000 cP (medida con Helipath T-E). No se observa sinéresis, es decir separación entre una fase acuosa y una fase dispersa de la arcilla, en la suspensión al cabo de 7 días de reposo.

**Ejemplo 2. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 6% empleando un equipo de irradiación ultrasónica operando en célula de flujo y secado a 70°C.**

Igual que ejemplo 1, pero realizando la etapa de secado a 70°C a presión atmosférica. El contenido total en agua (coordinada, zeolítica y fisisorbida) determinado por termogravimetría es 17,3% en peso. Este xerogel se redispersa en agua hasta un volumen final de 100 ml para formar una dispersión al 6% en peso aplicando cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX® T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos. La viscosidad resultante Brookfield (viscosidad medida con equipo Brookfield DV-II +Pro y helipath T-E a 5 rpm, 20°C) es de 31.000 cP. No se observa sinéresis en la suspensión al cabo de 7 días.

35

**Ejemplo 3. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 6% empleando un equipo de irradiación ultrasónica operando en célula de flujo, filtración a vacío y secado al aire.**

Igual que ejemplo 1, pero se efectúa una filtración a vacío (presión: 0,1 a 300 mm Hg) en lugar de aplicar centrifugación para eliminar mayoritariamente el agua y se completa el secado al aire. El contenido total en agua (coordinada, zeolítica y fisisorbida) determinado por termogravimetría es 13,6% en peso. Este xerogel se redispersa en agua con un volumen final de 100 ml para formar una dispersión al 6% en peso aplicando cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos. La viscosidad resultante Brookfield (19,5°C, 5 rpm, helipath T-E) es de 23.000 cP. No se observa sinéresis en la suspensión al cabo de 7 días.

**Ejemplo 4. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 6% empleando un equipo de irradiación ultrasónica operando en célula de flujo y secado por evaporación a vacío a 70°C.**

Igual que ejemplo 1, pero la etapa de concentración y secado se efectúa por evaporación a vacío (presión: 5-20 mm Hg) a 70°C. Este xerogel se redispersa en 100 ml de agua para formar una dispersión al 6% en peso aplicando cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos. La viscosidad resultante Brookfield (19,5°C, 5 rpm, helipath T-E) es de 29.000 cP. No se observa sinéresis en la suspensión al cabo de 7 días.

**Ejemplo 5. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 6% empleando un equipo de irradiación ultrasónica operando en célula de flujo y secado por liofilización.**

Igual que en el ejemplo 1, pero la etapa de secado se efectúa congelando a -20°C la suspensión que se somete a liofilización a la temperatura aproximada de -196°C empleando un equipo Telstar Cryodos 80. El contenido total en agua (coordinada, zeolítica y fisisorbida) determinado por termogravimetría es 16,9% en peso. Este xerogel se redispersa en agua hasta un volumen final de 100 ml para formar una dispersión al 6% en peso aplicando cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos. La viscosidad resultante Brookfield (19,5°C, 5 rpm, helipath T-E) es de 31.000 cP. No se observa sinéresis en la suspensión al cabo de 7 días.

**Ejemplo 6. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 5% empleando un equipo de irradiación ultrasónica pulsada operando en un sistema estático y con secado al aire.**

Se mezclan 100 ml de agua ultrapura o destilada con 5 gramos de sepiolita 30/60 y se  
5 irradia la mezcla con 20KJ en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 5 segundos de reposo. Para la irradiación se utilizó un equipo de ultrasonidos SONICS Vibracell VCX750 provisto de una punta Al-V-Ti de 13 mm de diámetro, que opera a una frecuencia de resonancia de 20 kHz. La dispersión obtenida se presenta en forma de gel consistente y espeso que se mantiene estable por tiempo de varios días  
10 (ausencia de sinéresis), con una viscosidad de 2.300 cP a 25°C, Brookfield 5 rpm, disco RV3. Una vez secada esta dispersión de la manera en que se describe en el ejemplo 3, se procede a redispersar el xerogel en agua al 3% en peso aplicando una cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos, observándose una viscosidad en torno a 2.200 cP (5 rpm, Brookfield, 25° C,  
15 disco RV3) que sube espontáneamente a 3.000 cP al cabo de 24 h. No se observa sinéresis en la suspensión al cabo de 3 días.

