

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
27 de enero de 2011 (27.01.2011)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/009980 A2

- (51) Clasificación Internacional de Patentes: Sin clasificar
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2010/000327
- (22) Fecha de presentación internacional:
23 de julio de 2010 (23.07.2010)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P2009001633 23 de julio de 2009 (23.07.2009) ES
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID** [ES/ES]; Avda. Séneca, 2., 28040 Madrid (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **ANDERSSON, Jenny María Elisabet** [SE/ES]; Facultad de Farmacia, Universida Complutense De Madrid, Plaza Ramón Y Cajal, 28040, Madrir (ES). **SALINAS SÁNCHEZ, Antonio** [ES/ES]; Facultad de Farmacia, Universida Complutense De Madrid, Plaza Ramón Y Cajal, 28040, Madrir (ES). **VALLET REGÍ, María** [ES/ES]; Facultad de Farmacia, Universida Complutense De Madrid, Plaza Ramón Y Cajal, 28040, Madrir (ES).

- (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, RO, RS, RU, 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.
- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe (Regla 48.2(g))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A HYBRID CERAMIC MATERIAL COMPRISING NANOCRYSTALLINE CALCIUM PHOSPHATE AND AN ORGANIC DYE

(54) Título : PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN MATERIAL HÍBRIDO CERÁMICO DE FOSFATO DE CALCIO NANOCRISTALINO-COLORANTE ORGÁNICO

(57) Abstract: The invention relates to a hybrid pigment consisting of an organic dye which functionalises and directs the structure of a nanocrystalline calcium phosphate ceramic. The organic dye is obtained by condensation of a substituted nitrobenzaldehyde and is covalently and/or electrostatically bonded to the nanocrystalline calcium phosphate matrix, also forming microspheres that are located in the calcium phosphate matrix. Both the hybrid pigment and the organic dye are metal-free and water-resistant and can be used in many applications, such as for cement dyes, textile dyes and dyes for other commodities.

(57) Resumen: El pigmento híbrido preparado está formado por un colorante orgánico que funcionaliza y dirige la estructura de una cerámica de fosfato de calcio nanocristalina. El colorante orgánico se obtiene por condensación de un nitrobenzaldehído sustituido y se enlaza covalentemente y/o electrostáticamente a la matriz fosfato de calcio nanocristalino formando también microesferas que se sitúan en la matriz de fosfato cálcico. Tanto el pigmento híbrido como el colorante orgánico no contienen metales y son resistentes al agua y pueden utilizarse en numerosas aplicaciones como colorantes de cementos, colorantes textiles y colorantes de otros productos de consumo.



WO 2011/009980 A2

TÍTULO

Procedimiento para la preparación de un material híbrido cerámico de fosfato de calcio nanocristalino-colorante orgánico.

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de fabricación pigmentos y colorantes. De manera más concreta, la invención se refiere a la preparación de pigmentos híbridos constituidos por un colorante orgánico que
10 funcionaliza un fosfato de calcio nanocristalino y puede aplicarse como colorante de cementos, textiles, productos generales de consumo, implantes dentales o células solares sensibles a los tintes.

ESTADO DEL ARTE

15 Los pigmentos basados en materiales cerámicos son ampliamente utilizados para inducir color y/o opacidad a muchos artículos sintéticos y son generalmente incorporados como pequeñas partículas a pinturas, plásticos y otros materiales.

20 Existen diferentes documentos donde se describen pigmentos cerámicos para una gran variedad de aplicaciones obtenidos por distintos procedimientos.

El documento EP02014451 describe un compuesto de fórmula general $M_5(AO)_4X_3$ donde M es Ba, Sr, Ca o mezcla de ambos, A es P, V o mezcla de
25 los mismos y X representa una mezcla de Cu, O, OH⁻, F, Cl, Br, y/o I. El compuesto tiene estructura apatita con X situado en los canales hexagonales e incluyendo átomos de Cr. Para preparar el compuesto, se mezclan precursores de los elementos M, A y X y después se somete la mezcla a un tratamiento térmico entre 200 y 1700°C. El tono del color deseado se regula
30 utilizando elementos M y A diferentes. La presencia de cobre es una característica esencial del pigmento pues aporta brillo al color. El compuesto puede utilizarse como pigmento en pinturas, plásticos y otros materiales.

US 6630019 se refiere a colorantes de fosfato de calcio no tóxico para uso en alimentación, farmacia y cosmética, que incluyen fosfato de calcio, hidróxido de aluminio y tintes. El fosfato de calcio está en forma de partículas
5 recubiertas con hidróxido de aluminio que fija el tinte.

En la literatura también se describen otros pigmentos cerámicos obtenidos por el método sol-gel basados en sistemas CoO-ZnO-SiO₂ (Djambazov et al. *Ceramics International* **24**, 1998). Partiendo de disoluciones de precursores
10 de Zn y Co y de disolución de SiO₂, se forma el gel por gelificación. Para que el pigmento resultante tenga estructura cristalina es necesario realizar un tratamiento térmico por encima de 500°C.

