



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 274 731**

② Número de solicitud: 200502763

⑤ Int. Cl.:
C08K 3/34 (2006.01)
C01B 33/26 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **11.11.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2007**

Fecha de la concesión: **28.02.2008**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.04.2008**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

⑰ Titular/es: **AIDICO Asociación de las Industrias de la Construcción - Instituto Tecnológico de la Construcción**
Avda. Benjamín Franklin, 17
Parque Tecnológico
46980 Paterna, Valencia, ES

⑱ Inventor/es: **López Tendero, María José;**
Martínez Tamayo, Eduardo y
Beleña Pozo, Irene

⑳ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

② Título: **Nanocomposites y procedimiento de fabricación de los mismos.**

③ Resumen:

Nanocomposites y procedimiento de fabricación de los mismos.

La presente invención se refiere nanocomposites y procedimiento de fabricación de los mismos que comprende las etapas:

- a) mezclar bajo agitación un aluminosilicato, un hidróxido de metal alcalino y un silicato de un metal alcalino en agua;
- b) mezclar bajo agitación los precursores de un polímero orgánico, y los agentes dispersantes en medio acuoso;
- c) obtener una pasta homogénea de las mezclas obtenidas en las etapas anteriores;
- d) curado del material polimérico; y
- e) obtener una pasta homogénea de la mezcla obtenida en la etapa anterior.

ES 2 274 731 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Nanocomposites y procedimiento de fabricación de los mismos.

5 La presente invención se refiere nanocomposites y procedimiento de fabricación de los mismos. Mediante el método de síntesis de nanocomposites descrito se consigue la interpenetración de polímeros orgánicos en dispersión acuosa con redes geopoliméricas utilizando un método sol-gel modificado.

Antecedentes de la invención

10 En los últimos años han aparecido un número creciente de artículos y patentes relacionados con nanoestructuras más sofisticadas de materiales híbridos orgánico-inorgánico y enfocados a la síntesis o a una aplicación específica de los mismos. Este alto interés deriva de las propiedades únicas de estos compuestos que a menudo están relacionadas con el papel fundamental que juegan las fuerzas interfaciales y la química de superficie a medida que disminuye el tamaño de la fase dispersada hasta llegar a escalas nanométricas. Las propiedades mecánicas, adhesivas, cohesivas, eléctricas, ópticas, fotoquímicas, catalíticas y magnéticas de estos materiales híbridos son frecuentemente un resultado de la combinación sinérgica de las propiedades que por separado presentan los constituyentes. Mediante interpenetración, inclusión o dispersión de un componente inorgánico en un polímero orgánico se puede conseguir que éste presente una mayor tenacidad, elasticidad, baja energía superficial, mayor dureza, resistencia química, resistencia a la radiación y al calor así como la inclusión de grupos funcionales o catalíticos. En este tipo de materiales las interacciones hidrofílica-hidrofóbica, covalentes o de coordinación que se puedan establecer permiten la estabilización de fases incompatibles con una elevada área interfacial. En este punto es importante diferenciar entre sistemas huésped-receptor, como por ejemplo las estructuras intercaladas donde cada componente altera la estructura del otro o por otro lado podemos hablar de auténticos nanocomposites donde el tamaño de la fase dispersada o nanofiller o nanocargas es tal que cada componente retiene su estructura específica y propiedades aunque con importantes propiedades derivadas del pequeño tamaño y gran interfase.

20 La definición de un material híbrido es por todo ello bastante amplia y va desde redes poliméricas mono-fase donde la composición híbrida hace referencia a la presencia de sustituyentes o grupos funcionales de distinta naturaleza respecto al componente principal, hasta superestructuras huésped-receptor o autoensambladas.

30 Por otra parte, durante los últimos años, ha surgido una nueva familia de polímeros inorgánicos de naturaleza aluminosilíceas que presentan numerosas ventajas frente a los cementos hidráulicos, cerámicas y polímeros orgánicos convencionales. Dichos materiales, más comúnmente denominados geopolímeros, consisten en redes amorfas en tres dimensiones de naturaleza polisialato ($[-(\text{Si-O})_z\text{-Al-O-}]_n$), obtenidas por la hidrolización y policondensación de aluminosilicatos naturales o sintéticos. Donde “z” indica la relación Si:Al y puede ser igual a 1, 2, 3 e incluso superior (hasta 32). En las cavidades de la red se sitúan cationes monovalentes alcalinos que neutralizan la carga negativa asociada a los Al tetracoordinados. En función del valor de “z” las redes en tres dimensiones pueden estar constituidas por unidades tipo:

40 Poli(sialato) Mn-(-Si-O-Al-O-)n Si:Al = 1

Poli(sialato-siloxo) Mn-(-Si-O-Al-O-Si-O-)n Si:Al = 2

45 Poli(sialato-disiloxo) Mn-(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)n Si:Al = 3

50 Numerosas han sido las patentes que describen el proceso de obtención de dichas matrices, para la obtención de materiales geopoliméricos simples o compuestos (con adiciones de áridos o fibras de diversa naturaleza). Sus propiedades pueden variar mucho en función de diversos parámetros, aunque están fuertemente condicionadas por el valor de “z”, dando lugar a materiales desde rígidos y frágiles (valores entre 1 y 3), hasta flexibles y tenaces (valores >15). Los primeros son denominados materiales geopoliméricos de baja tecnología, y son utilizados habitualmente como materiales de construcción, los segundos son los denominados de alta tecnología y tienen aplicaciones dentro de la industria aeronáutica y aeroespacial.

55 En general, cabe destacar de estos materiales su capacidad cementante, alta resistencia a compresión, resistencia a altas temperaturas, alta durabilidad (resistencia a la radiación UV e IR), resistencia al ataque ácido, superficies de alta dureza, lisas y brillantes, resistencia al fuego y baja densidad. Si nos centramos en geopolímeros de relación Si:Al (1, 2 o 3), su método de preparación es sencillo y respetuoso con el medioambiente (disminuye las emisiones de CO2 respecto a procesos de fabricación de cementos hidráulicos y cerámicas, no utiliza disolventes orgánicos contaminantes, bajo consumo energético). Sin embargo, debido a su elevada rigidez y baja plasticidad, presentan una baja tenacidad y resistencia a tracción, a flexión, al impacto, y por tanto fragilidad.

60 Por otro lado, es conocido que el proceso de mineralización de componentes inorgánicos como huesos o conchas, se produce mediante plantillas moleculares orgánicas. Este tipo de composites naturales orgánico-inorgánico poseen mejores resistencias mecánicas que los cerámicos, ya que la materia orgánica actúa de ligante de los microcristales y organiza su orientación. Puesto que el proceso de polimerización y precipitación del ácido ortosilícico en la formación de las conchas porosas de las diatomeas, es muy similar al de obtención de los geopolímeros, es razonable pensar que la interpenetración de las cadenas geopoliméricas con polímeros orgánicos aumente sus propiedades mecánicas.

Debido a que la reacción geopolimérica se desarrolla en medio acuoso, para que exista una buena compatibilidad con los polímeros orgánicos, estos deben ser polares o hidrófilos (que contengan grupos carboxilo, amino o radicales hidroxilo) de manera que sean solubles en medio acuoso, o bien deberán poder ser dispersables en medio acuoso gracias a la utilización de aditivos surfactantes estables en medio altamente alcalino.

Las resinas además deberán presentar condiciones de curado del mismo orden que las de los materiales geopoliméricos, lo que permite que durante la formación de la estructura reticular se entrecrucen las cadenas poliméricas, dando lugar a estructuras homogéneas y muy estables en función del tipo de interacción que se produzca entre las cadenas orgánica e inorgánicas.

En J. Kim *et al* (J. Kim *et al*, *Polymer*, 42, 2001, 879-887, “Preparación y caracterización de composites epoxi cargados partículas de nanosilica funcionalizada obtenida mediante un procedimiento sol-gel”) se obtienen nanocomposites mediante un procedimiento sol-gel en condiciones standard para estudiar sus propiedades térmicas. Una vez se obtienen las partículas de silica, se añaden sobre el polímero epoxi.

En M. Hussain *et al* (M. Hussain *et al*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 112-121 (2005), “Síntesis y comportamiento térmico de composites de geopolímeros híbridos inorgánico-orgánicos”) se mezcla caolín, silicato potásico e hidróxido potásico en disolución. Dicha disolución se dispersa *in situ* en una matriz polimérica del tipo epoxi. El caolín presenta estructura cristalina y muestra escasa solubilidad y reactividad en estos sistemas. Durante el proceso de mezcla y curado del geopolímero se observa mediante difracción de rayos X que el caolín se va disolviendo hasta formar un polímero inorgánico amorfo por la formación de enlaces Si-O-Al. Sin embargo, la interpenetración que se observa en el material cuando se estudia por microscopía electrónica no es completa y se observan “islas” de material geopolimérico embebido en la resina orgánica. Esto indica que la interpenetración del geopolímero en el polímero orgánico no es completa, probablemente debido a la escasa reactividad del caolín.