La observación por microscopía electrónica de barrido del residuo seco de una fracción de esta dispersión de arcilla después de diluida en 1.000 volúmenes de agua, presenta una imagen donde se aprecia una desagregación de las fibras de sepiolita  
20 indicando el efecto de la irradiación ultrasónica (Figura 2). La superficie específica (BET, N<sub>2</sub>) del xerogel obtenido es del orden de 310 m<sup>2</sup>/g es decir mayor que la del mineral de partida (280 m<sup>2</sup>/g).

25

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de xerogeles de sepiolita a partir de una dispersión del mineral sepiolita en agua caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 5
- a) preparación de una dispersión del mineral sepiolita finamente dividido en agua mediante irradiación con ultrasonidos.
- b) eliminación de al menos el 95% del líquido de la dispersión preparada en la etapa anterior para obtener un xerogel de sepiolita mediante métodos rápidos de secado.
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la dispersión de la etapa a) se hace a partir de sepiolita que posee un grado de riqueza en dicho mineral superior a 80%.
- 15
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado porque la dispersión de la etapa a) se hace a partir de sepiolita que presenta tamaño de partícula inferior a 5 mm.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la dispersión de la etapa a) se hace a partir de sepiolita que presenta longitud promedio de las fibras inferior a 20 micrómetros.
- 20
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque la dispersión de la etapa a) contiene una concentración en peso de sepiolita que está comprendida entre 1 y 15%.
- 25
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque la dispersión de la etapa a) se hace en presencia de un aditivo que se selecciona entre arcillas laminares, arcillas fibrosas, óxidos metálicos particulados nano- o micro-métricos, tensioactivos orgánicos, monómeros o polímeros.
- 30
7. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque el aditivo es una arcilla laminar de tipo esmectítico como la montmorillonita.
- 35
8. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque el aditivo es una arcilla fibrosa como la palygorskita.