Yuan et al. (*J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 388-394) han descrito un método para recubrir partículas de pigmentos orgánicos con titanio, a través de un
15 procedimiento *sol-gel*, para mejorar su resistencia a la intemperie y su capacidad de dispersión en sistemas al agua.

Aunque en el mercado hay muchos compuestos que son eficazmente aplicados como pigmentos, sería deseable encontrar nuevos compuestos y mezclas que presenten colores brillantes y sean relativamente baratos,
20 estables al calentamiento y a la luz, resistentes al agua, compatibles químicamente con los materiales deseados, no-tóxicos e inofensivos para el medio ambiente.

Para ello, la presente invención se refiere a pigmentos híbridos orgánicos-inorgánicos basados en fosfatos de calcio. El colorante por sí mismo o el
25 pigmento híbrido podrían ser una alternativa a los colorantes existentes basados en el grupo azo (-N=N-). Los compuestos azo pueden producir efectos indeseados (como reacciones alérgicas o presentar carácter cancerígeno) por lo que muchos de ellos han sido prohibidos.

30 El colorante objeto de la presente invención no contiene ningún grupo azo y el pigmento híbrido colorante-apatita tampoco contiene iones metálicos con

posibles efectos nocivos para los seres vivos como aluminio o cromo, habitualmente presentes en otros colorantes, lo que supone una ventaja desde el punto de vista ambiental.

5 DESCRIPCIÓN

El material híbrido al que se refiere la presente invención es un nanocomposite fosfato de calcio (con estructura apatita)-colorante orgánico que se obtiene mediante un sencillo método sol-gel. El proceso se realiza a
10 temperaturas entre 30 y 120°C y el material híbrido final presenta una matriz uniforme a escala nanométrica.

En una primera etapa, una disolución acuosa de una sal precursora de fosfato se calienta a una temperatura 30-120°C y agita en presencia de un
15 surfactante catiónico. Este surfactante catiónico puede ser un surfactante de amonio cuaternario como bromuro de deciltrimetil amonio
[CH₃(CH₂)₉N(CH₃)₃Br], bromuro de dodeciltrimetil amonio
[CH₃(CH₂)₁₁N(CH₃)₃Br], cloruro de dodeciltrimetil amonio
[CH₃(CH₂)₁₁N(CH₃)₃Cl], bromuro de tetradeciltrimetil amonio
20 [CH₃(CH₂)₁₃N(Br)(CH₃)₃], cloruro de tetradeciltrimetil amonio
[CH₃(CH₂)₁₃N(Cl)(CH₃)₃], bromuro de hexadeciltrimetil amonio
[CH₃(CH₂)₁₅N(Br)(CH₃)₃] o cloruro de hexadeciltrimetil amonio
[CH₃(CH₂)₁₅N(Cl)(CH₃)₃]

25 A continuación, se añade un nitrobenzaldehído sustituido disuelto en un alcohol de bajo peso molecular (como metanol o etanol) y se agita la mezcla. Una vez completada esta etapa, se disminuye la temperatura hasta alcanzar 40-80°C y se lleva a la mezcla hasta un pH básico próximo a 10. En este medio básico, comienza un proceso de condensación donde se forma un
30 colorante polimérico orgánico presente principalmente en forma de esferas y también como entidades poliméricas disueltas.

Sobre la mezcla resultante se añade una sal precursora de calcio.

Se obtiene así un gel del que se recupera el pigmento híbrido fosfato de calcio nanocristalino – colorante orgánico.

5

El colorante se enlaza covalentemente y/o electrostáticamente a la matriz de fosfato de calcio nanocristalino y también forma microesferas. Las microesferas de pigmento están distribuidas homogéneamente en una matriz y permitirán obtener una macroporosidad uniforme en el material (diámetro de poro entre 2,5 y 4,7 μm) tras su extracción.

10

El pigmento híbrido resultante no contiene ningún ión metálico que induzca color. El colorante puro tiene un punto de fusión de alrededor de 230°C pero soporta temperaturas de 250°C sin descomponerse.

15

La apatita puede ser molida o mezclada con arcilla o yeso (sulfato de calcio) según su aplicación. El híbrido apatita-colorante orgánico podría también utilizarse en otros materiales compuestos, resinas, porcelanas y metales. El cemento ordinario es de color gris pero también existe cemento blanco. El colorante o el sistema híbrido apatita-colorante orgánico podrían utilizarse como un colorante duradero (resistente al agua) para sistemas de cemento (cementos de uso general y clinkers).

20

Además, dado que el colorante orgánico parece ser térmicamente estable hasta 230°C, podría aplicarse en otros campos, tales como la industria textil, que requiere colorantes estables hasta 220°C-245°C.

25

Por otra parte, tanto el colorante orgánico como el pigmento híbrido pueden utilizarse en productos generales de consumo, tales como pigmentos alimentos, fármacos o cosméticos.

30

El pigmento híbrido también puede aplicarse como implante dental coloreado para recubrir la parte gingival del diente.

El colorante orgánico o el pigmento híbrido pueden aplicarse en el campo de las "dye-sensitized solar cells" (DSSCs).

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido del pigmento híbrido fosfato de calcio nanocristalino.

Modo de realización de la invención

La invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo, el cual no pretende ser limitativo de su alcance.