Descripción de la invención

La presente invención desarrolla materiales de construcción avanzados mediante interpenetración completa de polímeros orgánicos e inorgánicos. Con el objeto eliminar los problemas expuestos se ha desarrollado un procedimiento sol-gel modificado, ya que se parte de un aluminosilicato en polvo del tipo metacaolín, el cual presenta una mayor reactividad permitiendo la formación de un nanocomposite completamente homogéneo. El metacaolín se hidroliza en medio alcalino para liberar especies oligómeras (polisialato siloxo) que condensan formando una estructura reticular. Hasta ahora los procedimientos convencionales sol-gel utilizan precursores del tipo alcóxidos metálicos o siloxanos (ej. TEOS o silicato de tetraetilo) modificados o no con grupos orgánicos polimerizables. El material ahora obtenido reúne las ventajas propias de los materiales poliméricos por un lado y de los cerámicos por otro.

Por lo tanto, de acuerdo con un primer aspecto esencial, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un nanocomposite híbrido caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) mezclar bajo agitación un aluminosilicato, un hidróxido de metal alcalino y un silicato de un metal alcalino en agua;
- b) mezclar bajo agitación los precursores de un polímero orgánico, y los agentes dispersantes en medio acuoso;
- c) obtener una pasta homogénea de las mezclas obtenidas en las etapas anteriores;
- d) curado del material polimérico; y
- e) obtener una pasta homogénea de la mezcla obtenida en la etapa anterior.

De acuerdo con otra realización preferida según la presente invención, la temperatura tras la etapa d) está comprendida entre 20 y 80°C para someter a la mezcla a un procedimiento de acabado y durante el cual se produce el curado del material polimérico.

Opcionalmente, tras la etapa d) se somete la mezcla a un procedimiento de acabado el cual se selecciona de la colada, inyección, espumado o extrusión. Adicionalmente se pueden añadir activadores y/o catalizadores de la reacción de polimerización entre las etapas c-d.

No existen en la literatura ninguna aproximación similar a la que ahora se presenta: interpenetración completa de polímeros orgánicos en dispersión acuosa, con redes geopoliméricas las cuales se forman partiendo de una fuente de Si y Al sólida, un aluminosilicato, que en medio alcalino se hidroliza generando especies oligómeras (polisialato siloxo) que condensan formando una red constituida por tetraedros de Si y Al alternados compartiendo oxígenos y en cuyos huecos se sitúan cationes alcalinos que compensan la carga asociada a los tetraedros de Al.

De acuerdo con una realización preferida según la presente invención, dicho polímero orgánico se selecciona del grupo formado por, aquellos que poseen hidrógeno activo como por ejemplo las resinas epoxi, los poliuretanos, los poliésteres o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el nanocomposite comprende un agente de curado que se selecciona en función de la resina orgánica seleccionada.

ES 2 274 731 B1

De acuerdo con una realización preferida según la presente invención, dicho aluminosilicato se selecciona del grupo que en medio alcalino actúa como fuente de aluminatos y/o silicatos, preferiblemente metacaolín, arcillas calcinadas, cenizas volantes y escorias.

5 De acuerdo con otra realización preferida según la presente invención, el silicato del metal alcalino tiene una relación molar entre 1 y 2.

10 Por lo tanto, los materiales según la presente invención se obtienen mediante una completa interpenetración de polímeros orgánicos en dispersión acuosa que presenten hidrógenos reactivos con redes geopoliméricas las cuales se forman partiendo de un precursor sólido, un metacaolín, que en medio alcalino se hidroliza generando especies oligomeras (polisialato siloxo) que condensan formando una red tridimensional amorfa constituida por tetraedros de Si y Al unidos mediante puentes de oxígeno alternados, y en cuyos huecos se sitúan catione alcalinos que compensan la carga negativa asociada al Al tetracoordinado. Por interpenetración completa se entiende la formación de una fase homogénea en la que los dos componentes (geopolímero y polímero orgánico) son indistinguibles mediante microscopia electrónica de barrido. Se ha observado que el espectro de infrarrojo de los materiales obtenidos muestra claramente una fuerte interacción entre el polímero orgánico y el geopolímero.

