

(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
15 de Diciembre de 2005 (15.12.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2005/118475 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **C01B 39/02**,
C02F 1/28

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2005/000306

(22) Fecha de presentación internacional:
27 de Mayo de 2005 (27.05.2005)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200401393 28 de Mayo de 2004 (28.05.2004) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo
US): **UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALEN-
CIA** [ES/ES]; CTT-Edif.i1 y i2, Camino de Vera s/n,
E-46022 Valencia (ES). **UNIVERSIDAD DE VALEN-
CIA** [ES/ES]; OTRI., Avda. Blasco Ibáñez, 13, E-46010
Valencia (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
MARTÍNEZ MÁÑEZ, Ramón [ES/ES]; Universi-
dad Politécnica de Valencia, CTT-Edif.I1 Y I2, Camino
de Vera s/n, E-46022 Valencia (ES). **SOTO CAMINO,
Juan** [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia,
CTT-Edif. I1 y I2, Camino de Vera s/n, E-46022 VA-
LENCIA (ES). **MARCOS MARTÍNEZ, María Dolores**
[ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, CTT-Edif.
I1 Y I2, Camino de Vera s/n, E-46022 Valencia (ES).
RODRÍGUEZ LÓPEZ, Gertrudis [ES/ES]; Universidad
Politécnica de Valencia, CTT-Edif.I1 y I2, Camino de Vera
s/n, E-46022 Valencia (ES). **VILLAESCUSA ALONSO,
Luis** [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia,
CTT-Edif.I1 y I2, Camino de Vera s/n, E-46022 Valencia
(ES). **AMORÓS DEL TORO, Pedro José** [ES/ES];
Univerdidad de Valencia, OTRI-Avda. Blasco Ibáñez, 13,

E-46010 Valencia (ES). **BELTRÁN PORTER, Daniel**
[ES/ES]; Universidad de Valencia, OTRI-Avda.Blasco,
Ilbáñez, 13, E-46022 Valencia (ES). **SANCENÓN
GALARZA, Félix** [ES/ES]; Universidad Politécnica de
Valencia, CTT-Edif.I1 Y I2, Camino de Vera s/n, E-46022
Valencia (ES).

(74) Mandatario: **DURÁN ORTEGA, Sila**; Universidad
Politécnica de Valencia, CTT-Edif. I1 y I2, Camino de
Vera s/n, E-46022 Valencia (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivin-
dicaciones y para ser republicada si se reciben modifica-
ciones

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: METHOD OF REMOVING BORATES FROM AQUEOUS MEDIA

(54) Título: MÉTODO PARA LA ELIMINACIÓN DE BORATOS EN MEDIOS ACUOSOS

(57) Abstract: The invention relates to a method of removing the borate anion that is present in aqueous solutions. For said purpose, the invention comprises a method of preparing a series of hybrid materials which are prepared by functionalising or anchoring different saccharides on inorganic matrices. The inventive method is advantageous in that borate anions present in aqueous solutions can be removed simply by bringing the solution to be treated into contact with the prepared hybrid material.

(57) Resumen: La presente invención proporciona un método para eliminar el anión borato que está presente en disoluciones acu-
sas. Para su eliminación, la invención proporciona el método para la preparación de una serie de materiales híbridos que se prepa-
ran mediante la funcionalización o anclaje de diferentes sacáridos sobre matrices inorgánicas. El método descrito tiene la ventaja de
permitir la eliminación de aniones borato que estén presentes en disoluciones acuosas simplemente poniendo en contacto la disolu-
ción a tratar con el material híbrido preparado.



WO 2005/118475 A1

MÉTODO PARA LA ELIMINACIÓN DE BORO EN MEDIO ACUOSO

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere al campo de la eliminación de especies químicas tóxicas presentes en efluentes acuosos, concretamente a nuevos materiales capaces de eliminar el boro en disolución acuosa formados por el anclaje de azúcares a matrices de tipo inorgánico, así como al procedimiento para su preparación, a su uso para la eliminación de boro presente en medios acuosos y al método de eliminación de este elemento mediante los citados materiales. El método de eliminación se basa en la reacción del boro con los grupos alcohol de los materiales de la invención para formar los alcóxidos de boro correspondientes quedando, por tanto, dicho elemento unido a la matriz inorgánica.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Un área de extraordinaria actualidad e interés es la protección del medio ambiente. El desarrollo de políticas medioambientales eficientes debe de contemplar no sólo los mecanismos adecuados de prevención y control sino también el desarrollo de las técnicas adecuadas para la eliminación de los posibles agentes tóxicos generados por la actividad humana consiguiendo de esta manera la regeneración de las condiciones medioambientales correctas. Durante los últimos años se ha hecho especial hincapié en la eliminación de metales pesados consiguiéndose un desarrollo bastante satisfactorio en las técnicas asociadas. Sin embargo, el desarrollo de materiales capaces de eliminar aniones de forma selectiva y efectiva es todavía un área en pleno desarrollo, de gran interés no solo en el campo de las ciencias medioambientales sino también en química y bioquímica. Aunque se han ensayado una gran variedad de resinas de intercambio aniónico y de adsorbentes inorgánicos de aniones, su selectividad y capacidad están habitualmente muy lejos de las prestaciones habituales para materiales captadores de cationes.

Entre las especies más complejas de eliminar se encuentra el boro, que en medios acuosos forma aniones borato y que es un elemento altamente contaminante debido a su elevada solubilidad en agua. La presencia de boro en aguas potables está limitada a un máximo de 0.5 ppm debido a la potencial toxicidad de este elemento. En el caso de aguas para regadío, a pesar de que el boro es un elemento traza esencial para el

crecimiento de las plantas la diferencia entre los niveles de toxicidad y deficiencia es de tan sólo una o dos ppm, siendo la presencia de boro en concentraciones mayores de algunas partes por millón altamente tóxica para el crecimiento de las plantas. Además, en algunas aplicaciones industriales el control de la concentración de boro en el agua
5 utilizada es un punto esencial para el éxito del proceso. Así, en la obtención de magnesio por fusión electrolítica de las salmueras la concentración de boro debe reducirse de 100 a 10 ppm. En otras aplicaciones (preparación de semiconductores) la eliminación del boro presente en el agua debe ser completa.

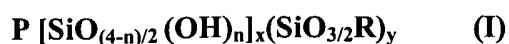
Así pues, la invención se enfrenta, en general, con el problema de proporcionar un
10 método alternativo para el control y la eliminación del boro en medios acuosos.

La solución proporcionada por esta invención se basa en el anclaje de especies altamente afines al anión borato sobre sólidos de alta superficie específica y elevada resistencia química y térmica.

Mediante el uso de los mencionados materiales se puede conseguir no solo la
15 eliminación del anión borato como mínimo con la misma eficacia que las resinas comerciales actualmente en uso, sino también materiales con una alta resistencia química y física que permitirían el tratamiento de mezclas más agresivas. Además, estos materiales permiten plantear un sistema de producción-utilización-reciclado de “residuo cero”.

20 OBJETO DE LA INVENCION

El primer objeto de la presente invención es proporcionar materiales funcionalizados capaces de eliminar el boro presente en las disoluciones acuosas como anión borato, representados por la formula I:



25 en donde

P representa $(SiO_2)_{1-x-y}$ ó $(SiO_2)_{1-x-y-z} (A_oO_a)_{z/o} (M_2O)_{z'}$;

x, **y**, **z** y **z'** representan fracciones molares que definen la composición empírica del material funcionalizado anhidro y pueden tomar los valores reales siguientes:

- $1 > x > 0$
- 30 - $1 > y > 0$;
- $0,5 > z > 0$

$$- z' < z/2;$$

o y **a** representan números de átomos cuyo valor depende de la fórmula pero que satisfacen la relación: $o \times p = 2 \times a$.

n representa un número entero cuyo valor es $4 > n > 0$;

A representa un metal de valencia “p” seleccionado de entre los grupos:

3A, preferentemente B y Al;
 3B, preferentemente Sc, Y, La y los lantánidos;
 4A, preferentemente Ge, Sn y Pb;
 5B, preferentemente P y Bi;
 4B, preferentemente Ti y Zr;
 5B, preferentemente V;
 6B, preferentemente Mo;
 7B, preferentemente Mn;
 8B, preferentemente Fe, Co y Ni;
 1B, preferentemente Cu; y
 2B, preferentemente Zn;

M representa uno o más elementos monovalentes, preferentemente Na; y

- 5 **R** representa el resto orgánico que incluye el componente activo capaz de eliminar el boro de la disolución, que es preferentemente un sacárido, y la función orgánica que une covalentemente dicho componente activo a la matriz de sílice.

