

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 474**

21 Número de solicitud: 201130835

51 Int. Cl.:
C08K 3/34 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: 23.05.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud: 21.12.2012

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
21.12.2012

71 Solicitante/s:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS**
C/ Serrano, nº 117
28006 MADRID, ES

72 Inventor/es:
**RUIZ HITZKY, Eduardo y
MOREIRA MARTINS FERNANDES, Francisco
Miguel**

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **COMPOSICIÓN DE MATERIAL CARBONOSO OBTENIBLE POR CARBONIZACIÓN DE UN BIOPOLÍMERO SOPORTADO SOBRE ARCILLA.**

57 Resumen:

Composición de material carbonoso obtenible por carbonización de un biopolímero soportado sobre arcilla.

La presente invención se refiere a una composición de material carbonoso caracterizada porque comprende material carbonoso soportado sobre arcilla, siendo dicha arcilla preferentemente de tipo laminar tal como montmorillonita, saponita, beidellita, estevensita, illita, y combinaciones de las mismas, o arcilla fibrosa tal como sepiolita, palygorskita y combinaciones de las mismas, siendo dicha composición obtenible por un tratamiento de carbonización de al menos un biopolímero, tal como quitosano, alginato, pectina, goma guar, celulosa, gelatina, colágeno, zeína, ADN y cualquiera de sus combinaciones, dicho biopolímero asociado a al menos una arcilla; a su procedimiento de obtención y a su uso como aditivo de matrices poliméricas para dotarles de propiedades eléctricas, termoeléctricas, como componente en supercondensadores y electrodos de baterías, como componente paneles apantallantes de radiación electromagnética, para la preparación de composites conductores eléctrico y térmico mediante el llenado de la estructura porosa de la espuma con polímeros.

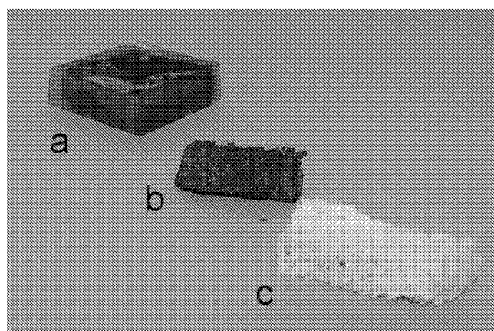


Figura 2

ES 2 393 474 A1

DESCRIPCIÓN

Composición de material carbonoso obtenible por carbonización de un biopolímero soportado sobre arcilla.

La presente invención se refiere a materiales carbonosos soportados sobre arcillas provistos de conductividad eléctrica empleando arcillas y polímeros de origen natural o biopolímeros como precursores. La presente invención se refiere al procedimiento de obtención de dichos materiales mediante carbonización del biopolímero previamente asociado a la arcilla por tratamientos térmicos. La presente invención también hace referencia al uso de dichos materiales como carga de matrices poliméricas dotándolas de conductividad eléctrica, a su conformado como espumas conductoras, como elementos de dispositivos eléctricos y electroquímicos como son los supercondensadores, los electrocatalizadores y los biosensores.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Es ampliamente conocido que gran número de sustancias orgánicas más o menos complejas sometidas a tratamientos térmicos en atmósfera controlada pueden generar diferentes tipos de materiales carbonosos provistos de variadas características y propiedades. Estos materiales son de gran importancia por su incidencia en sectores muy diversos como el industrial, energético, medioambiental y sanitario. Las áreas de aplicación son igualmente muy amplias destacando por su relevancia las aplicaciones en purificación de efluentes urbanos e industriales, catálisis heterogénea, adsorción de sustancias tóxicas, fabricación de dispositivos eléctricos y electroquímicos entre otros usos en los que la extensión de su área superficial (superficie específica) o su conductividad eléctrica son propiedades determinantes.

El proceso de formación de materiales carbonosos en presencia de distintos aditivos permite preparar materiales de distinta textura y estructura, desde carbones activos amorfos hasta nanotubos de carbono.

Una estrategia aplicada a la preparación de materiales carbonosos de elevada superficie específica consiste en asociar el material orgánico precursor a sólidos porosos como por ejemplo la sílice, ya sea sintética (Wang, H. C., Li, B. L., Li, J. T., Lin, P., Bian, X. B., Li, J., Zhang, B. and Wan, Z. X. "Direct synthesis of mesoporous carbon from the carbonization of hydroxypropyl-[beta]-cyclodextrin/silica composite and its catalytic performance." *Applied Surface Science* 257, 4325) o de origen biogénico (Liu, D., Yuan, P., Tan, D., Liu, H., Fan, M., Yuan, A., Zhu, J. and He, H. "Effects of Inherent/Enhanced Solid Acidity and Morphology of Diatomite Templates on the Synthesis and Porosity of Hierarchically Porous Carbon." *Langmuir* 26, 18624), los hidrixudos dobles laminares (Prevot, V., Geraud, E., Stimpfling, T., Ghanbaja, J. and Leroux, F. "Hierarchically structured carbon replica of hybrid layered double hydroxide." *New Journal of Chemistry* 35, 169) y las arcillas como la sepiolita (Marcilla, A., Gómez, A., Menargues, S. and Ruiz, R. (2005). "Pyrolysis of polymers in the presence of a commercial clay." *Polymer Degradation and Stability* 88, 456.

