

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/160229 A1

(43) Fecha de publicación internacional
29 de noviembre de 2012 (29.11.2012) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C08K 3/34 (2006.01) *C04B 35/00* (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)

Madrid (ES). **MOREIRA MARTINS FERNANDES, Francisco Miguel** [PT/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070362

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:
22 de mayo de 2012 (22.05.2012)

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201130835 23 de mayo de 2011 (23.05.2011) ES

(71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **RUIZ HITZKY, Eduardo** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Campus de Cantoblanco, E-28049

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: COMPOSITION OF CARBONACEOUS MATERIAL THAT CAN BE OBTAINED BY CARBONISATION OF A CLAY-SUPPORTED BIOPOLYMER

(54) Título : COMPOSICIÓN DE MATERIAL CARBONOSO OBTENIBLE POR CARBONIZACIÓN DE UN BIOPOLÍMERO SOPORTADO SOBRE ARCILLA

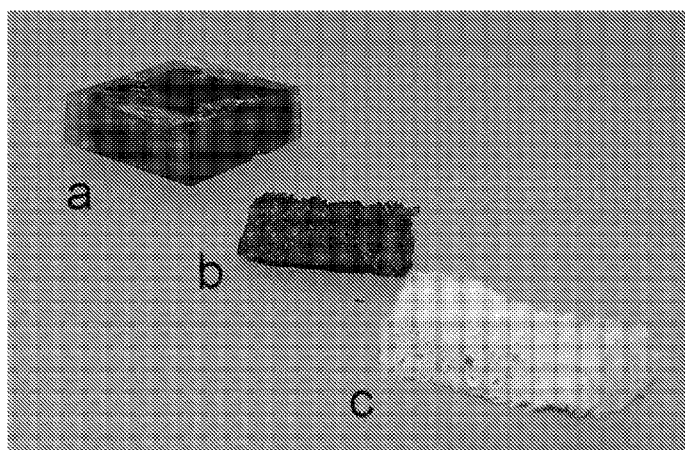


Figura 2

(57) Abstract: The invention relates to a composition of carbonaceous material, characterised in that it comprises carbonaceous material supported on clay, said clay preferably being of the laminary type, such as montmorillonite, saponite, beidellite, stevensite, illite and combinations thereof, or a fibrous clay, such as sepiolite, palygorskite and combinations thereof. Said composition can be obtained by means of the carbonisation treatment of at least one biopolymer, such as chitosan, alginate, pectin, cellulose guar gum, gelatin, collagen, zein, DNA and any of the combinations of same, said biopolymer being associated with at least one clay. The invention also relates to the method for obtaining said composition and to the use thereof as an additive for polymer matrices in order to confer electric and thermoelectric properties thereon, as a component in super-capacitors and electrodes of batteries, as a component for electromagnetic radiation shielding panels, and for the preparation of electric and thermal conductive composites by filling the porous structure of the foam with polymers.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



WO 2012/160229 A1

SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

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, zeina, 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.

**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.

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 hidroxidos 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.
- 15 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.
- 25 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
- 30

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.

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.

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

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

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.

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.

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.

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.

- 5 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 consideradas inertes desde el punto de vista ambiental.
- 10 En una realización preferida la arcilla que se selecciona es sepiolita, palygorskita, bentonita o montmorillonita.

En una realización más 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.
- 15

- 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.
- 20

- 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.
- 25

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

- El uso de gelatina se considera ventajoso porque permite un buen control reversible de su estado de gelificación variando la temperatura del medio, lo
- 30

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.

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

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

- 10 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.

- 15 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.

- 20 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,
- b. homogenización de la composición obtenida en la etapa (a) por agitación mecánica
- 25 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.

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.

- 5 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 períodos de 15 minutos a 3 horas.

- 10 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.

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

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.

- 20 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.

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

- 25 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.

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

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

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

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

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.

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

- 20 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.

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

- 30 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.

5 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,

10 **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
15 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
20 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
25 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
30 película de material carbonoso alrededor de la fibra de silicato

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
5 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
10 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 molido en un mortero de ágata y conformado en una pastilla mediante compresión, presenta conductividad eléctrica
15 volumétrica de $1.6 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

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

Se prepara una espuma conductora según el procedimiento descrito en el ejemplo 2. Posteriormente se añaden 13.7 gramos de una mezcla
20 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
25 °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 –
30 resina epoxi se presenta en la figura 2a.

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.
10
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.
- 15 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.
6. Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque la arcilla laminar es beidelita.
20
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.
- 25 9. Composición según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque la arcilla fibrosa se selecciona entre sepiolita, palygorskita y combinaciones de las mismas.
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.
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.
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:
- 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

5 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
10 comprendida entre 10:1 y 1:1.

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.