10 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de dichos materiales funcionalizados mediante el anclaje de sistemas orgánicos capaces de eliminar el anión borato de disoluciones acuosas.

Otro objeto adicional de la presente invención es un método para la eliminación del anión borato en disolución acuosa mediante la aplicación de los materiales funcionalizados de la invención.

15 Por último, es objeto de la presente invención el uso de los materiales de la invención para la eliminación de dicho anión en medios acuosos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La **Figura 1** muestra un esquema de la reacción llevada a cabo para la obtención de los sólidos funcionalizados **C4** y **S4**.

La **Figura 2** representa el espectro de difracción de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) del óxido de silicio mesoporoso UVM-7 funcionalizado con manosa preparado según el procedimiento concreto correspondiente al ejemplo 1.

La **figura 3** muestra fotografías de SEM de los materiales **C1**, **C2**, **C3**, **C4**, **S1**, **S2**, **S3** y **S4**. La barra blanca que aparece en cada fotografía representa un micrómetro

La **Figura 4** representa las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno en el material **C4**.

La **Figura 5** representa la distribución del tamaño de poro para el material **C4**.

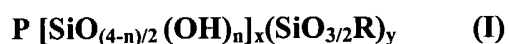
La **Figura 6** al igual que la figura 4 muestra las isotermas de adsorción/desorción en el material **S4**.

La **Figura 7** de manera análoga a la figura 5 recoge la distribución de tamaño de poro para el material **S4**.

La **Figura 8** representa la isoterma de adsorción de boro de los sólidos **S4** y **S3**.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la invención se refiere a un material funcionalizado que comprende una matriz inorgánica porosa, preferiblemente mesoporosa, de sílice funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de eliminar el anión borato presente en un medio acuoso, que en su forma anhidra, tiene la fórmula (I)



en donde

P representa $(\text{SiO}_2)_{1-x-y}$ ó $[(\text{SiO}_2)_{1-x-y-z} (\text{A}_o\text{O}_a)_{z/o} (\text{M}_2\text{O})_{z'}]$;

x, **y**, **z** y **z'** representan fracciones molares que definen la composición empírica del material funcionalizado anhidro y pueden tomar los valores reales siguientes:

- $1 > x > 0$
- $1 > y > 0$;
- $0,5 > z > 0$
- $z' < z/2$;

o y **a** representan números de átomos cuyo valor depende de la fórmula pero que satisfacen la relación: $o \times p = 2 \times a$.

n representa un número entero cuyo valor es $4 > n > 0$;

A representa un metal de valencia "p" seleccionado de entre los grupos:

- 3A, preferentemente B y Al;
- 3B, preferentemente Sc, Y, La y los lantánidos;

4A, preferentemente Ge, Sn y Pb;
5B, preferentemente P y Bi;
4B, preferentemente Ti y Zr;
5B, preferentemente V;
6B, preferentemente Mo;
7B, preferentemente Mn;
8B, preferentemente Fe, Co y Ni;
1B, preferentemente Cu; y
2B, preferentemente Zn;

M representa uno o más elementos monovalentes, preferentemente Na; y

R representa el resto orgánico que incluye el componente activo capaz de eliminar el boro de la disolución, que es preferentemente un sacárido, y la función orgánica que une covalentemente dicho componente activo a la matriz de sílice.

En una realización preferente de la invención el componente activo de **R** se selecciona entre una glucosa, una fructosa, una galactosa o una manosa.

La matriz inorgánica porosa puede ser del tipo MCM-41, HMS, MSU-n, MSU-V, FSM-16, KSW-2, SBA-n (n= 1, 2, 3, 8, 11-16) UVM-7, UVM-8, M-UVM-7 o M-UVM-8, aunque preferiblemente la matriz inorgánica es mesoporosa y del tipo UVM-7, UVM-8, M-UVM-7 o M-UVM-8.

La matriz de sílice se puede obtener comercialmente o también mediante los procedimientos de síntesis descritos en las publicaciones S. Cabrera et al., en *Solid State Sciences*, **2** (2000) pág. 405; J. El Haskouri et al., *Chem. Com*, 2002, 330-331 o en las solicitudes de patente WO01/72635 y ES200102777.

En una realización particular, dicho material funcionalizado de fórmula (I) es un material seleccionado entre los materiales identificados como **C1, C2, C3, C4, S1, S2, S3 y S4** (véanse los Ejemplos 1-10 y la Figura 1).

El material de la invención se puede presentar en forma de polvos, no obstante, la invención también hace referencia a un material poroso que comprendiendo una composición representada por la fórmula (I), está formado por un agregado de partículas microporosas o mesoporosas soldadas de tamaño nanométrico, comprendido entre 12 y 70 nm, lo que genera un segundo sistema de poros de gran tamaño, comprendido entre 20 y 100 nm, entre mesoporos grandes y macroporos.

Adicionalmente, la invención también se refiere a un monolito de un material poroso que comprende una composición representada por la fórmula (I), y que tiene las características texturales y estructurales previamente descritas, es decir, que está formado por un agregado de partículas microporosas o mesoporosas soldadas de tamaño
5 comprendido entre 12 y 70 nm, lo que genera un segundo sistema de poros de gran tamaño, comprendido entre 20 y 100 nm, entre mesoporos grandes y macroporos, obtenible mediante técnicas convencionales de moldeo o extrusión

Por tanto, todos los materiales funcionalizados previamente descritos presentan, entre otras, las siguientes características distintivas:

- 10 • presentan diagramas de difracción de rayos X en los que al menos un pico corresponde a un valor de espaciado reticular superior a 1,8 nm;
- poseen una estructura y sistema de poros dentro de cada partícula nanométrica con simetría entre hexagonal y hexagonal desordenada, propia de los materiales porosos tipo MCM-41, HMS y MSU;

15 Las características mencionadas para los materiales en forma de polvos coinciden con las de los sólidos conformados en monolitos; el proceso de conformado no altera, pues, ninguna de las características físico-químicas de estos materiales.

Un segundo aspecto de la invención hace referencia a un procedimiento para la
20 obtención de los materiales funcionalizados anteriormente descritos. Dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) una primera funcionalización de una matriz porosa, preferiblemente mesoporosa, con una función orgánica, preferentemente un alcoxisilano, capaz de anclar un componente adecuado para captar el anión borato en disolución,
25 preferiblemente un sacárido.
- b) una segunda funcionalización que comprende anclar dicho componente adecuado para captar el anión borato en disolución a la matriz funcionalizada con dicha función orgánica.

30 La primera etapa de este procedimiento a su vez puede ser llevada a cabo en uno o dos pasos.

Cuando la etapa a) se lleva a cabo en un paso comprende calentar TEAH_3 (trietanolamina) a una temperatura entre 50 y 120°C, preferentemente entre 70 y 80°C y sobre esta, añadir los precursores de silicio correspondientes, tetralcóxidos y trialcoxisilanos de silicio, preferentemente TEOS (tetraetoxisilano) y un
5 trialcoxiaminosilano y calentar la mezcla a una temperatura entre 50 y 120°C, preferentemente a 110 °C, durante el tiempo necesario para completar la reacción, preferentemente 5 minutos;

Para que se complete la hidrólisis es recomendable mantener agitando a temperatura ambiente la mezcla de reacción el tiempo suficiente, preferentemente 24
10 horas.

Para la formación del sistema de poros es preciso añadir asimismo un surfactante a la reacción que va actuar de plantilla para la formación dicho sistema. Ese surfactante puede ser CTAB. Antes de proceder con la etapa b) es recomendable lavar con agua y etanol y extraer el surfactante.