Ejemplo 1

Se mezclan una solución acuosa de una sal de fosfato de concentración 0,26 M (precursor: hidrogeno-fosfato de sodio dihidratado, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y bromuro de hexadecil trimetil amonio (CTAB) o cloruro de hexadecil trimetil amonio (CTAC) a una temperatura de 80°C durante un tiempo comprendido entre 10 y 12 horas. Se añaden 0,955 g de 4-nitro benzaldehído en 80 mL de metanol (o etanol) y se agita durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 horas. A continuación se disminuye la temperatura a 60°C y se adicionan entre 10 y 20 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH ó NaOH al 25% hasta alcanzar un pH superior a 10. A continuación se añaden 60 mL de la solución acuosa de una sal de calcio de concentración 0,26 M (precursor: cloruro de calcio dihidratado $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y se agita entre 1 y 4 horas.

El gel formado se filtra obteniéndose un pigmento híbrido fosfato de calcio nanocristalino-colorante orgánico de color rojo intenso. Si se deja envejecer antes de filtrar manteniéndolo en una disolución durante 5 días a 40°C, el material híbrido obtenido se oscurece pasando a un color púrpura profundo.

El gel híbrido fosfato de calcio-colorante orgánico filtrado se lava con agua destilada y desionizada. El material obtenido se seca a temperatura ambiente a presión o a temperatura más baja en condiciones de vacío.

5

Si el pigmento híbrido fosfato de calcio-colorante filtrado se seca a una temperatura entre 30 y 90°C, el color pasa de rojo profundo a naranja. Pero si el material se vuelve a sumergir en agua a temperatura ambiente vuelve a mostrar el color rojo original.

10

Tras la extracción y secado, el colorante orgánico recogido puede calentarse a temperaturas de hasta 250°C sin que pierda su color.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico que comprende: (a) preparar una
5 disolución de una sal precursora de fosfato en presencia de un surfactante y calentar con agitación, (b) añadir a la disolución anterior un nitrobenzaldehído sustituido disuelto en un alcohol de bajo peso molecular agitando, enfriar posteriormente hasta temperatura ambiente y elevar el pH hasta medio alcalino, (c) agregar una sal precursora de
10 calcio y agitar la mezcla hasta obtener un gel y (d) recuperar el pigmento híbrido.
2. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicación 1, donde las sales
15 precursoras de fosfato de calcio son hidrogenofosfato de sodio dihidratado y cloruro de calcio dihidratado que forman una fosfato de calcio cristalino.
3. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato
20 de calcio-colorante orgánico, según reivindicaciones anteriores, donde el alcohol de bajo peso molecular es metanol o etanol.
4. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicaciones anteriores, donde
25 el nitrobenzaldehído sustituido es meta-, orto- para- nitrobenzaldehído sustituido y el surfactante es un surfactante catiónico.
5. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicaciones anteriores, donde
30 el surfactante catiónico es un surfactante de amonio cuaternario como bromuro de deciltrimetil amonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$, bromuro de dodeciltrimetil amonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$, cloruro de dodeciltrimetil

- 5 amonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$, bromuro de tetradeciltrimetil amonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3]$, cloruro de tetradeciltrimetil amonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3]$, bromuro de hexadeciltrimetil amonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3]$ o cloruro de hexadeciltrimetil amonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3]$.
- 10 6. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicaciones anteriores, donde el pH se eleva hasta un valor próximo a 10 añadiendo hidróxido de amonio o hidróxido de sodio.
- 15 7. Procedimiento para la preparación de un pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico, según reivindicaciones anteriores, donde el pigmento híbrido se recupera por filtración
8. Pigmento cerámico de fosfato de calcio-colorante orgánico obtenible a través del procedimiento reivindicado.
- 20 9. Uso del pigmento híbrido reivindicado para aportar color en materiales compuestos, arcillas, resinas, porcelanas, metales y cementos.
10. Uso del pigmento híbrido reivindicado para colorear materiales textiles.
- 25 11. Uso del pigmento híbrido reivindicado como colorante en productos generales de consumo.
- 30 12. Uso del pigmento híbrido reivindicado en la obtención de la células solares del tipo DSSC.
13. Procedimiento para la preparación de un colorante orgánico que comprende la condensación de 4-nitrobenzaldehído en metanol ó etanol y en presencia o ausencia de un surfactante cuaternario con o

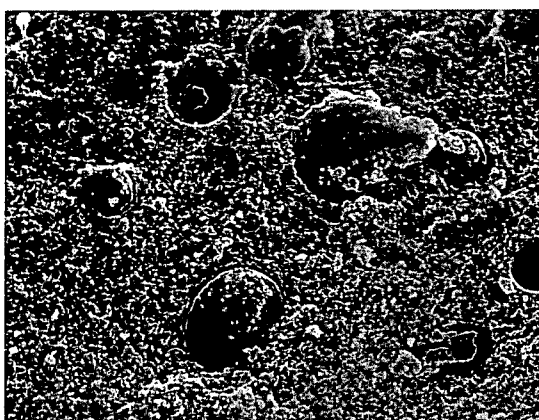


Figura 1