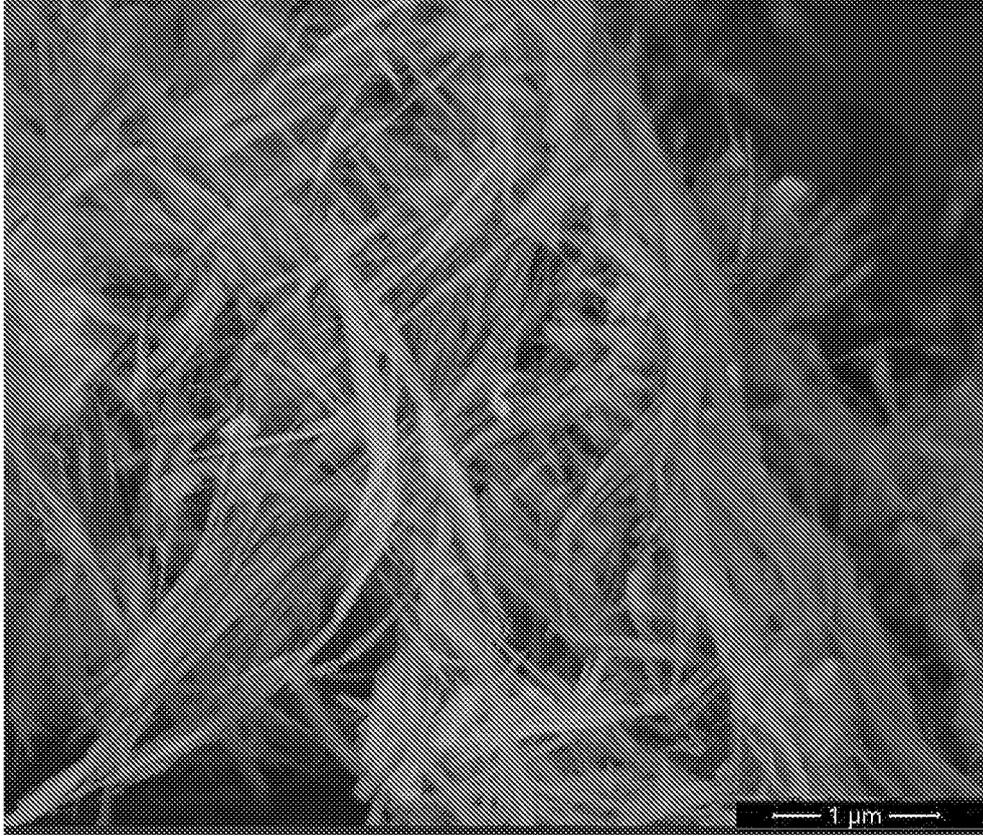
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque en la etapa a) la aplicación de ultrasonidos se efectúa empleando un sistema estático.
- 5
10. Procedimiento según la reivindicación 9 caracterizado porque la aplicación de ultrasonidos se efectúa mediante una sonda.
11. Procedimiento según la reivindicación 10 caracterizado porque la aplicación de ultrasonidos se efectúa de forma pulsada.
- 10
12. Procedimiento según la reivindicación 11 caracterizado porque los pulsos de ultrasonidos se aplican de 5 a 20 segundos de irradiación seguidos de 5 a 20 segundos de reposo.
- 15
13. Procedimiento según la reivindicación 12 caracterizado porque los pulsos de aplicación de ultrasonidos son de 10 segundos de irradiación seguidos de 10 segundos de reposo.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9-13 caracterizado porque la energía aplicada está comprendida entre 50 y 1000 J por gramo de dispersión.
- 20
15. Procedimiento según la reivindicación 14 caracterizado porque la energía aplicada es de 200 J por gramo de dispersión.
- 25
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 caracterizado porque la aplicación de ultrasonidos se efectúa empleando un sistema de flujo que permite la recirculación de la dispersión de sepiolita.
- 30
17. Procedimiento según reivindicación 16 caracterizado porque la energía aplicada está comprendida entre 50 y 500 Ws/ml de la dispersión.
18. Procedimiento según reivindicación 17 caracterizado porque la energía aplicada es de 200 Ws/ml de la dispersión.
- 35

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación de la menos el 95% del líquido de la dispersión se efectúa mediante secado por evaporación.
- 5 20. Procedimiento según reivindicación 19 caracterizado porque el secado por evaporación se efectúa a temperatura entre 70 y 120 °C y presión entre 0,8 y 1,2 bar.
21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa  
10 mediante filtración.
22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante centrifugación.  
15
23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante evaporación forzada a presión reducida.
- 20 24. Procedimiento según reivindicación 23 caracterizado porque la eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante evaporación forzada a presión reducida a una temperatura superior a 25 °C.
- 25 25. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante la utilización de un lecho fluidizado.
- 30 26. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante liofilización en el intervalo de temperatura comprendido entre -100 y -70 °C.
27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante atomización asistida por spray.