El empleo de arcillas como material soporte de compuestos carbonosos se ha desarrollado fundamentalmente con arcillas de tipo laminar como la montmorillonita (Santos, C., Andrade, M., Vieira, A. L., Martins, A., Pires, J., Freire, C. and Carvalho, A. P. (2010) "Templated synthesis of carbon materials mediated by porous clay heterostructures." *Carbon* 48, 4049; Montilla, F., Morallón, E., Vázquez, J. L., Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amorós, D. and Linares-Solano, A. (2002). "Carbon-ceramic composites from coal tar pitch and clays: application as electrocatalyst support." *Carbon* 40, 2193) y en menor medida con arcillas de tipo fibroso como la palygorskita (Bispo, T. S., Barin, G. B., Gimenez, I. F. and Barreto, L. S. (2011) "Semiconductor carbon composite from coir dust and sepiolite." *Materials Characterization* 62, 143) y la sepiolita (Fernandez-Saavedra, R., Darder, M., Gomez-Aviles, A., Aranda, P. and Ruiz-Hitzky, E. (2008). "Polymer-clay nanocomposites as precursors of nanostructured carbon materials for electrochemical devices: Templating effect of clays." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8,1741.). Puede admitirse que el proceso de formación del material carbonoso esté fuertemente condicionado por la presencia de sólidos porosos íntimamente mezclados con los precursores orgánicos. Además, la presencia de silicatos ensamblados a una fase carbonosa puede ser ventajosa a la hora de modificar químicamente los materiales en cuestión (Gomez-Aviles, A., Darder, M., Aranda, P. and Ruiz-Hitzky, E. (2007). "Functionalized carbon-silicates from caramel-sepiolite nanocomposites." *Angewandte Chemie-International Edition* 46,: 923).

En cuanto a la naturaleza de los precursores orgánicos puede señalarse que las sustancias de origen natural son convenientes en tanto en cuanto son recursos asequibles y ampliamente extendidos en el Planeta, generalmente sin problemas toxico-ecológicos. De hecho muchos de estos materiales pueden ser desechos provenientes de diversos usos lo que supone un aprovechamiento integral de recursos naturales disminuyendo su impacto medio ambiental (Lopez-Gonzalez, J.D and Reinoso, F. R. (1972). "Preparation of active carbon from olive pits. 2 Activation and specific surface." *Anales de Quimica-International Edition* 68,977). La diversa composición química de los materiales precursores permite un control composicional sobre el material carbonoso generado adecuándolo a propiedades deseadas. Por ejemplo, el nitrógeno es un elemento determinante en las propiedades eléctricas de los compuestos carbonosos generados. En este sentido emplear biopolímeros como la gelatina o el colágeno que contienen dicho

elemento, supone una ventaja frente a los métodos en que el nitrógeno se incorpora a posteriori de la formación del carbón.

5 En general, los biopolímeros (o polímeros de origen natural) son per se precursores de compuestos carbonosos que pueden proporcionar conductividad eléctrica. Es el caso de la gelatina (Larsen, E. C. and Walton, J. H. (1940). "Activated Carbon as a Catalyst in Certain Oxidation-Reduction Reactions." The Journal of Physical Chemistry 44, 70) que ha sido recientemente empleada para la preparación y aplicación de materiales carbonosos para dispositivos electroquímicos (Ci, Y., Ge, J., Wang, X. F., Chen, W. H., Guo, Y. C. and Chen, L. J. (2007). "Gelatin-based porous carbon beads: Preparation and application as electrodes in super-capacitors." Chinese Journal of Inorganic Chemistry 23, 365.

10 El empleo conjunto de biopolímeros y arcillas como precursores de materiales carbonosos soportados se beneficia de la gran afinidad que existe en la fase de ensamblaje de ambos componentes para producir materiales híbridos (biohíbridos) de elevada estabilidad (Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M. and Ogawa, M. (2011). "Hybrid and biohybrid silicate based materials: molecular vs. block-assembling bottom-up processes." Chemical Society Reviews 40, 801). Esto es, existe un proceso de retención del biopolímero sobre la arcilla en medio acuoso sin que se produzca lixiviación significativa del mismo. La aplicación de esta metodología permite un control fino de las cantidades relativas de fase orgánica y fase inorgánica precursoras que se traduce en materiales carbonosos donde la relación arcilla-carbono es fácilmente ajustable. La otra ventaja inherente al uso de arcillas en combinación con los precursores orgánicos reside en el hecho de que las partículas inorgánicas actúan como molde o plantilla del material resultante, afectando en la porosidad y morfología del soporte arcilloso.

20 La posibilidad de emplear fases coloidales estables formadas por la combinación de los dos tipos de precursores (biopolímeros y arcillas) es una ventaja para la preparación de materiales de baja densidad (espumas) basándose en técnicas de liofilización o de secado supercrítico. La porosidad de tipo jerárquico desde la microporosidad hasta la macroporosidad desarrollada mediante empleo de estas técnicas de conformado permite transformar estas espumas en materiales carbonosos dotados de propiedades distintas de los preparados a partir de precursores no porosos.