15 Por su parte cuando la etapa a) se lleva a cabo en dos pasos comprende i) calentar una matriz inorgánica de sílice a una temperatura entre 100° C y 150° C durante un periodo de 12-72 horas y ii) poner en contacto una suspensión de la matriz resultante en un disolvente orgánico anhidro con un alcoxisilano, obteniéndose la matriz funcionalizada con el alcoxisilano capaz de anclar un componente adecuado para captar el anión borato en
20 disolución. Dependiendo del tipo de matriz escogida para el paso i) el proceso puede ser más o menos complejo. Además, el material utilizado como matriz inorgánica puede presentar un estado de agregación en forma de polvo o puede estar conformado como monolitos. En una realización particular de la invención dicho disolvente orgánico anhidro es el tolueno.

25 Esta reacción de anclaje del alcoxisilano a la matriz inorgánica se lleva a cabo con calefacción y agitación pero manteniendo una atmósfera inerte y seca, para evitar la oxidación o hidrólisis del alcoxisilano que se desea anclar. Los alcoxisilanos utilizados en la reacción ii) han de ser preferiblemente trialcoxiaminosilanos y más específicamente el 3-aminopropiletosisilano. También puede utilizarse cualquier otro trialcoxisilano cuya
30 cadena carbonada contenga una función orgánica adecuada para reaccionar con el sacárido que va a estar encargado de eliminar el anión borato de la disolución.

Por su parte, la funcionalización de la matriz con moléculas orgánicas encargadas de interaccionar con el anión borato, es decir la etapa b) del procedimiento de la invención, se lleva a cabo por la reacción de los alcóxilisilanos que han quedado anclados en la etapa a) a la superficie de la sílice por condensación, con el componente adecuado para captar el anión borato en disolución que en una realización preferente de la invención es un sacárido y preferiblemente glucosa, fructosa, galactosa o manosa. La reacción de la etapa b) dependerá tanto del alcóxilisilano anclado a la matriz como del componente usado para captar el anión borato. Por ejemplo, para el caso de los materiales identificados como **C1**, **C2**, **C3**, **C4**, **S1**, **S2**, **S3** y **S4** el alcóxilisilano escogido (3-amino-propiletoxilisilano) contiene una amina primaria, el sacárido que va a estar encargado de eliminar el anión borato de la disolución contiene un grupo susceptible del ataque nucleofílico por parte de dicha amina, como por ejemplo un grupo aldehído, ácido o cloruro de ácido. Las condiciones de la reacción de anclaje dependerán de las características de solubilidad y reactividad del sacárido que va a estar encargado de eliminar el anión borato de la disolución, aunque las condiciones descritas en los ejemplos pueden resultar suficientemente significativas de cara a que un experto en la materia pueda llevar a cabo la invención.

Una vez preparados los materiales de la invención es importante proceder a retirar el exceso de compuesto orgánico que no ha sido anclado por el alcóxilisilano. La eliminación de cualquier resto de reactivo que no haya sido anclado covalentemente a la matriz inorgánica es esencial porque al utilizar el material funcionalizado (sólido) correspondiente en el procedimiento de eliminación del anión borato, este anión podría reaccionar con el exceso de sacárido y volver a solubilizarse en la fase acuosa. El lavado de los sólidos (matriz funcionalizada con alcóxilisilanos y sustancias activas) obtenidos se puede realizar por métodos convencionales, por ejemplo mediante extracción con un disolvente orgánico en el que dicho compuesto orgánico capaz de eliminar el anión borato de la disolución es soluble. En una realización particular, dicho lavado se lleva a cabo mediante la alternancia de lavados sucesivos con un disolvente orgánico en el que sea soluble la molécula activa, típicamente etanol o metanol, y lavados con agua en un número de veces suficiente para que se asegure la completa eliminación del reactivo no anclado.

Los materiales que se presentan en la presente invención para la eliminación de boratos presentes en disoluciones acuosas se basan en el acoplamiento perfecto entre las características de la matriz inorgánica y el compuesto encargado de capturar al anión. En una realización particular, la matriz inorgánica escogida ha sido una sílice de la familia denominada MCM-41. Esta matriz ha sido escogida por la gran superficie específica que
5 presenta (aproximadamente $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$) que permite el máximo grado de anclaje de moléculas de compuesto capaz de captar el anión borato en disolución.

En especial, la utilización de las sílices denominadas UVM-7 como matriz sílicea para el anclaje de las especies activas presenta la ventaja adicional de disponer de un
10 sistema bimodal de poros. Es decir, dicha matriz inorgánica UVM-7 está estructurada en forma de partículas mesoporosas que se unen entre sí para formar conglomerados micrométricos, dando lugar a la formación de un segundo sistema de poros que está en el rango desde los mesoporos grandes hasta los macroporos. Este segundo sistema de poros permite una mejor accesibilidad de las especies a eliminar (en este caso el anión borato)
15 hasta las partículas funcionalizadas y, por lo tanto, una eliminación más rápida y completa de dicha especie.

El tercer aspecto de la invención hace referencia a un método para la eliminación del anión borato en disoluciones acuosas que comprende poner en contacto uno de los
20 materiales funcionalizados de la invención, ya sea en polvo o en forma de monolito, con dicha disolución acuosa que contiene el anión borato.

La fijación del anión borato en la superficie del material funcionalizado de la invención está basada en la reacción que sufre dicho anión en presencia de alcoholes para dar lugar a la formación de alcóxidos de boro mediante un mecanismo de condensación
25 con eliminación de agua. De esta forma, cuando la matriz orgánica en la que se han anclado previamente las moléculas de alcohol correspondientes (los sacáridos), se pone en contacto con una disolución acuosa que contiene el anión borato, los oxígenos del alcohol entran a formar parte de la esfera de coordinación del boro, quedando este atrapado en la matriz sólida.

El último aspecto de la invención se refiere al uso de los materiales funcionalizados proporcionados por esta invención, ya sea en polvo o en forma de monolito, en la eliminación del anión borato presente en un medio acuoso.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

5

EJEMPLO 1

Obtención del sólido C1 mediante doble funcionalización sobre la matriz de UVM-7.

En una primera etapa se funcionaliza la matriz sólida inorgánica con el trietoxiaminopropilsilano que va a servir como punto de anclaje del azúcar. Así, se toman 6g del sólido UVM-7 y se suspenden en 200 mL de tolueno anhidro. Se añaden 28.1 mL de trietoxiaminopropilsilano y se calienta la mezcla a reflujo (125 °C) durante 24 horas. Después se deja enfriar, se filtra en buchner a vacío y se lava con tolueno (100mL) después con etanol (5 veces, 100 mL) y por último con metanol (3 veces, 100 mL).

En la etapa final se pesan 0.5 g del sólido anterior (UVM-7 funcionalizado con la propilamina), se le añaden 175 mL de metanol anhidro en el que se han disuelto previamente 3.48 g de glucosa y se mantiene la mezcla a reflujo a 70 °C durante 12 horas. Se deja enfriar, se filtra y se lava con metanol (5 veces, 100 mL), agua (5 veces, 100 mL) y de nuevo con metanol (2 veces, 100 mL). Finalmente se seca en estufa durante 30 minutos a 70°C. El producto obtenido se caracteriza mediante Análisis Termogravimétrico, análisis elemental y difracción de rayos-X.

20

EJEMPLO 2

Obtención del sólido C2 mediante doble funcionalización sobre la matriz de UVM-7.

25

En una primera etapa se funcionaliza la matriz sólida inorgánica con el trietoxiaminopropilsilano que va a servir como punto de anclaje del azúcar. Así, se toman 6g del sólido UVM-7 y se suspenden en 200 mL de tolueno anhidro. Se añaden 28.1 mL de trietoxiaminopropilsilano y se calienta la mezcla a reflujo (125 °C) durante 24 horas. Después se deja enfriar, se filtra en buchner a vacío y se lava con tolueno (100mL) después con etanol (5 veces, 100 mL) y por último con metanol (3 veces, 100 mL).

30

En la etapa final se pesan 0.5 g del sólido anterior (UVM-7 funcionalizado con la propilamina), se le añaden 175 mL de metanol anhidro en el que se han disuelto previamente 3.48 g de fructosa y se mantiene la mezcla a reflujo a 70 °C durante 12 horas. Se deja enfriar, se filtra y se lava con metanol (5 veces, 100 mL), agua (5 veces, 100 mL) y de nuevo con metanol (2 veces, 100 mL). Finalmente se seca en estufa durante 30 minutos a 70°C. El producto obtenido se caracteriza mediante Análisis Termogravimétrico, análisis elemental y difracción de rayos-X.