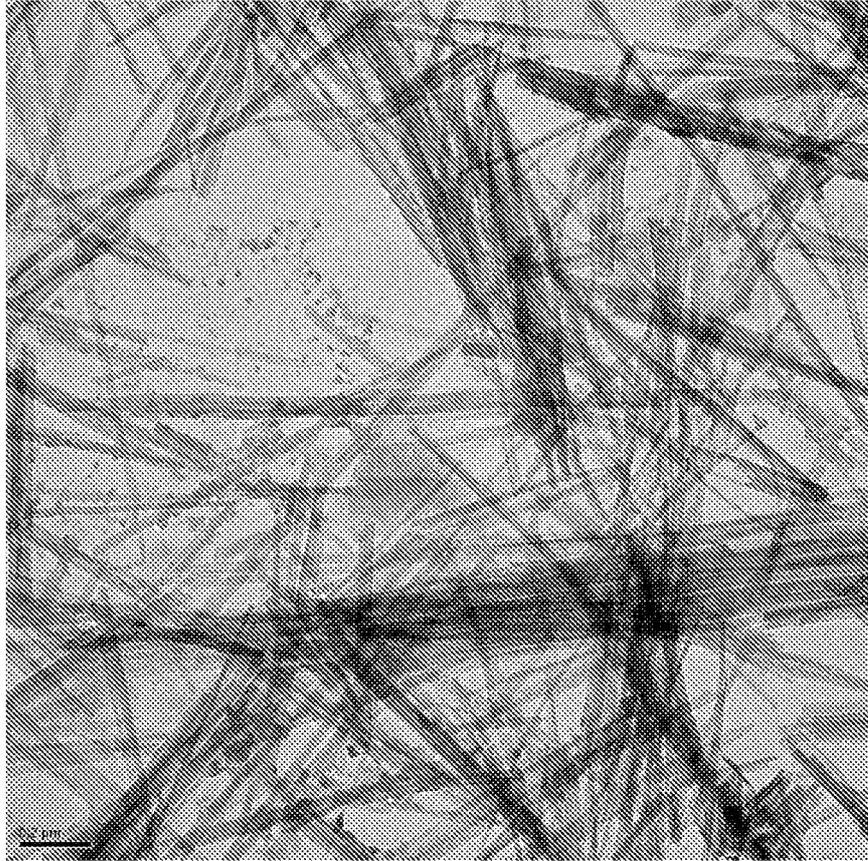
35

28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante pulverización en ciclón de flujo.
- 5 29. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 19-28 caracterizado porque previamente a la etapa de eliminación del líquido de la dispersión se añaden aditivos que favorecen dicho proceso.
30. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 19-29  
10 caracterizado porque, previamente a la etapa de eliminación del líquido de la dispersión se emplea un hidrociclón para proceder a una clasificación granulométrica.
31. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30,  
15 caracterizado porque tras la etapa de eliminación de al menos el 95% del líquido de la dispersión se procede a una redispersión del xerogel en agua a concentraciones comprendidas entre el 3% y el 6% bajo esfuerzo de cizalla, obteniéndose un producto estable de alta viscosidad.
32. Procedimiento según la reivindicación 31 caracterizado porque la redispersión  
20 del del xerogel se realiza al 6% y bajo esfuerzo de cizalla alcánzándose viscosidades superiores a 10.000 centipoises según medida efectuada en viscosímetro Brookfield a 20°C, 5 rpm y empleando un huso de tipo helipath T-E.
33. Xerogel obtenido mediante un procedimiento según una cualquiera de las  
25 reivindicaciones 1 a 30.
34. Producto obtenido mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 32.
- 30 35. Uso del xerogel según las reivindicación 33 como producto dispersable en medios acuosos mediante cizalla, capaz de generar productos estables de alta viscosidad.
- 35 36. Uso del producto según la reivindicación 34 como espesante, en aplicaciones como pinturas y recubrimientos, aditivos y cargas de polímeros, composites, cementos, morteros, nanocomposites poliméricos, heteroestructuras inorgánicas por

asociación a nanopartículas, atrapamiento y formulación de especies bioactivas para su liberación controlada o atrapamiento y formulación de especies bioactivas para su inmovilización e inertización.