15 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
20 líquido se selecciona de la lista que comprende:

- agua, alcoholes,
- compuestos carbonílicos,
- combinaciones de compuestos carbonílico y
- combinaciones de cualquiera de los anteriores.

25 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
30 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.

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.
- 5 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.
- 10 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.
- 15 33. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 32, caracterizado porque la recuperación del sólido resultante se efectúa mediante filtración.
34. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 32, caracterizado porque la recuperación del sólido resultante se efectúa mediante centrifugación.
- 20 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.
- 25 36. Procedimiento de preparación del material carbonoso según la reivindicación 32, caracterizado porque la recuperación del sólido resultante se efectúa mediante secado supercrítico.
- 30 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.

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.
- 5 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.
- 10 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.
- 15 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.
- 20 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.
- 25 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.

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

5 48. Composición de material carbonoso caracterizada porque comprende una mezcla carbonizada de al menos un biopolímero soportado sobre al menos una arcilla.

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.

10

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.

15 51. Composición según la reivindicación 49, caracterizada porque la arcilla fibrosa se selecciona entre sepiolita, palygorskita y combinaciones de las mismas.

52. Composición según la reivindicación 48, caracterizada porque el biopolímero se selecciona entre quitosano, alginato, pectina, goma guar
20 celulosa, gelatina, colágeno, zeina, ADN y cualquiera de sus combinaciones.