EJEMPLO 3

10 Obtención del sólido C3 mediante doble funcionalización sobre la matriz de UVM-7.

En una primera etapa se funcionaliza la matriz sólida inorgánica con el trietoxiaminopropilsilano que va a servir como punto de anclaje del azúcar. Así, se toman 6g del sólido UVM-7 y se suspenden en 200 mL de tolueno anhidro. Se añaden 15 28.1 mL de trietoxiaminopropilsilano y se calienta la mezcla a reflujo (125 °C) durante 24 horas. Después se deja enfriar, se filtra en buchner a vacío y se lava con tolueno (100mL) después con etanol (5 veces, 100 mL) y por último con metanol (3 veces, 100 mL).

En la etapa final se pesan 0.5 g del sólido anterior (UVM-7 funcionalizado con la propilamina), se le añaden 175 mL de metanol anhidro en el que se han disuelto previamente 3.48 g de galactosa y se mantiene la mezcla a reflujo a 70 °C durante 12 horas. Se deja enfriar, se filtra y se lava con metanol (5 veces, 100 mL), agua (5 veces, 100 mL) y de nuevo con metanol (2 veces, 100 mL). Finalmente se seca en estufa durante 30 minutos a 70°C. El producto obtenido se caracteriza mediante Análisis 25 Termogravimétrico, análisis elemental y difracción de rayos-X.

EJEMPLO 4

Obtención del sólido C4 mediante doble funcionalización sobre la matriz de UVM-7.

30 En una primera etapa se funcionaliza la matriz sólida inorgánica con el trietoxiaminopropilsilano que va a servir como punto de anclaje del azúcar. Así, se toman 6g del sólido UVM-7 y se suspenden en 200 mL de tolueno anhidro. Se añaden

28.1 mL de trietoxiaminopropilsilano y se calienta la mezcla a reflujo (125 °C) durante 24 horas. Después se deja enfriar, se filtra en buchner a vacío y se lava con tolueno (100mL) después con etanol (5 veces, 100 mL) y por último con metanol (3 veces, 100 mL).

- 5 En la etapa final se pesan 0.5 g del sólido anterior (UVM-7 funcionalizado con la propilamina), se le añaden 175 mL de metanol anhidro en el que se han disuelto previamente 3.48 g de manosa y se mantiene la mezcla a reflujo a 70 °C durante 12 horas. Se deja enfriar, se filtra y se lava con metanol (5 veces, 100 mL), agua (5 veces, 100 mL) y de nuevo con metanol (2 veces, 100 mL). Finalmente se seca en estufa
- 10 durante 30 minutos a 70°C. El producto obtenido se caracteriza mediante Análisis Termogravimétrico, análisis elemental y difracción de rayos-X.

EJEMPLO 5

15 **Obtención del sólido S1 mediante doble funcionalización sobre la matriz de UVM-7.**

- En una primera etapa se funcionaliza la matriz sólida inorgánica con el trietoxiaminopropilsilano que va a servir como punto de anclaje del azúcar. Así, se toman 6g del sólido UVM-7 y se suspenden en 200 mL de tolueno anhidro. Se añaden 28.1 mL de trietoxiaminopropilsilano y se calienta la mezcla a reflujo (125 °C) durante
- 20 24 horas. Después se deja enfriar, se filtra en buchner a vacío y se lava con tolueno (100mL) después con etanol (5 veces, 100 mL) y por último con metanol (3 veces, 100 mL).

- En la etapa final se pesan 0.5 g del sólido anterior (UVM-7 funcionalizado con la propilamina), se le añaden 175 mL de metanol anhidro en el que se han disuelto
- 25 previamente 3.48 g de glucosa. Además, se añaden 34.6 mg de cloruro amónico y 1.4 g de cianoborohidruro sódico. Se mantiene la mezcla a reflujo a 70 °C durante 12 horas. Se deja enfriar, se filtra y se lava con metanol (5 veces, 100 mL), agua (5 veces, 100 mL) y de nuevo con metanol (2 veces, 100 mL). Finalmente se seca en estufa durante 30 minutos a 70°C. El producto obtenido se caracteriza mediante Análisis
- 30 Termogravimétrico, análisis elemental y difracción de rayos-X.

EJEMPLO 6**Obtención del sólido S2 mediante doble funcionalización sobre la matriz de UVM-7.**

En una primera etapa se funcionaliza la matriz sólida inorgánica con el trietoxiaminopropilsilano que va a servir como punto de anclaje del azúcar. Así, se toman 6g del sólido UVM-7 y se suspenden en 200 mL de tolueno anhidro. Se añaden 28.1 mL de trietoxiaminopropilsilano y se calienta la mezcla a reflujo (125 °C) durante 24 horas. Después se deja enfriar, se filtra en buchner a vacío y se lava con tolueno (100mL) después con etanol (5 veces, 100 mL) y por último con metanol (3 veces, 100 mL).

En la etapa final se pesan 0.5 g del sólido anterior (UVM-7 funcionalizado con la propilamina), se le añaden 175 mL de metanol anhidro en el que se han disuelto previamente 3.48 g de fructosa. Además, se añaden 34.6 mg de cloruro amónico y 1.4 g de cianoborohidruro sódico. Se mantiene la mezcla a reflujo a 70 °C durante 12 horas. Se deja enfriar, se filtra y se lava con metanol (5 veces, 100 mL), agua (5 veces, 100 mL) y de nuevo con metanol (2 veces, 100 mL). Finalmente se seca en estufa durante 30 minutos a 70°C. El producto obtenido se caracteriza mediante Análisis Termogravimétrico, análisis elemental y difracción de rayos-X.

EJEMPLO 7**Obtención del sólido S3 mediante doble funcionalización sobre la matriz de UVM-7.**

En una primera etapa se funcionaliza la matriz sólida inorgánica con el trietoxiaminopropilsilano que va a servir como punto de anclaje del azúcar. Así, se toman 6g del sólido UVM-7 y se suspenden en 200 mL de tolueno anhidro. Se añaden 28.1 mL de trietoxiaminopropilsilano y se calienta la mezcla a reflujo (125 °C) durante 24 horas. Después se deja enfriar, se filtra en buchner a vacío y se lava con tolueno (100mL) después con etanol (5 veces, 100 mL) y por último con metanol (3 veces, 100 mL).

En la etapa final se pesan 0.5 g del sólido anterior (UVM-7 funcionalizado con la propilamina), se le añaden 175 mL de metanol anhidro en el que se han disuelto previamente 3.48 g de galactosa. Además, se añaden 34.6 mg de cloruro amónico y 1.4

g de cianoborohidruro sódico. Se mantiene la mezcla a reflujo a 70 °C durante 12 horas. Se deja enfriar, se filtra y se lava con metanol (5 veces, 100 mL), agua (5 veces, 100 mL) y de nuevo con metanol (2 veces, 100 mL). Finalmente se seca en estufa durante 30 minutos a 70°C. El producto obtenido se caracteriza mediante Análisis
5 Termogravimétrico, análisis elemental y difracción de rayos-X.

EJEMPLO 8

Obtención del sólido S4 mediante doble funcionalización sobre la matriz de UVM-7.

10 En una primera etapa se funcionaliza la matriz sólida inorgánica con el trietoxiaminopropilsilano que va a servir como punto de anclaje del azúcar. Así, se toman 6g del sólido UVM-7 y se suspenden en 200 mL de tolueno anhidro. Se añaden 28.1 mL de trietoxiaminopropilsilano y se calienta la mezcla a reflujo (125 °C) durante 24 horas. Después se deja enfriar, se filtra en buchner a vacío y se lava con tolueno
15 (100mL) después con etanol (5 veces, 100 mL) y por último con metanol (3 veces, 100 mL).

En la etapa final se pesan 0.5 g del sólido anterior (UVM-7 funcionalizado con la propilamina), se le añaden 175 mL de metanol anhidro en el que se han disuelto previamente 3.48 g de manosa. Además, se añaden 34.6 mg de cloruro amónico y 1.4 g
20 de cianoborohidruro sódico. Se mantiene la mezcla a reflujo a 70 °C durante 12 horas. Se deja enfriar, se filtra y se lava con metanol (5 veces, 100 mL), agua (5 veces, 100 mL) y de nuevo con metanol (2 veces, 100 mL). Finalmente se seca en estufa durante 30 minutos a 70°C. El producto obtenido se caracteriza mediante Análisis Termogravimétrico, análisis elemental y difracción de rayos-X.