20 En vista de lo anterior, de acuerdo con un segundo aspecto esencial, la presente invención se refiere a un nanocomposite híbrido que comprende

A) un geopolímero de fórmula I



25 donde z es la relación molar Si/Al y está comprendida entre 1 y 4; n es el grado de policondensación que está comprendido entre 1 y 32, y M es un metal alcalino. Preferiblemente, las relaciones molares de sus óxidos están comprendidas entre los siguientes valores:

- 30 - $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 2 y 6;
- $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 0.6 y 1.2;
35 - $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ entre 11 y 15.

B) un polímero orgánico,

40 en donde se producen enlaces Si-O-C entre el geopolímero y el polímero orgánico, caracterizado porque la interpenetración entre el polímero y el geopolímero es completa.

Las bandas de infrarrojo correspondientes a enlaces Si-O-C suelen estar a $950-970 \text{ cm}^{-1}$ y $1100-1150 \text{ cm}^{-1}$.

45 Los polímeros orgánicos, comprendidos entre el 30-70%, preferidos son aquellos que poseen hidrógenos activos, por ejemplo, polímeros de naturaleza epoxi, acrílica, poliéster o mezcla de los mismos.

De acuerdo con una realización preferida según la presente invención, el nanocomposite comprende un dispersante que se selecciona del grupo formado por los tensoactivos. Los metales alcalinos (M) preferidos son el sodio, el potasio o mezcla de los mismos.

50 Opcionalmente, el nanocomposite comprende aditivos que se seleccionan del grupo formado por antioxidantes, antidegradantes, bactericidas, fungicidas, pigmentos, colorantes, plastificantes y agentes de procesado.

55 Todas las características y ventajas expuestas, así como otras propias de la invención, podrán comprenderse mejor con los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

60 La presente formulación corresponde a la muestra denominada GP3 que se diseñó para proporciones molares de los materiales inorgánicos precursores de la fase geopolimérica de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.65$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 14.2$. La proporción geopolímero/resina epoxi se ajustó a un valor de 0,9. Se preparó en primer lugar la disolución de hidróxido sódico partiendo de 4 gramos de NaOH, P.A. en lentejas 99% (Scharlau, S.A), y 10 gramos de agua destilada. Se utiliza para ello vaso de polipropileno para evitar la contaminación del vidrio por ataque alcalino. Esta disolución tras dejar enfriar a temperatura ambiente se mezcla con 44 gramos de silicato sódico (Astrosil 112) y 56,2 gramos de una amina alifática anquamine A (Air Products). A continuación a la disolución alcalina de silicato sódico y endurecedor se adicionan 60 gramos de metacaolín PowerPozz (Grace Davison) formando una pasta de consistencia

ES 2 274 731 B1

cremosa a la que finalmente se añaden 93,75 gramos de resina epoxi DER331 (Air Products). Se mezclan a temperatura ambiente durante 5 minutos en agitador eléctrico de varilla de hélice y se vierte sobre molde de silicona de 12 x 5 x 1 cm. Se ensayó la resistencia mecánica a flexión de las probetas obteniéndose un valor medio de resistencia de 10,8 MPa. El material de densidad 1,273 gr/cm³ presentó además un valor de porosidad de 7,9% y absorción de agua de 6,2%. En la figura 1(b) se observa la imagen de microscopía electrónica que muestra una distribución completamente homogénea de las fases orgánica e inorgánica. La formación de material geopolimérico en todas las muestras GP-epo se comprobó mediante ²⁹Si MAS-NMR (Figura 2(b)). Se observó una banda estrecha sobre -104 ppm característica de entornos SiQ⁴(4Si) y que atribuimos al cuarzo y una banda más ancha cuyo máximo está situado en -89 ppm y que es característica de entornos SiQ⁴(2Al), atribuible al material geopolimérico (Figura 2(b)). Además mediante espectroscopia de infrarrojos (Figura 3(a)) (ATR-FTIR) se comprueba la formación de enlaces Si-O-C (picos a 960 cm⁻¹ y 1125 cm⁻¹).