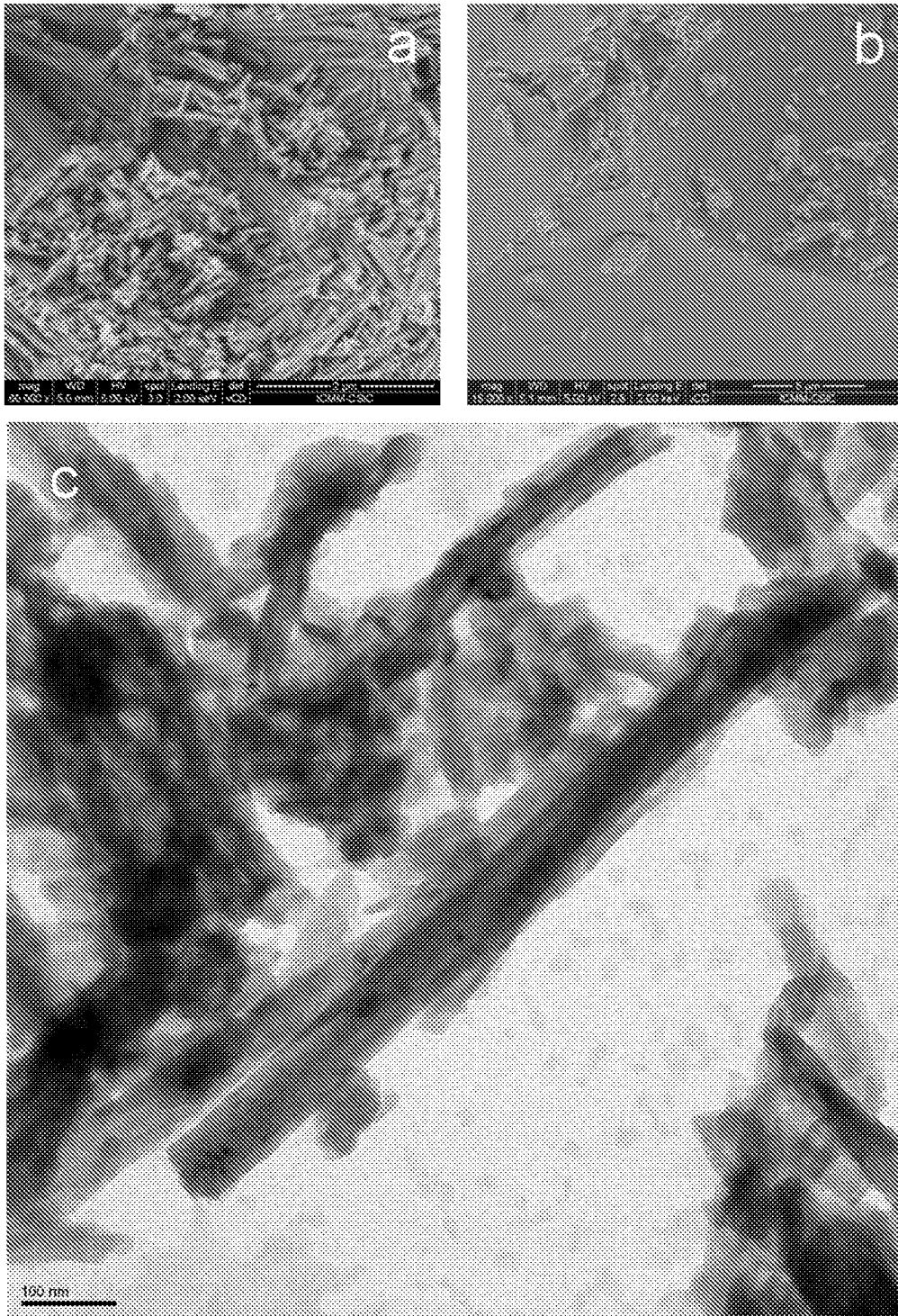


Figura 1

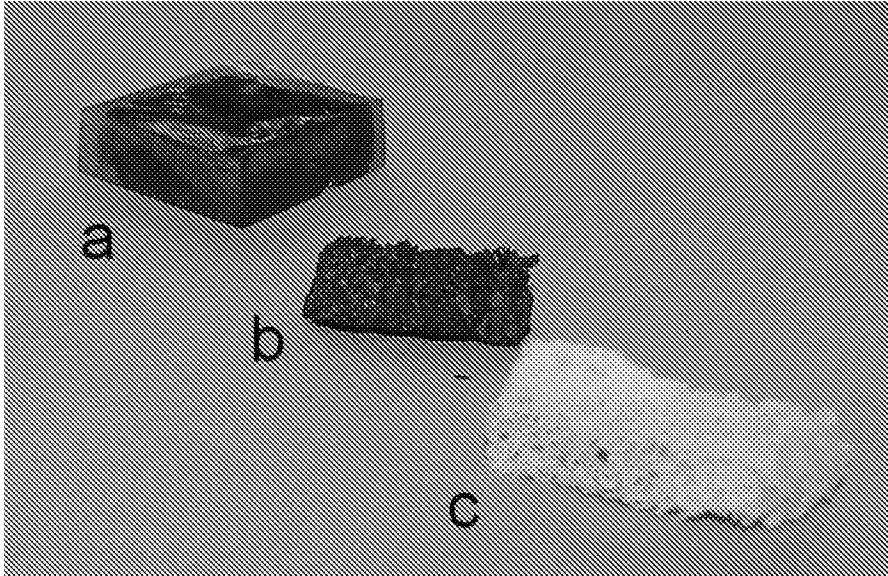


Figura 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2012/070362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K, C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 3826452 A1 (BITZER DIETHELM) 08/02/1990, column 1; Examples 1-3.	1-52
X	WO 2006110137 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC ET AL.) 19/10/2006, pages 2, 3,6 ,7; Example 2 .	1-52
X	WO 2005087854 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC ET AL.) 22/09/2005, page 3, line 5; page 4, lines 4 and 5; Examples 3-7.	1-52
X	SANTOS BISPO, T. et al. Semiconductor carbon composite from coir dust and sepiolite. Materials Characterization, January 2011, Vol. 62, pp.143-147. See page 143.	1-21, 42-52

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
05/09/2012

Date of mailing of the international search report
(11/09/2012)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. Bautista Sanz

Telephone No. 91 3498553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070362

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GOMEZ-AVILES, A. et al. Multifunctional materials based on graphene-like sepiolite nanocomposites. Applied Clay Science 2010, Vol. 47, pp. 203-211. See abstract and experimental.	1-21, 42-52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2012/070362

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE3826452 A	08.02.1990	NONE	
-----	-----	-----	-----
WO2006110137 A	19.10.2006	NONE	
-----	-----	-----	-----
WO2005087854 A	22.09.2005	CA2541384 A	22.09.2005
		US2005250893 A	10.11.2005
		EP1677908 A,B	12.07.2006
		CN1863596 A	15.11.2006
		CN100444959 C	24.12.2008
		JP2007508229 A	05.04.2007
		AT371495 T	15.09.2007
		RU2353633 C	27.04.2009
		RU2006115607 A	20.11.2007
		ES2290787 T	16.02.2008
		DE602004008659 T	12.06.2008
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070362

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K3/34 (2006.01)

C04B38/00 (2006.01)

C04B35/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2012/070362

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C08K, C04B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
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 y 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 y 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

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
05/09/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
11 de septiembre de 2012 (11/09/2012)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Bautista Sanz
Nº de teléfono 91 3498553

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2012/070362

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
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

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2012/070362

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
DE3826452 A	08.02.1990	NINGUNO	
----- WO2006110137 A	----- 19.10.2006	----- NINGUNO	-----
----- WO2005087854 A	----- 22.09.2005	----- CA2541384 A US2005250893 A EP1677908 AB CN1863596 A CN100444959 C JP2007508229 A AT371495 T RU2353633 C RU2006115607 A ES2290787 T DE602004008659 T	----- 22.09.2005 10.11.2005 12.07.2006 15.11.2006 24.12.2008 05.04.2007 15.09.2007 27.04.2009 20.11.2007 16.02.2008 12.06.2008
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C08K3/34 (2006.01)

C04B38/00 (2006.01)

C04B35/00 (2006.01)