25

EJEMPLO 9

Obtención del sólido C1 mediante cohidrólisis (10%) y funcionalización simple sobre la matriz de UVM-7.

Se pesan 25.66 g de TEAH₃ (trietanolamina) y se calienta a 70-80 °C. Se añaden
30 9.187 g de TEOS (tetraetilortosilicato) y 1.147mL de trietoxiaminopropilsilano. Se calienta la mezcla hasta 110 °C durante 5 minutos y se para la calefacción. Se añade en caliente 4.67 g de surfactante (bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB), se deja bajar la

temperatura y entonces se añaden 70mL de agua. Se deja agitando durante 24 horas. Se filtra, se seca con mezclas de etanol:agua 30:70 (500 mL) y se seca en estufa. Posteriormente se elimina el surfactante mediante lavado a reflujo con HCl 1M en etanol (100 mL por cada gramo de material a lavar) durante 24 horas. Se filtra y se lava con etanol y agua. El sólido obtenido se suspende en agua destilada y se le añade NaOH 0.1M hasta alcanzar pH=8. Se vuelve a filtrar y a lavar con agua y se seca en estufa a 70 °C.

En la etapa final se pesan 0.5 g del sólido anterior (UVM-7 funcionalizado con la propilamina), se le añaden 250 mL de etanol anhidro en el que se han disuelto previamente 1.8 g de manosa y se mantiene la mezcla a reflujo a 70 °C durante 12 horas. Se deja enfriar, se filtra y se lava con etanol (5 veces, 100 mL), agua (5 veces, 100 mL) y de nuevo con etanol (2 veces, 100 mL). Finalmente se seca en estufa durante 30 minutos a 70°C. El producto obtenido se caracteriza mediante Análisis Termogravimétrico, análisis elemental y difracción de rayos-X.

15

EJEMPLO 10

Obtención del sólido C1 mediante cohidrólisis (20%) y funcionalización simple sobre la matriz de UVM-7.

Se pesan 25.66 g de TEAH₃ (trietanolamina) y se calienta a 70-80 °C. Se añaden 8.166 g de TEOS (tetraetilortosilicato) y 2.293 mL de trietoxiaminopropilsilano. Se calienta la mezcla hasta 110 °C durante 5 minutos y se para la calefacción. Se añade en caliente 4.67 g de surfactante (bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB), se deja bajar la temperatura y entonces se añaden 70mL de agua. Se deja agitando durante 24 horas. Se filtra, se seca con mezclas de etanol:agua 30:70 (500 mL) y se seca en estufa. Posteriormente se elimina el surfactante mediante lavado a reflujo con HCl 1M en etanol (100 mL por cada gramo de material a lavar) durante 24 horas. Se filtra y se lava con etanol y agua. El sólido obtenido se suspende en agua destilada y se le añade NaOH 0.1M hasta alcanzar pH=8. Se vuelve a filtrar y a lavar con agua y se seca en estufa a 70 °C.

En la etapa final se pesan 0.5 g del sólido anterior (UVM-7 funcionalizado con la propilamina), se le añaden 250 mL de etanol anhidro en el que se han disuelto previamente 1.8 g de manosa y se mantiene la mezcla a reflujo a 70 °C durante 12 horas.

Se deja enfriar, se filtra y se lava con etanol (5 veces, 100 mL), agua (5 veces, 100 mL) y de nuevo con etanol (2 veces, 100 mL). Finalmente se seca en estufa durante 30 minutos a 70°C. El producto obtenido se caracteriza mediante Análisis Termogravimétrico, análisis elemental y difracción de rayos-X.

5

EJEMPLO 11

Eliminación del anión borato mediante la utilización del sólido S4.

En una realización concreta de la invención se pesaron 20 mg del sólido S4 y se suspendieron en 20 mL de una disolución de tetraborato de sodio de concentración conocida. La suspensión se mantuvo en agitación durante 24 horas y posteriormente se separó el sólido por filtración. El contenido en boro de las aguas del filtrado se analizó mediante espectroscopía atómica de emisión I.C.P. (induced coupled plasma, SPECTROFLAME-ICP D SPECTRO Analytical Instruments, $\lambda = 249,773$ nm). Para evitar la posible contaminación por boro entre medidas sucesivas se hizo pasar por el espectrofotómetro agua bidestilada durante un minuto después de cada medida. Los resultados obtenidos para el se han representado en la Figura 8.

15

EJEMPLO 12

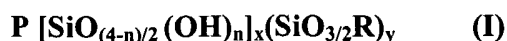
Eliminación del anión borato mediante la utilización del sólido S3.

En una realización concreta de la invención se pesaron 20 mg del sólido S3 y se suspendieron en 20 mL de una disolución de tetraborato de sodio de concentración conocida. La suspensión se mantuvo en agitación durante 24 horas y posteriormente se separó el sólido por filtración. El contenido en boro de las aguas del filtrado se analizó mediante espectroscopía atómica de emisión I.C.P. (induced coupled plasma, SPECTROFLAME-ICP D SPECTRO Analytical Instruments, $\lambda = 249,773$ nm). Para evitar la posible contaminación por boro entre medidas sucesivas se hizo pasar por el espectrofotómetro agua bidestilada durante un minuto después de cada medida. Los resultados obtenidos para el se han representado en la Figura 8.

25

REIVINDICACIONES

1. Un material funcionalizado que comprende una matriz inorgánica porosa, preferiblemente mesoporosa, de sílice funcionalizada con un compuesto orgánico capaz de eliminar el anión borato presente en un medio acuoso, que en su forma anhidra, tiene la fórmula (I)



en donde

P representa $(\text{SiO}_2)_{1-x-y}$ ó $[(\text{SiO}_2)_{1-x-y-z} (\text{A}_o\text{O}_a)_{z/o} (\text{M}_2\text{O})_{z'}]$;

- 10 **x**, **y**, **z** y **z'** representan fracciones molares que definen la composición empírica del material funcionalizado anhidro y pueden tomar los valores reales siguientes:

- $1 > x > 0$
- $1 > y > 0$;
- $0,5 > z > 0$
- 15 - $z' < z/2$;

o y **a** representan números de átomos cuyo valor depende de la fórmula pero que satisfacen la relación: $o \times p = 2 \times a$.

n representa un número entero cuyo valor es $4 > n > 0$;

A representa un metal de valencia “p” seleccionado de entre los grupos:

- 3A, preferentemente B y Al;
- 3B, preferentemente Sc, Y, La y los lantánidos;
- 4A, preferentemente Ge, Sn y Pb;
- 5B, preferentemente P y Bi;
- 4B, preferentemente Ti y Zr;
- 5B, preferentemente V;
- 6B, preferentemente Mo;
- 7B, preferentemente Mn;
- 8B, preferentemente Fe, Co y Ni;
- 1B, preferentemente Cu; y
- 2B, preferentemente Zn;

M representa uno o más elementos monovalentes, preferentemente Na; y

- 20 **R** representa el resto orgánico que incluye el componente activo capaz de eliminar el boro de la disolución, que es preferentemente un sacárido, y la función orgánica que une covalentemente dicho componente activo a la matriz de sílice.

2. Un material funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el componente activo de **R** se selecciona de entre una glucosa, una fructosa, una galactosa o una manosa.
- 5 3. Un material funcionalizado de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por corresponderse con alguno de los materiales identificados como C1, C2, C3, C4, S1, S2, S3 y S4.
- 10 4. Un material funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 caracterizado porque la matriz inorgánica porosa de sílice es de tipo MCM-41, HMS, MSU-n, MSU-V, FSM-16, KSW-2, SBA-n (n= 1, 2, 3, 8, 11-16), UVM-7, UVM-8, M-UVM-7 o M-UVM-8.
- 15 5. Un material funcionalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque puede estar en polvo o en forma de monolito.
- 20 6. Un material poroso que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y está formado por un agregado de partículas microporosas o mesoporosas soldadas, de un tamaño comprendido entre 12 y 70 nm y cuya soldadura genera un segundo sistema de poros de un tamaño comprendido entre 20 y 100 nm, entre mesoporos grandes y macroporos.
7. Un monolito de un material poroso de acuerdo con la reivindicación 6, obtenible mediante moldeo o extrusión.
- 25 8. Procedimiento para la obtención de un material funcionalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende:
- 30 a) una primera funcionalización de una matriz porosa, preferiblemente mesoporosa, con una función orgánica, preferentemente un alcóxilisilano, capaz de anclar un componente adecuado para captar el anión borato en disolución, preferiblemente un sacárido.

b) una segunda funcionalización que comprende anclar dicho componente adecuado para captar el anión borato en disolución a la matriz funcionalizada con dicha función orgánica.