25 No se tiene constancia del uso conjunto de biopolímeros y arcillas como precursores de materiales carbonosos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Un primer aspecto de la presente invención, se refiere a un material carbonoso que comprende una arcilla y el carbón generado por tratamiento térmico de carbonización de biopolímeros. Por tanto se entiende por materiales precursores en la presente invención por el conjunto de arcilla y biopolímero.

30 Así, la presente invención se refiere en primer lugar a una composición de material carbonoso caracterizada porque comprende material carbonoso soportado sobre arcilla y que es obtenible por un tratamiento de carbonización de al menos un biopolímero asociado a al menos una arcilla.

35 Por arcilla en la presente invención se entiende a aquellos silicatos de origen natural o sintético de tipo laminar o esmectítico como la montmorillonita, hectorita, saponita, estevensita, illita, beidelita y combinaciones de las anteriores, o de tipo microfibrroso como la sepiolita o la palygorskita, también conocida por atapulgita, y combinaciones de ellas. En este grupo se incluyen también los derivados de arcillas sometidos a tratamientos térmicos para deshidratarlos o deshidroxilarlos.

40 Por biopolímero en la presente invención se entiende a aquellos polímeros de origen natural del tipo de los polisacáridos como el quitosano, alginato, pectina, goma guar, celulosa y sus derivados; proteínas como la gelatina, el colágeno, la zeína; ácidos nucleicos como el ADN, y combinaciones de los anteriores.

El uso de arcillas supone una ventaja en la presente invención frente al uso de otros sólidos inorgánicos por su estabilidad coloidal en medio acuoso, su elevada superficie específica, su coste reducido y su carácter no tóxico ni contaminante ya que son considerada inertes desde el punto de vista ambiental.

En una realización preferida la arcilla que se selecciona es sepiolita, palygorskita, bentonita o montmorillonita.

45 En una realización mas preferida la arcilla que se selecciona es sepiolita.

El uso de sepiolita se considera ventajoso porque su relación de aspecto y en general su morfología fibrosa se mantiene en el material carbonoso soportado de la invención.

En la presente invención se usa sepiolita de grado reológico, es decir con capacidad de fluir, con la que se obtienen geles muy estables en medios líquidos polares, facilitando la preparación de las dispersiones de materiales filamentosos de carbono objeto de la presente invención. El uso de sepiolita de menor grado de pureza o distinta granulometría implica la previa preparación de un gel o dispersión mediante previa molienda en húmedo y aplicación de ultrasonidos.

- 5 Los biopolímeros en la presente invención suponen una ventaja frente al uso de otros precursores orgánicos en su solubilidad, capacidad de formar geles estables, por su afinidad hacia la superficie de los silicatos de tipo arcilloso asociándose fuertemente a ellos, por su carácter biodegradable, biocompatible, no tóxico y de muy escaso poder contaminante.

En una realización mas preferida el biopolímero que se selecciona es gelatina.

- 10 El uso de gelatina se considera ventajoso porque permite un buen control reversible de su estado de gelificación variando la temperatura del medio, lo que supone una ventaja a la hora de conformar los materiales como espumas. Otras ventajas son su elevada solubilidad en agua, su coste relativamente reducido y su elevado contenido en nitrógeno de gran conveniencia en la preparación de materiales carbonosos conductores.

En una realización más preferida la gelatina que se selecciona es gelatina tipo A, de origen porcino.

- 15 En otra realización preferida, los materiales precursores se asocian entre sí en un medio líquido.

El medio líquido se selecciona en una realización preferida de la lista que comprende agua, alcoholes, compuestos carbonílicos, combinaciones de compuestos carbonílicos o cualquier combinación de los anteriores.

- 20 La presente invención se refiere también a un procedimiento de obtención de materiales carbonosos soportados provistos de conductividad eléctrica empleando como precursores biopolímeros asociados a arcillas. La presente invención se refiere al procedimiento de obtención de dichos materiales mediante carbonización del biopolímero previamente asociado a la arcilla por tratamientos térmicos.

En un segundo aspecto, por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de la composición según se describe anteriormente, que comprende las etapas:

- a. adición de los precursores a un medio líquido polar según se describe anteriormente,
- 25 b. homogenización de la composición obtenida en la etapa (a) por agitación mecánica
- c. recuperación del sólido resultante de la etapa (b) mediante eliminación del medio líquido
- d. tratamiento térmico del material generado en la etapa (c)

En otra realización preferida, los materiales precursores están inicialmente en la proporción en masa arcilla/biopolímero comprendida entre 10:1 y 1:1.

- 30 En otra realización más preferida los materiales precursores están inicialmente en la proporción 1:1 en masa arcilla/biopolímero.

En otra realización preferida, los materiales precursores se mezclan con el medio líquido en una proporción en masa comprendida entre 1:1000 y 1:10.

- 35 En otra realización mas preferida, los materiales precursores se mezclan con el medio líquido en una proporción del 5% en masa (50 g de precursor por Kg de medio líquido).

En una realización preferida la homogeneización mencionada en la etapa (b), se efectúa en periodos de 15 minutos a 3 horas.