Ejemplo 2

Este ejemplo corresponde a la formulación denominada GP3 correspondiente a una proporción prefijada de geopolimero/resina epoxi de 1,22. Se utilizaron los mismos materiales y las mismas proporciones molares para los componentes inorgánicos que en el ejemplo 1 y el procedimiento de mezcla es también similar. Lo único que cambia es la cantidad de amina alifática anquamine 401 (41,49 gramos) y de resina epoxi DER 331 (68,75 gramos). El material obtenido presenta una resistencia a flexión de 11,17 MPa, densidad 1,318, y porosidad 5,6. Mediante ²⁹Si MAS-NMR se comprobó también la banda característica a -89 ppm del material geopolimérico (Figura 2(c)). Los espectros de ATR-FTIR (Figura 3) mostraron también la aparición de picos a picos a 960 cm⁻¹ y 1125 cm⁻¹ característicos de la formación de enlaces Si-O-C. Finalmente en las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observa una distribución de fases completamente homogénea (Figura 1(c)).

Ejemplo 3

La presente formulación corresponde a la muestra denominada GP 1 que se diseñó para proporciones molares de los materiales inorgánicos precursores de la fase geopolimérica de SiO₂/Al₂O₃ = 3,5, Na₂O/Al₂O₃ = 0.8 y H₂O/Na₂O = 13.4. La proporción geopolimero/resina epoxi se ajustó a un valor de 1.0. Se preparó en primer lugar la disolución de hidróxido sódico partiendo de 4 gramos de NaOH, P.A. en lentejas 99% (Scharlau, S.A), y 6 gramos de agua destilada. Se utiliza para ello vaso de polipropileno para evitar la contaminación del vidrio por ataque alcalino. Esta disolución tras dejar enfriar a temperatura ambiente se mezcla con 65 gramos de silicato sódico (Astrosil 112) y 50.7 gramos de una amina alifática anquamine A (Air Products). A continuación a la disolución alcalina de silicato sódico y endurecedor se adicionan 60 gramos de metacaolín PowerPozz (Grace Davison) formando una pasta de consistencia cremosa a la que finalmente se añaden 84.5 gramos de resina epoxi DER331 (Air Products). Se mezclan a temperatura ambiente durante 5 minutos en agitador eléctrico de varilla de hélice y se vierte sobre molde de silicona de 12 x 5 x 1 cm. Se ensayó la resistencia mecánica a flexión de las probetas obteniéndose un valor medio de resistencia de 10.2 MPa. El material de densidad 1,03 gr/cm³ presentó además un valor de porosidad de 26% y absorción de agua de 24%. En la Figura 1(a) se observa la imagen de microscopía electrónica de barrido que muestra una distribución más heterogénea de las fases orgánica e inorgánica que los ejemplos anteriores. La formación de material geopolimérico en la muestra GP1 se comprobó mediante ²⁹Si MAS-NMR (Figura 2(a)). Además de la banda característica del material geopolimérico (-89 ppm) se observa el pico correspondiente al metacaolín, lo que evidencia la reacción incompleta del mismo. Esto se verifica así mismo por la banda del metacaolín en el espectro de ATR-FTIR (Figura 3). Además mediante espectroscopia de infrarrojos (ATR-FTIR) (Figura 3(c)) se comprueba la formación de enlaces Si-O-C (picos a 960 cm⁻¹ y 1125 cm⁻¹).

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la fabricación de un nanocomposite híbrido **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

- 10 a) mezclar bajo agitación un aluminosilicato, un hidróxido de metal alcalino y un silicato de un metal alcalino en agua;
- b) mezclar bajo agitación los precursores de un polímero orgánico, y los agentes dispersantes en medio acuoso;
- c) obtener una pasta homogénea de las mezclas obtenidas en las etapas anteriores;
- 15 d) curado del material polimérico; y
- e) obtener una pasta homogénea de la mezcla obtenida en la etapa anterior.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los precursores del polímero orgánico se seleccionan del grupo formado por monómeros, prepolímeros, y agentes de entrecruzamiento que puedan formar polímeros.

20 3. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque los precursores del polímero son preferiblemente de naturaleza epoxi, acrílicas poliésteres o mezclas de los mismos.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los agentes dispersantes son tensioactivos que permitan obtener dispersiones estables en medio acuoso de los polímeros orgánicos seleccionados.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho aluminosilicato se selecciona del grupo que en medio alcalino actúa como fuente de aluminatos y/o silicatos, preferiblemente metacaolín, arcillas calcinadas, cenizas volantes y escorias.

30 6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el silicato del metal alcalino está comprendido con una relación molar entre 1 y 2.