5 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 caracterizado porque la etapa a) se puede realizar en uno o dos pasos.

10 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 caracterizado porque la etapa a) en un paso comprende calentar TEAH_3 a una temperatura entre 50-120°C, preferentemente entre 70 y 80°C y añadir los precursores de silicio correspondientes, tetralcóxidos y trialcoxisilanos de silicio, preferentemente TEOS (tetraetoxisilano) y un trialcoxiaminosilano y calentar la mezcla a una temperatura entre 50-120°C, preferentemente a 110 °C, durante el tiempo necesario para completar la reacción, preferentemente 5 minutos

15

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 caracterizado porque adicionalmente se añade un surfactante a la reacción para obtener el sistema de poros de la matriz, preferentemente CTAB.

20 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 caracterizado porque la etapa a) en dos pasos comprende i) calentar una matriz inorgánica de sílice a una temperatura entre 100° C y 150° C durante un periodo de 12-72 horas y ii) poner en contacto una suspensión de la matriz resultante en un disolvente orgánico anhidro con un alcoxisilano obteniéndose la matriz funcionalizada con el alcoxisilano capaz de anclar un componente adecuado para
25 captar el anión borato en disolución.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 caracterizado porque el paso ii) se lleva a cabo en atmósfera inerte y seca.

30 14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13 caracterizado porque el disolvente orgánico en el que se suspende la matriz funcionalizada resultante del paso i) es tolueno.

15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 caracterizado porque dicho alcóxilisilano es un trialcoxiaminosilano.

5 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 caracterizado porque dicho trialcoxiaminosilano es el 3-aminopropiletóxilisilano.

10 17. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 17 caracterizado porque la etapa b) comprende poner en contacto la matriz funcionalizada obtenida en la etapa a) con el componente adecuado para captar el anión borato en disolución, preferiblemente un sacárido.

18. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 17 caracterizado porque dicho sacárido es glucosa, fructosa, galactosa o manosa.

15

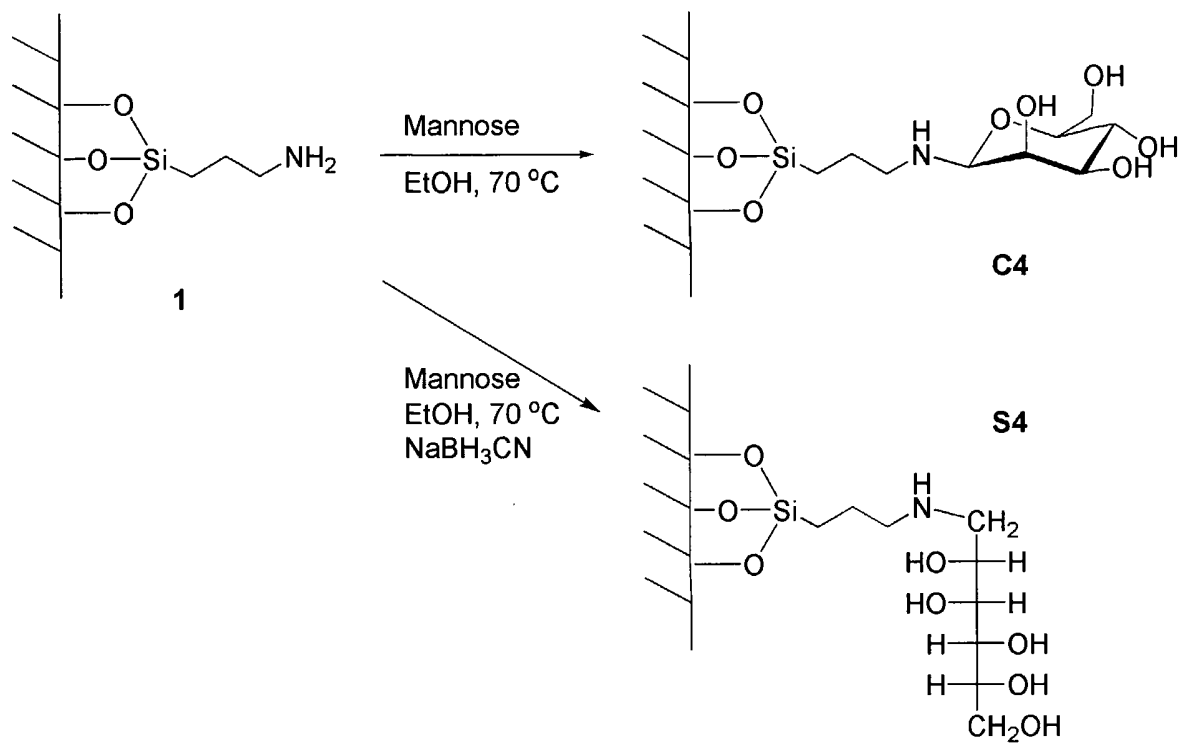
19. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 18 caracterizado porque el exceso de sacárido que no ha sido anclado por el alcóxilisilano se retira por extracción con un disolvente orgánico en el que dicho sacárido es soluble.

20 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 caracterizado porque el exceso de sacárido que no ha sido anclado por el alcóxilisilano se retira por extracción con metanol.

25 20. Método para la eliminación del anión borato en disoluciones acuosas que comprende poner en contacto un material funcionalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, ya sea en polvo o en forma de monolito, con dicha disolución acuosa que contiene el anión borato.

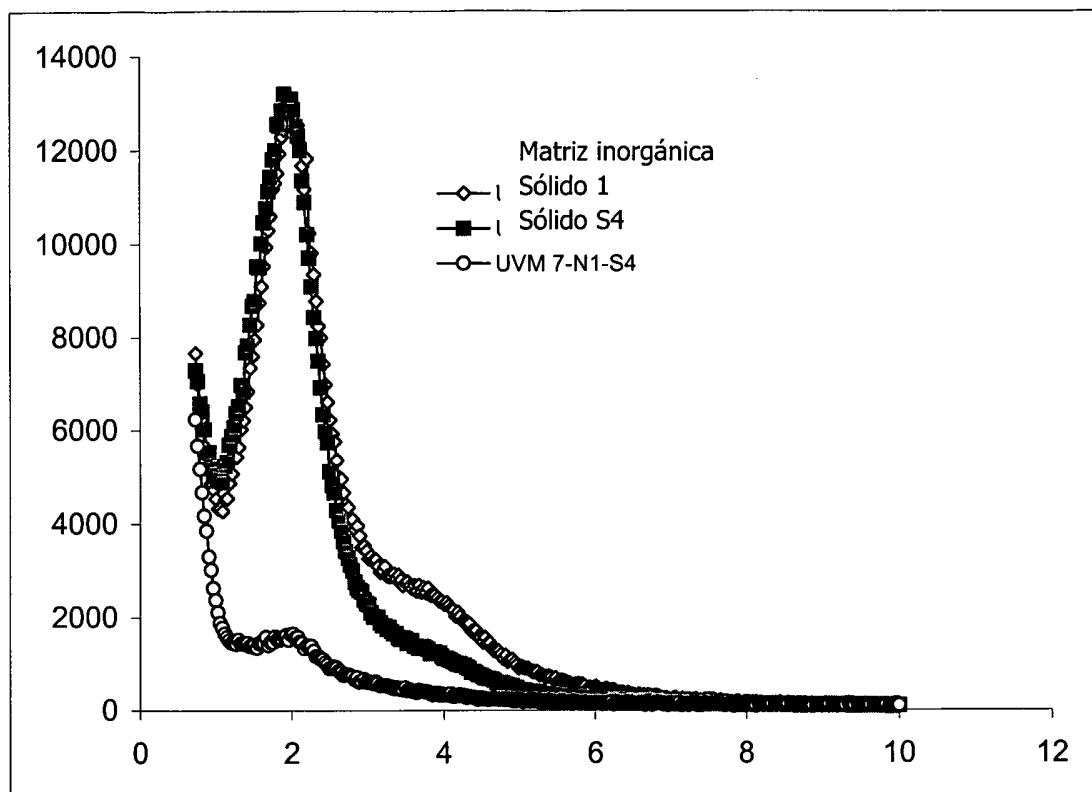
30 21. Uso de un material funcionalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, ya sea en polvo o en forma de monolito para la eliminación del anión borato presente en disoluciones acuosas.