En una realización mas preferida la homogeneización se efectúa en un período de 30 minutos.

En otra realización preferida la homogeneización se efectúa a la temperatura más favorable para que el biopolímero esté en forma de sol.

En otra realización más preferida la homogeneización del precursor que contiene gelatina se efectúa a la temperatura de 60°C.

5 En otra realización más preferida la eliminación del medio líquido mencionada en la etapa (c) se realiza por filtración.

En otra realización más preferida la eliminación del medio líquido mencionada en la etapa (c) se realiza por centrifugación.

En otra realización más preferida la eliminación del medio líquido mencionada en la etapa (c) se realiza por evaporación forzada a presión reducida y a una temperatura superior a 25 °C.

10 En otra realización más preferida la eliminación del medio líquido mencionada en la etapa (c) se realiza por secado supercrítico.

En otra realización más preferida la eliminación del medio líquido mencionada en la etapa (c) se realiza por liofilización en un intervalo de temperaturas entre 77K y 273K.

En otra realización preferida el tratamiento térmico mencionado en la etapa (d) se efectúa bajo atmósfera no-oxidante.

15 En otra realización más preferida el tratamiento térmico mencionado en la etapa (d) se efectúa bajo atmósfera de nitrógeno en flujo.

En otra realización aún más preferida el tratamiento térmico mencionado en la etapa (d) el flujo de nitrógeno se fija en 5 ml/minuto.

20 En otra realización más preferida el tratamiento térmico mencionado en la etapa (d) se efectúa a temperaturas comprendidas entre 550 y 1200°C.

En otra realización aún más preferida el tratamiento térmico mencionado en la etapa (d) se efectúa a temperatura de 800°C.

25 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un producto que es una composición de material carbonoso caracterizada porque comprende una mezcla carbonizada de al menos un biopolímero soportado sobre al menos una arcilla.

Realizaciones particulares se refieren a que la arcilla se selecciona entre una arcilla de tipo laminar, una arcilla fibrosa y combinaciones de las mismas.

30 Según otras realizaciones adicionales de la composición la arcilla laminar se selecciona entre montmorillonita, saponita, beidellita, estevensita, illita, y combinaciones de las mismas, o bien la arcilla es fibrosa y se selecciona entre sepiolita, palygorskita y combinaciones de las mismas.

El biopolímero puede ser quitosano, alginato, pectina, goma guar, celulosa, gelatina, colágeno, zeína, ADN y cualquiera de sus combinaciones.

Realizaciones adicionales corresponden a los objetos de las reivindicaciones dependientes de la primera.

35 Dicho producto es un composite o material compuesto constituido por compuestos carbonosos soportados sobre arcillas, que presenta la ventaja frente a los materiales carbonosos no soportados de presentar mayor superficie específica y mostrar una morfología controlable, presentando igualmente conductividad eléctrica.

Igualmente la presente invención se refiere al uso de dichos materiales como carga de matrices poliméricas para conferir conductividad eléctrica, a su conformado como espumas conductoras, a su empleo como elementos de dispositivos eléctricos y electroquímicos como son los supercondensadores, los electrocatalizadores y los biosensores.

En un cuarto aspecto, por lo tanto, la presente invención se refiere al uso del producto descrito anteriormente, como carga de polímeros para dotarles de propiedades eléctricas y termoeléctricas, como componente colector de sensores y electrocatalizadores, como componente de supercondensadores y electrodos de baterías, apantallante de radiación electromagnética. En el caso específico del producto de la invención conformado como espumas, su uso se refiere al desarrollo de composites conductores mediante el llenado de la estructura porosa de la espuma con polímeros de distinta naturaleza.

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 y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. La figura (a) es una imagen de microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) del material carbonoso soportado sobre arcilla de la invención preparado utilizando gelatina y sepiolita. La figura (b) es una imagen de microscopía electrónica de barrido del material carbonoso preparado utilizando gelatina sin la presencia de una arcilla. La figura (c) es una imagen de microscopía electrónica de transmisión del material carbonoso soportado sobre arcilla de la invención preparado utilizando gelatina y sepiolita donde se puede observar la morfología del material carbonoso influida por la morfología de la arcilla.

Fig. 2. Imagen fotográfica de las espumas obtenidas a partir de la liofilización previa de los precursores del material carbonoso antes (figura c) y después del tratamiento térmico (figura b). La figura (a) corresponde a la espuma conductora representada en la figura (b) después del llenado y proceso de curado con una resina epoxi.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad de los productos de la presente invención,

25 **Ejemplo 1. Preparación de un material carbonoso soportado en sepiolita a partir de esta arcilla y gelatina en proporción 1:1**