**Figura 1**



**Figura 2**



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201490097

22 Fecha de presentación de la solicitud: 29.04.2014

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: **C01B33/22** (2006.01)  
**C01B33/36** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	SIMONTON, Thomas C.; KOMARNENI, Sridhar; ROY, Rustum. Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite. Applied clay science, 1988, vol. 3, no 2, p. 165-176; resumen; apartado EXPERIMENTAL.	1-30,33
Y		31,32,35
Y	EP 0170299 A2 (TOLSA SA) 05.02.1986, reivindicaciones 1-14.	31,32,35
X	MAQUEDA, C., et al. Adsorption of diuron on mechanically and thermally treated montmorillonite and sepiolite. Applied Clay Science, 2013, vol. 72, p. 175-183; resumen; apartado 2.2.	1,33,34,36
A	WO 2011070208 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION et al.) 16.06.2011, reivindicaciones 16-25.	10-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
13.10.2015

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

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

C01B

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.10.2015

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 3,6-8,12-32,35	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2,4,5,9-11,33,34,36	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-36	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SIMONTON, Thomas C. et al. Applied clay science, 1988, vol. 3, nº 2, p. 165-176.	1988
D02	EP 0170299 A2 (TOLSA SA)	05.02.1986
D03	MAQUEDA, C., et al. Applied Clay Science, 2013, vol. 72, p. 175-183.	2013

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de xerogeles de sepiolita a partir de una dispersión del mineral sepiolita en agua caracterizado porque comprende las etapas de preparación de una dispersión del mineral sepiolita finamente dividido en agua mediante irradiación con ultrasonidos y la etapa de eliminación de al menos el 95% del líquido de la dispersión preparada en la etapa anterior para obtener un xerogel de sepiolita mediante métodos rápidos de secado. Así mismo, tiene por objeto el xerogel resultante y el uso del mismo.

**NOVEDAD**

En el documento D01 se estudian las propiedades gelificantes de la sepiolita. Dichos geles, se obtienen a partir de una mezcla sepiolita-agua (u otro disolvente) que se somete a radiación ultrasonidos y, posteriormente, se seca con aire a 65°C. La sepiolita empleada tiene en todos los casos una pureza del 97% o superior, una longitud promedio de fibras inferior a 20 micrómetros y se utiliza una concentración de la misma en agua del 2%.

Por otra parte, la aplicación de ultrasonidos se efectúa de forma pulsada mediante una sonda (resumen, apartado EXPERIMENTAL).

En el documento D03, se estudia la adsorción del herbicida diuron en montmorillonita y en sepiolita para su uso como adsorbente del mismo en el tratamiento de aguas.

Dicho documento divulga la preparación de un gel de sepiolita a partir de su mezcla con agua en una concentración del 1% en peso y la aplicación de radiación ultrasonidos durante 1h. La mezcla resultante se seca mediante liofilización.

Así por tanto, las características técnicas de las reivindicaciones 1, 2, 4, 5, 9-11, 33, 34 y 36 son conocidas del documento D01 y D03.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad (Artículo 6.1 de la L.P.)

**ACTIVIDAD INVENTIVA**

Se considera que objeto de las reivindicaciones 3, 6-8 y 12-30 son conocidas del estado de la técnica y constituyen simplemente una de varias posibilidades que un experto en la materia seleccionaría según las circunstancias, sin el ejercicio de actividad inventiva.

Así mismo, la diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 31, 32 y 35 con respecto a los documentos D01 y D03 radica en que ninguno de dichos documentos divulga un procedimiento de obtención de geles de sepiolita que comprenda su redispersión bajo esfuerzo cizalla obteniéndose viscosidades superiores a 10000 centipoises. Así como tampoco divulgan el uso de dichos xerogeles como producto dispersable en medio acuoso.

Sin embargo dichas características son conocidas del documento D02, según el cual, se utilizan geles de sepiolita como producto dispersable en medios acuosos sometiendo dichos geles a esfuerzo de cizalla y consiguiendo valores de viscosidades comprendidos entre 10000 y 34000 centipoises.

Sería por tanto obvio para un experto en la materia someter a los geles de sepiolita obtenidos en el documento D01 a un esfuerzo de cizalla como en el documento D02 para conseguir valores de viscosidad superiores a 10000 centipoises.

En consecuencia, se considera que las reivindicaciones 3,6-8, 12-32 y 35 no implican actividad inventiva conforme establece el Artículo 8.1 de la L.P.