1/8

Figura 1

2/8

Figura 2



3/8

Figura 3

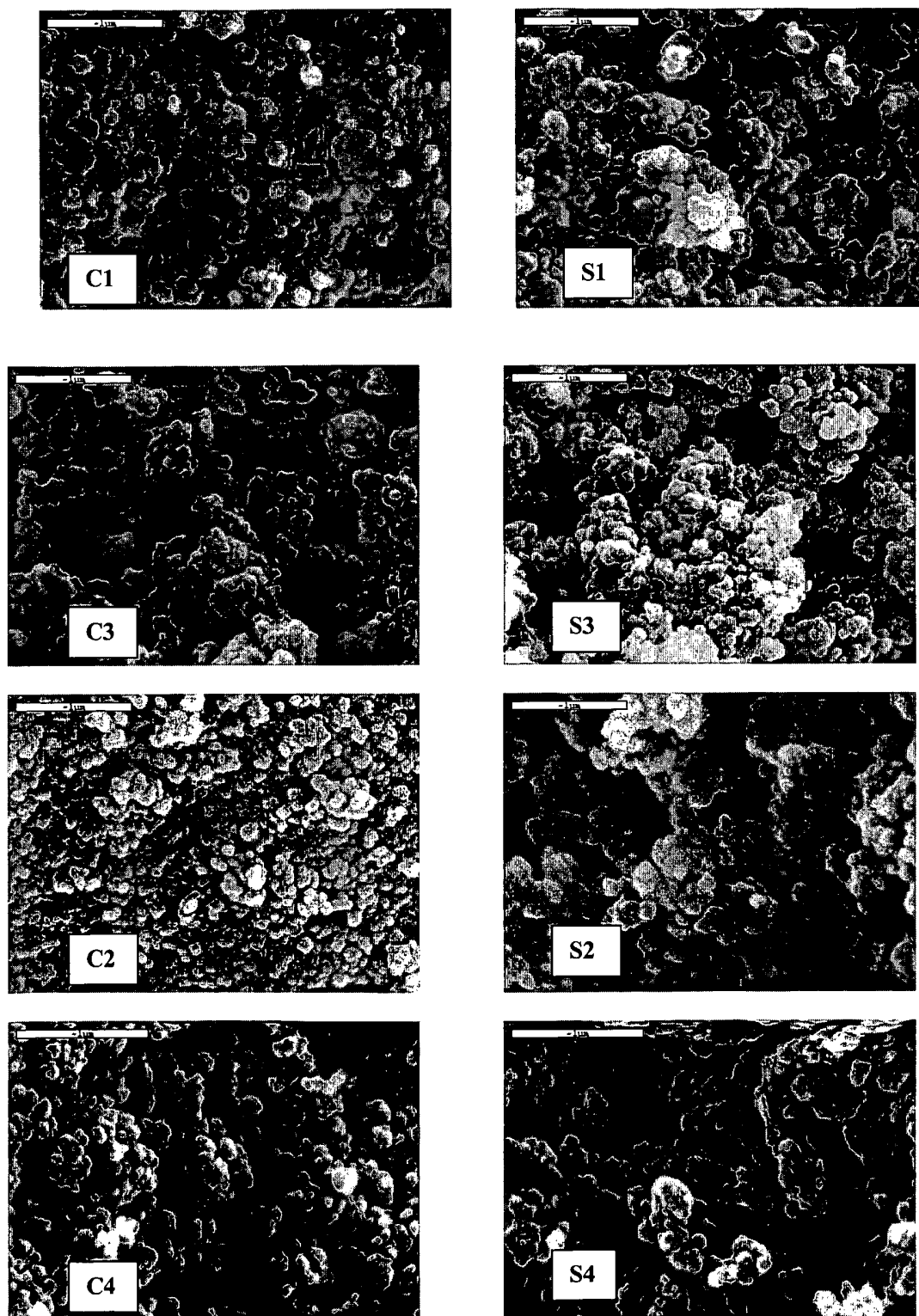


Figura 4

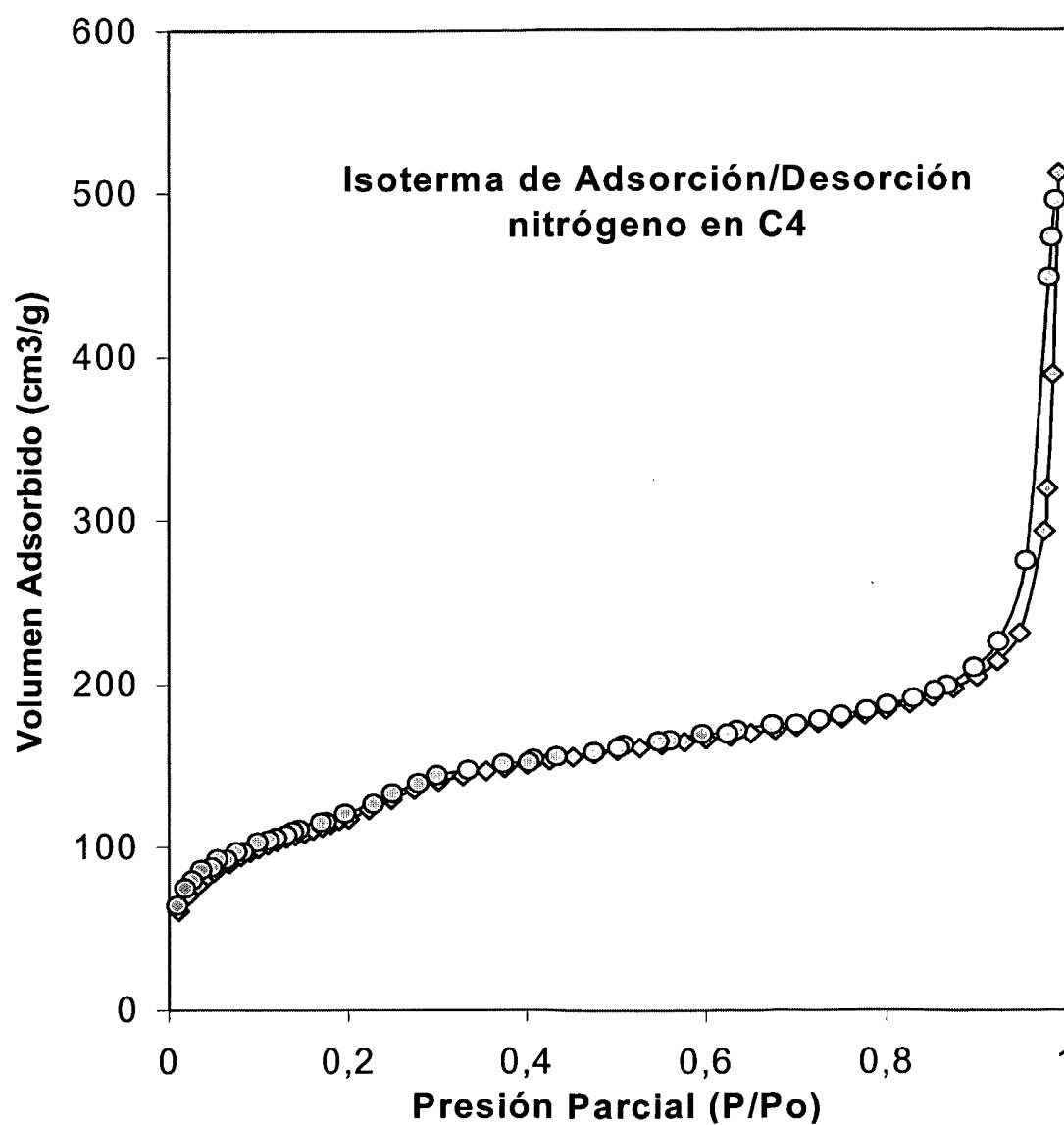