Se añaden en un vaso de precipitado 0.60 g de sepiolita suministrada por la empresa TOLSA S.A. con el nombre comercial Pangel® y 4.0 gramos de gelatina de origen porcino tipo A con índice de Bloom 298 comercializada por la empresa Aldrich. Posteriormente se añaden 200 ml de agua ultrapura o destilada a temperatura de 60 °C y se agita la mezcla a esta temperatura durante 3 horas. Posteriormente la suspensión se centrifuga a 4500 revoluciones por minuto durante 10 minutos desechándose el sobrenadante y volviendo a dispersar el material obtenido en agua ultrapura o destilada a la misma temperatura, Este procedimiento se repite en triplicado. El material obtenido se seca en una estufa a temperatura de 40°C durante 12 horas y se carboniza en un horno tubular bajo flujo de nitrógeno de 5 ml/minuto durante 2 horas. La temperatura del horno se incrementa en 5°C/minuto hasta llegar a 800 °C, temperatura en la que se mantiene durante 2 horas. El material obtenido se caracteriza por microscopía electrónica de barrido con efecto de campo (FE-SEM) pudiendo observarse la naturaleza nanoparticulada del sólido carbonoso generado (Figura 1a). El mismo procedimiento aplicado a un material sin la presencia de sepiolita genera partículas carbonosas de aspecto másico (Figura 1b). La microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra que contiene sepiolita (Figura 1c) confirma la generación de una película de material carbonoso alrededor de la fibra de silicato

40 **Ejemplo 2. Preparación de una espuma carbonosa a partir de sepiolita y gelatina en proporción 1:1**

Se añaden en un vaso de precipitado 5.0 g de sepiolita suministrada por la empresa TOLSA S.A. con el nombre comercial Pangel® y 5.0 gramos de gelatina de origen porcino tipo A con índice de Bloom 298. Posteriormente se añaden 100 ml de agua ultrapura o destilada a temperatura de 60 °C y se agita vigorosamente durante 15 minutos. Se somete la suspensión a una temperatura de 4 °C durante 12 horas y se congela la suspensión a -20 °C. A continuación se liofiliza la muestra congelada a una temperatura de -80 °C y presión de 0.03 mbar hasta llegar al secado total de la muestra (figura 2c). Se procede posteriormente al tratamiento térmico de la espuma formada según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 obteniéndose el material presentado en la figura 2b. El material obtenido sólido en un mortero de ágata y conformado en una pastilla mediante compresión, presenta conductividad eléctrica volumétrica de 1.6×10^{-4} S.cm⁻¹.

50 **Ejemplo 3 Preparación de un composite conductor mediante el llenado de espuma carbonosa con resina epoxi.**

5 Se prepara una espuma conductora según el procedimiento descrito en el ejemplo 2. Posteriormente se añaden 13.7 gramos de una mezcla estequiométrica de resina epoxi (diglicidil ester de bisfenol A) y un compuesto diamino (polipropilenglicol (bis-2-aminoeter)) antes de que se produzca el curado. Se aplica vacío dinámico al conjunto de la espuma con la formulación de la resina epoxi y el compuesto diamino hasta que los poros de la espuma carbonosa se llenan de material polimérico. Finalmente se cura la resina a 60 °C durante 12 horas seguida de un pos-curado de 2 horas a 120 °C. El material final se puede maquinar fácilmente de forma a exponer sus caras conductoras. La conductividad volumétrica del material medida después de la deposición de una capa de oro por "sputtering" como elemento de contacto es de 0.01 S.cm⁻¹. El aspecto macroscópico de los composites espuma carbonosa conductora – resina epoxi se presenta en la figura 2a.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición de material carbonoso caracterizada porque comprende material carbonoso soportado sobre arcilla y que es obtenible por un tratamiento de carbonización de al menos un biopolímero asociado a al menos una arcilla.
- 5 2. Composición del material carbonoso según la reivindicación 1, caracterizado porque la arcilla se selecciona entre una arcilla de tipo laminar, una arcilla fibrosa y combinaciones de las mismas.
3. Composición del material carbonoso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque la arcilla laminar se selecciona entre montmorillonita, saponita, beidellita, estevensita, illita, y combinaciones de las mismas.
4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque la arcilla laminar es montmorillonita.
5. Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque la arcilla laminar es saponita.
- 10 6. Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque la arcilla laminar es beidellita.
7. Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque la arcilla laminar es estevensita.
8. Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque la arcilla laminar es illita.
9. Composición según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque la arcilla fibrosa se selecciona entre sepiolita, palygorskita y combinaciones de las mismas.
- 15 10. Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque la arcilla fibrosa es sepiolita.
11. Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque la arcilla fibrosa es palygorskita.
12. Composición según la reivindicación 1 caracterizada porque el biopolímero se selecciona entre quitosano, alginato, pectina, goma guar celulosa, gelatina, colágeno, zeína, ADN y cualquiera de sus combinaciones.
13. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque el biopolímero es quitosano.
- 20 14. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque el biopolímero es alginato.
15. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque el biopolímero es pectina.
16. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque el biopolímero es goma guar.
17. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque el biopolímero es celulosa.
18. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque el biopolímero es gelatina.
- 25 19. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque el biopolímero es colágeno.
20. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque el biopolímero es zeína.
21. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque el biopolímero es ADN.
22. Procedimiento de preparación del material carbonoso soportado definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las siguientes etapas:
 - 30 a. adición de materiales precursores del material carbonoso a un medio líquido polar,
 - b. homogenización de la composición obtenida en la etapa (a) por agitación mecánica
 - c. recuperación del sólido resultante de la etapa (b) mediante eliminación del medio líquido

d. tratamiento térmico de carbonización del material generado en la etapa (c).

23. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 22, caracterizado porque en la etapa (a) los materiales precursores inicialmente en la proporción en masa arcilla/biopolímero comprendida entre 10:1 y 1:1.
- 5 24. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 22, caracterizado porque en la etapa (a) los materiales precursores inicialmente están en la proporción en masa arcilla/biopolímero 1:1.
25. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 22, caracterizado porque los materiales precursores se mezclan con el medio líquido en una proporción en masa comprendida entre 1:1000 y 1:10.
26. Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el medio líquido se selecciona de la lista que comprende:
- 10 - agua, alcoholes,
 - compuestos carbonílicos,
 - combinaciones de compuestos carbonílico y
 - combinaciones de cualquiera de los anteriores.
- 15 27. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 22, caracterizado porque los materiales precursores se mezclan con el medio líquido en una proporción del 5% en masa.
28. Procedimiento de preparación del material carbonoso soportado según la reivindicación 22, caracterizado porque en la etapa (b) la homogeneización se efectúa en períodos de 15 minutos a 3 horas.
29. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 28 caracterizado porque se efectúa en un período de 30 minutos.
- 20 30. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 22, caracterizado porque en la etapa (b) la homogeneización se efectúa en cada caso a la temperatura en la que la dispersión o disolución del biopolímero esté en forma de sol.
31. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 22, caracterizado porque el precursor comprende gelatina y en la etapa (b) la homogeneización del precursor que contiene gelatina se efectúa a 60 °C.
- 25 32. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 22, caracterizado porque en la etapa (c) la recuperación del sólido resultante de la etapa (b) mediante eliminación del medio líquido se efectúa mediante filtración, centrifugación, evaporación, secado supercrítico o liofilización.
33. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 32, caracterizado porque la recuperación del sólido resultante se efectúa mediante filtración.
- 30 34. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 32, caracterizado porque la recuperación del sólido resultante se efectúa mediante centrifugación.
35. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 32, caracterizado porque la recuperación del sólido resultante se efectúa mediante evaporación forzada a presión inferior a la presión atmosférica y a una temperatura superior a 25 °C.
- 35 36. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 32, caracterizado porque la recuperación del sólido resultante se efectúa mediante secado supercrítico.
37. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 32, caracterizado porque la recuperación del sólido resultante se efectúa mediante liofilización en un intervalo de temperaturas entre 77K y 273K.
- 40 38. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 32, caracterizado porque en la etapa (d) el tratamiento térmico se efectúa bajo atmósfera no oxidante.

39. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 32, caracterizado porque el tratamiento térmico se efectúa bajo flujo de nitrógeno a 5 ml/minuto.
- 5 40. Procedimiento de preparación del material carbonoso soportado sobre arcilla de la invención según la reivindicación 22, caracterizado porque en la etapa (d) el tratamiento térmico se efectúa a temperaturas comprendidas entre 550 y 1200°C.
41. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 40, caracterizado porque el tratamiento térmico se efectúa a temperatura de 800°C.
42. Uso del material carbonoso definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, como aditivo de matrices poliméricas para dotarles de propiedades eléctricas.
- 10 43. Uso del material carbonoso soportado definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, como aditivo de matrices poliméricas para dotarles de propiedades termoeléctricas como son la capacidad de calentar mediante aplicación de corriente eléctrica.
44. Uso del material carbonoso soportado sobre definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, como componente colector eléctrico en sensores y electrocatalizadores.
- 15 45. Uso del material carbonoso soportado sobre arcilla definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, como componente en supercondensadores y electrodos de baterías.
46. Uso del material carbonoso soportado sobre arcilla definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, como componente paneles apantallantes de radiación electromagnética.
- 20 47. Uso del material carbonoso soportado sobre arcilla definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21 conformado como espuma , para la preparación de composites conductores eléctrico y térmico mediante el llenado de la estructura porosa de la espuma con polímeros
48. Composición de material carbonoso caracterizada porque comprende una mezcla carbonizada de al menos un biopolímero soportado sobre al menos una arcilla.
- 25 49. Composición de material carbonoso según la reivindicación 48, caracterizado porque la arcilla se selecciona entre una arcilla de tipo laminar, una arcilla fibrosa y combinaciones de las mismas.
50. Composición del material carbonoso según la reivindicación 49, caracterizada porque la arcilla laminar se selecciona entre montmorillonita, saponita, beidellita, estevensita, illita, y combinaciones de las mismas.
51. Composición según la reivindicación 49, caracterizada porque la arcilla fibrosa se selecciona entre sepiolita, palygorskita y combinaciones de las mismas.
- 30 52. Composición según la reivindicación 48, caracterizada porque el biopolímero se selecciona entre quitosano, alginato, pectina, goma guar celulosa, gelatina, colágeno, zeína, ADN y cualquiera de sus combinaciones.