35 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque adicionalmente comprende añadir entre la etapa c-d un aditivo seleccionado del grupo formado por antioxidantes, antidegradantes, bactericidas, fungicidas, pigmentos, colorantes, plastificantes y agentes de procesado.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque adicionalmente se pueden añadir entre la etapa c-d activadores y/o catalizadores de la reacción de polimerización.

40 9. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque dicho hidróxido de metal alcalino se selecciona del grupo formado por hidróxidos de sodio, potasio o mezclas de los mismos.

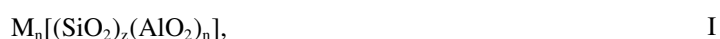
45 10. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque adicionalmente tras la etapa d) se somete la mezcla a un procedimiento de acabado.

11. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el procedimiento de acabado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 80°C, durante el cual se produce el curado del material polimérico.

50 12. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dicho procedimiento de acabado se selecciona de la colada, inyección, espumado o extrusión.

13. Nanocomposite híbrido obtenido mediante el procedimiento anteriormente reivindicado que comprende

55 a) un geopolímero de fórmula I:



60 donde z está comprendida entre 1 y 4; n es el grado de policondensación, y M es un metal alcalino; y

b) un polímero orgánico

65 en donde se producen enlaces Si-O-C entre el geopolímero y el polímero orgánico, caracterizado porque la interpenetración entre el polímero y el geopolímero es completa.

14. Nanocomposite híbrido según la reivindicación 13, **caracterizado** porque las bandas de infrarrojo correspondientes a enlaces Si-O-C están comprendidas entre 950-970 cm⁻¹ y 1100-1150 cm⁻¹.

ES 2 274 731 B1

15. Nanocomposite híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 13-14, **caracterizado** porque las relaciones molares de sus óxidos está comprendida entre los siguientes valores:

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 2 y 6;
- $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 0.6 y 1.2;
- $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ entre 11 y 18.

16. Nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizado** porque el polímero orgánico está comprendido entre el 30-70%.

17. Nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizado** porque el polímero orgánico es preferiblemente de naturaleza epoxi, acrílica poliéster o mezclas de los mismos.

18. Nanocomposite híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17 **caracterizado** porque comprende agentes dispersantes que se seleccionan del grupo formado por los tensioactivos.

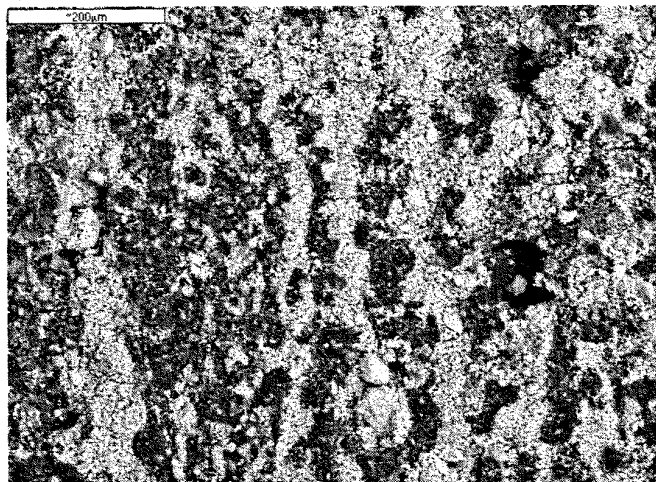
19. Nanocomposite híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, **caracterizado** porque M es sodio o potasio o mezcla de los mismos.

20. Nanocomposite híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, **caracterizado** porque adicionalmente comprende aditivos que se seleccionan del grupo formado por antioxidantes, antidegradantes, bactericidas, fungicidas, pigmentos, colorantes, plastificantes y agentes de procesado.

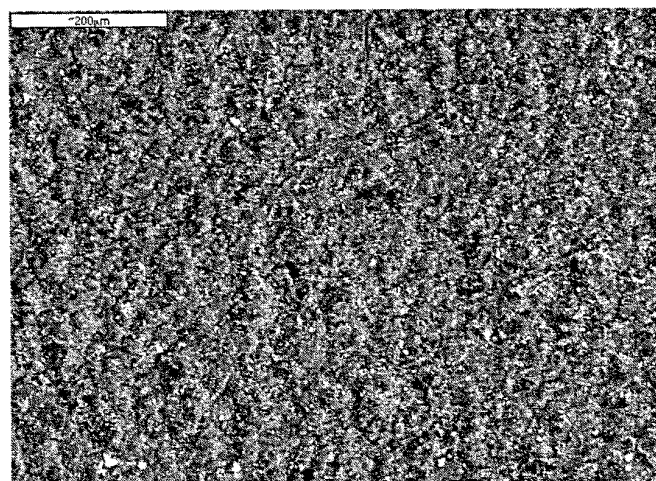
21. Nanocomposite híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20, **caracterizado** porque adicionalmente se pueden añadir activadores y/o catalizadores de la reacción de polimerización.