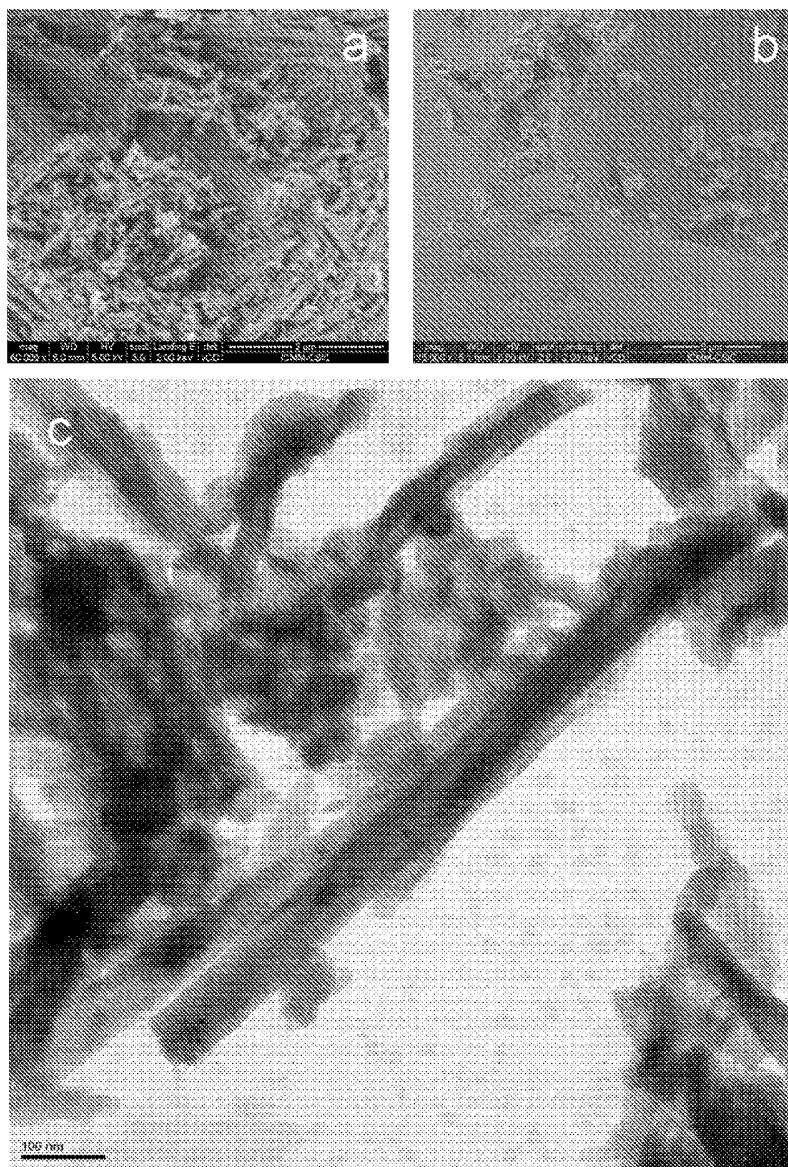


Figura 1

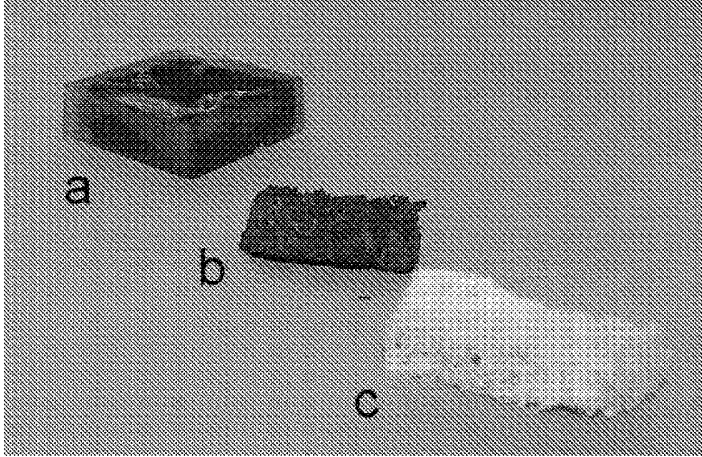


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201130835

22 Fecha de presentación de la solicitud: 23.05.2011

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl. : Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	DE 3826452 A1 (BITZER DIETHELM) 08.02.1990, columna 1; ejemplos 1-3.	1-52
X	WO 2006110137 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC et al.) 19.10.2006, páginas 2,3,6,7; ejemplo 2.	1-52
X	WO 2005087854 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC et al.) 22.09.2005, página 3, línea 5; página 4, líneas 4,5; ejemplos 3-7.	1-52
X	SANTOS BISPO, T. et al. Semiconductor carbon composite from coir dust and sepiolite. Materials Characterization, enero 2011, Vol. 62, pp.143-147. Ver página 143.	1-21,42-52
X	GOMEZ-AVILES, A. et al. Multifunctional materials based on graphene-like sepiolite nanocomposites. Applied Clay Science 2010, Vol. 47, pp. 203-211. Ver resumen y experimental.	1-21,42-52

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

13.08.2012

Examinador

M. C. Bautista Sanz

Página

1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08K3/34 (2006.01)

C04B38/00 (2006.01)

C04B35/00 (2006.01)

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

C04B, C08K

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.08.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 7,11,13-16,19-21,24,25,27,31-41	SI
	Reivindicaciones 1-6,8-10,12,17,18,22,23,26,28-30,42-52	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-52	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	DE 3826452 A1 (BITZER DIETHELM)	08.02.1990
D02	WO 2006110137 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC et al.)	19.10.2006
D03	WO 2005087854 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC et al.)	22.09.2005
D04	SANTOS BISPO, T. et al. Materials Characterization, Vol. 62, pp. 143-147.	Enero 2011
D05	GOMEZ-AVILES, A. et al. Applied Clay Science, Vol. 47, pp. 203-211.	2010

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

El objeto de la invención es una composición de un material carbonoso soportado sobre una arcilla, el procedimiento de obtención mediante carbonización de un biopolímero, sus usos y la composición formada por una mezcla carbonizada de al menos un biopolímero soportado sobre al menos una arcilla.

NOVEDAD (Art. 6.1. LP)

El documento D01 divulga una composición de una arcilla que contiene carbón procedente de la pirólisis de carbohidratos previamente soportados sobre ella. La arcilla puede ser montmorillonita, saponita, beidelita, etc. y el carbohidrato se elige entre mono y oligosacáridos así como entre éteres y ésteres de la celulosa. El tratamiento de pirólisis se lleva a cabo entre 200 y 1600C en atmósfera inerte (nitrógeno, dióxido de carbono, helio, etc) entre 2 y 24 horas. Previamente al tratamiento térmico los materiales precursores (arcilla y biopolímero) se mezclan en agua o en un disolvente orgánico. En concreto, en el ejemplo 2 se mezclan con agitación una arcilla de tipo montmorillonita (20g) con metanol (20ml) y etilcelulosa (10 g), se extrae el líquido y se somete a un proceso de carbonización a 600C en una corriente de dióxido de carbono. La mezcla de carbón soportado sobre arcilla se utiliza como aditivo de refuerzo en matrices plásticas. Ver columna 1 y Ejemplos 1-3.

Por lo tanto, las reivindicaciones 1-6, 12, 17, 22, 23, 26, 28-30, 38-40, 42, 43, 48-50 y 52 carecen de novedad en vista a lo divulgado en el documento D01.

Los documentos D02 y D03 divulgan un material compuesto de una matriz carbonizada (almidón, gelatina, azúcar, éteres de celulosa, etc) soportada sobre una arcilla (ilita, sepiolita, saponita, montmorillonita, etc) y su procedimiento de obtención mediante mezclado de la arcilla y el biopolímero con agua, centrifugación y posterior carbonización en aire, argón o nitrógeno. El material obtenido tiene aplicación como aditivo de matrices poliméricas para mejorar sus propiedades mecánicas, de barrera a la humedad y al oxígeno, su pintabilidad, disipación electrostática, etc. Ver D02: páginas 2, 3,6 y 7; Ejemplo 2 y D03: página 3, línea 5; página 4, líneas 4 y 5; Ejemplos 3-7.

En consecuencia, las reivindicaciones 1-5, 8-10, 12, 17, 18, 22, 26, 28, 29, 31, 32, 34, 38, 42, 43 y 48-52 carecen de novedad en vista a los documentos D02 y D03 considerados independientemente.

El documento D04 divulga un material compuesto de carbón y sepiolita obtenido mediante mezclado, molienda y prensado de fibra de coco y sepiolita en proporción 2:1 para posteriormente someter las pastillas obtenidas a un proceso de carbonización a 800°C durante 2 horas. Las propiedades semiconductoras del material obtenido lo hacen adecuado para aplicaciones como electrodos en sensores, supercondensadores así como en otros dispositivos eléctricos. Ver página 143.

Por lo tanto, las reivindicaciones 1, 2, 9, 10, 42-49 y 51 carecen de novedad en vista a lo divulgado en el documento D04.

El documento D05 divulga un material carbonoso soportado sobre sepiolita obtenido mediante un procedimiento en dos fases de calentamiento del material formado por sacarosa y sepiolita previamente homogenizados y mezclados con agua. El calentamiento final se efectúa a 800°C en atmósfera de nitrógeno durante 1 hora. El material compuesto obtenido se puede utilizar como electrodo en baterías de litio recargables.

En vista a lo divulgado en el documento D05 las reivindicaciones 1, 2, 9, 10, 45, 48, 49 y 51 carecen de novedad.

ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 8.1. LP)

Con respecto a las reivindicaciones 7, 11, 13-16, 19-21 relativas a las arcillas soporte estevensita y palygorskita y los biopolímeros precursores del material carbonoso, dado que no hay en descripción ejemplos concretos con estos materiales que avalen un efecto técnico mejorado respecto a los materiales compuestos de carbón procedente de biopolímero y arcilla ya conocidos, se considera que son meras alternativas de posibles materiales como precursores del material compuesto final, por lo que su selección se considera arbitraria y, por tanto, carente de actividad inventiva.

En relación a las reivindicaciones 24, 25, 27 y 31-41 relativas a las condiciones experimentales del procedimiento de obtención del material carbonoso soportado sobre la arcilla, si bien no se han divulgado explícitamente en el estado de la técnica y, por lo tanto, son nuevas, se consideran condiciones a las que el experto en la materia llegaría con el ejercicio de una actividad rutinaria y, por lo tanto, carecen de actividad inventiva.