22. Nanocomposite híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21, **caracterizado** porque dicho aluminosilicato se selecciona del grupo que en medio alcalino actúa como fuente de aluminatos y/o silicatos, preferiblemente metacaolín, arcillas calcinadas, cenizas volantes y escorias.

a)GP1



b)GP2



c)GP3

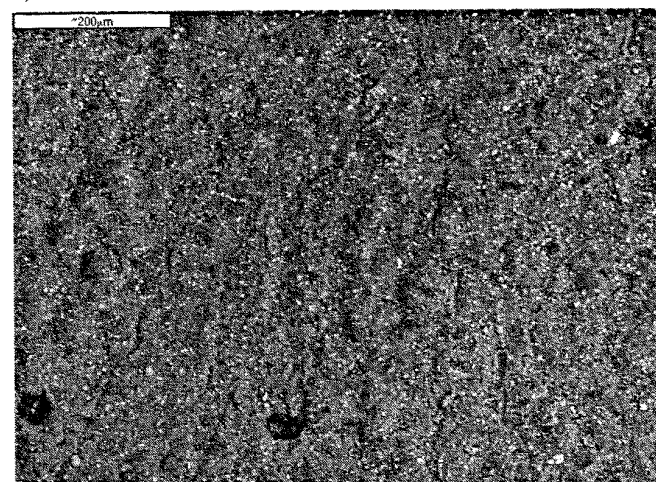
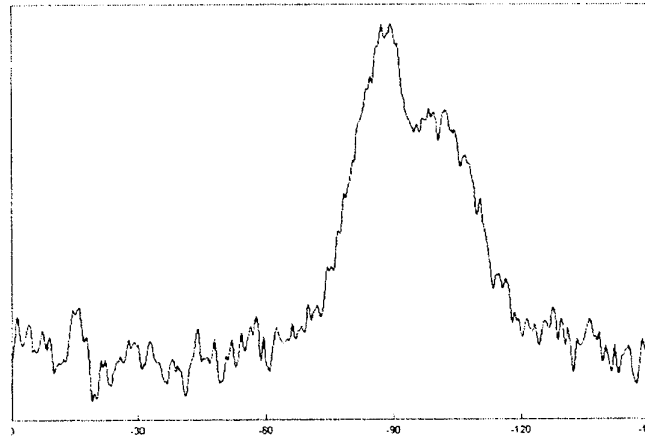


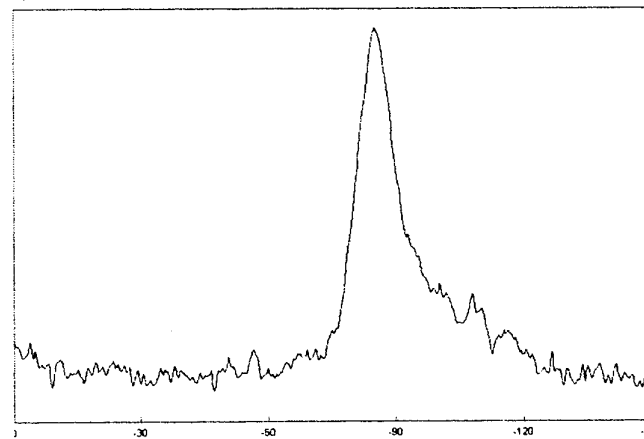
FIG. 1

Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido

a) GP1



b) GP2



c) GP3

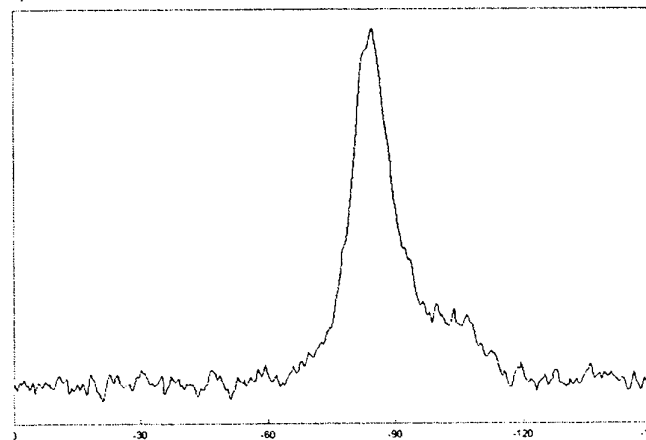


FIG. 2

Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si

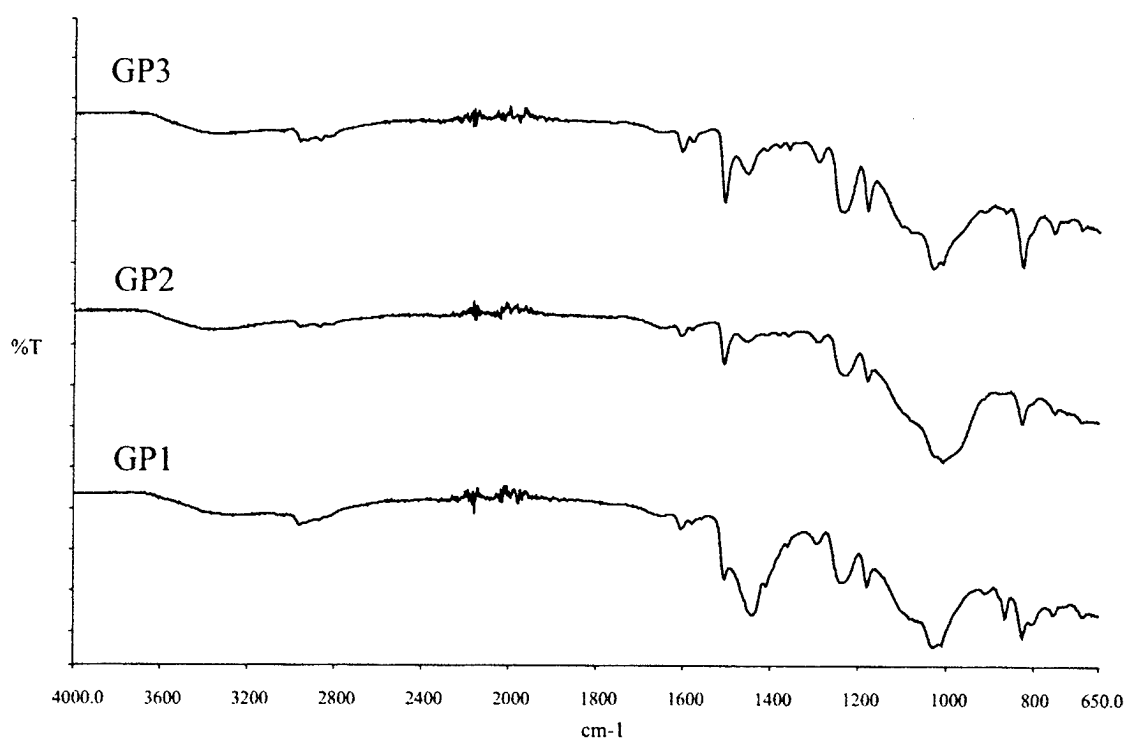


FIG. 3

Espectroscopía ATR-FTIR de diferentes muestras híbridas



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 274 731

② Nº de solicitud: 200502763

③ Fecha de presentación de la solicitud: 11.11.2005

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C08K 3/34** (2006.01)
C01B 33/26 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	HUSSAIN, M. et al. Synthesis and thermal behavior of inorganic-organic hybrid geopolymer composites. Journal of Applied Polymer Science, Enero 2005, Vol. 96, páginas 112-121. Ver: Introducción y Procedimiento Experimental.	1-22
X	HUSSAIN, M. et al. Investigation of thermal and fire performance of novel hybrid geopolymer composites. Journal of Materials Science, 2004, Vol. 39, páginas 4721-4726. Ver: Todo el documento.	1-22
X	ZHANG, S. et al. Novel modification method for inorganic geopolymer by using water soluble organic polymers. Material Letters, 2004, Vol. 58, páginas 1292-1296. Ver: Introducción y Parte Experimental.	1-22

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

31.03.2007

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/1