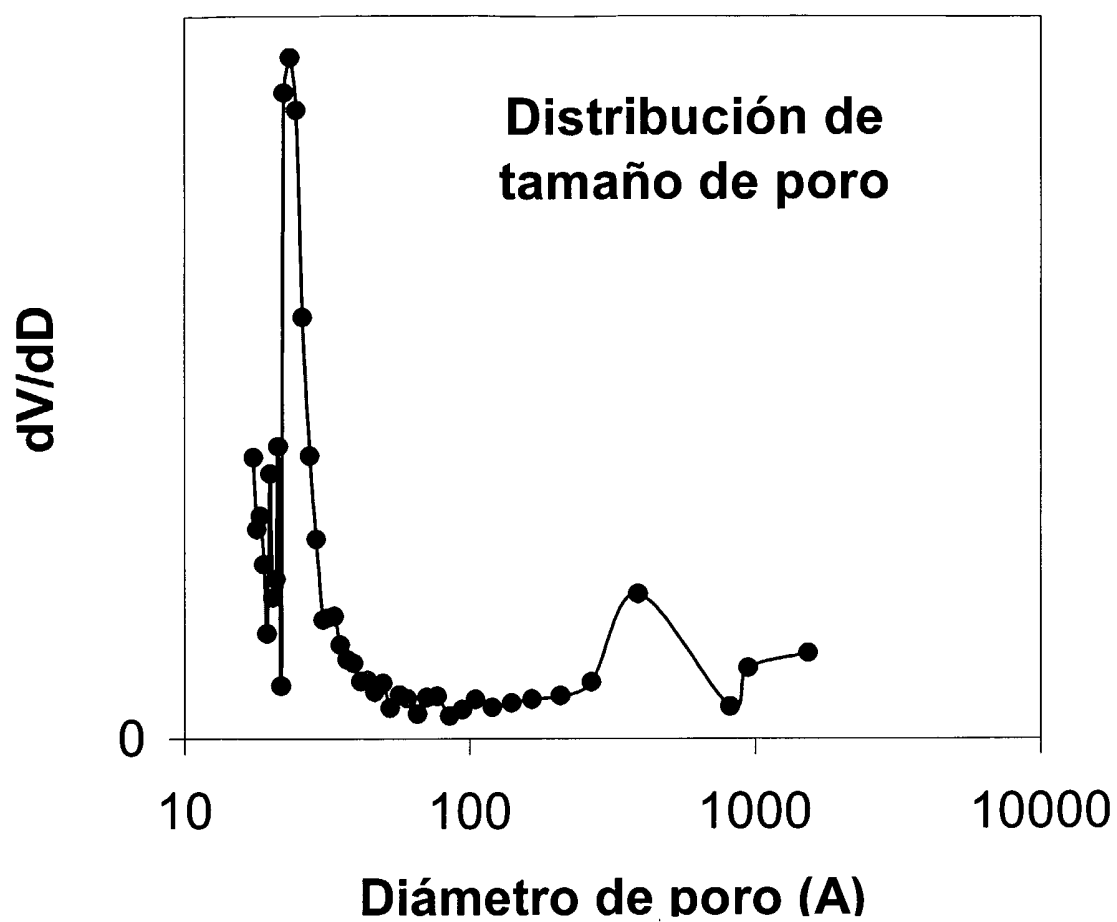


Figura 5



6/8

Figura 6

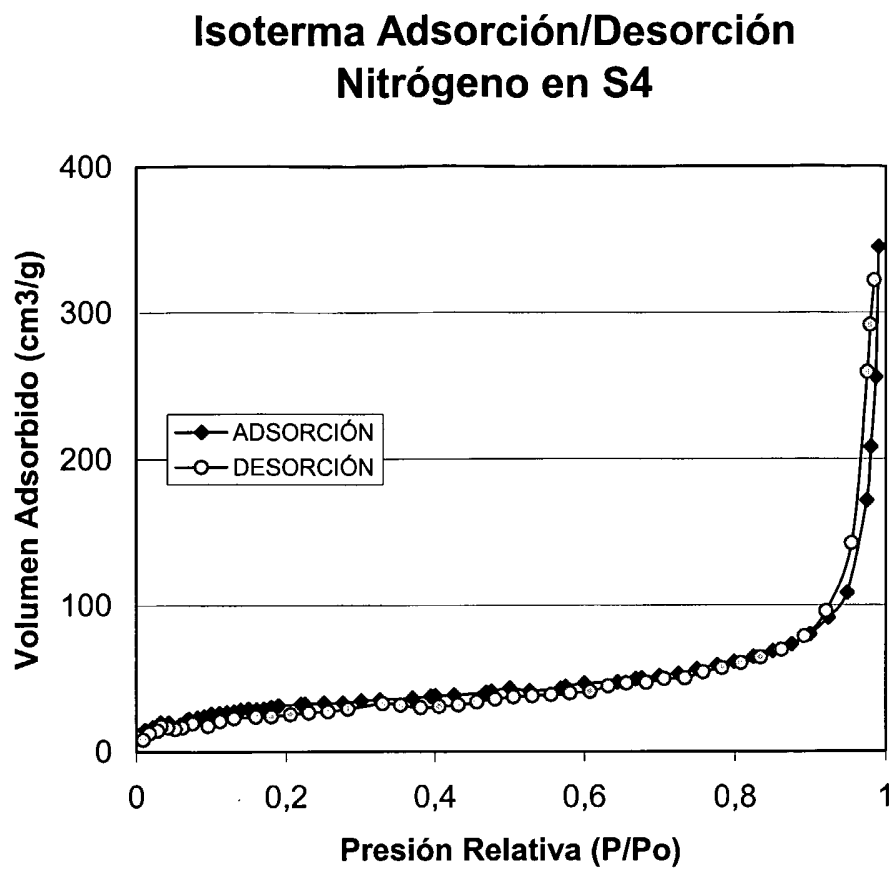
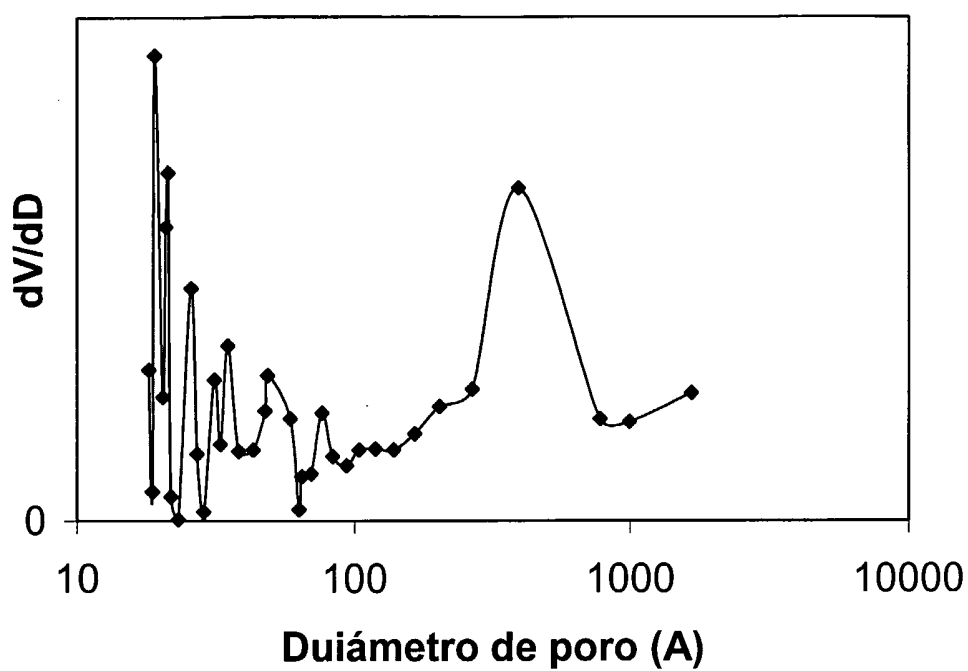


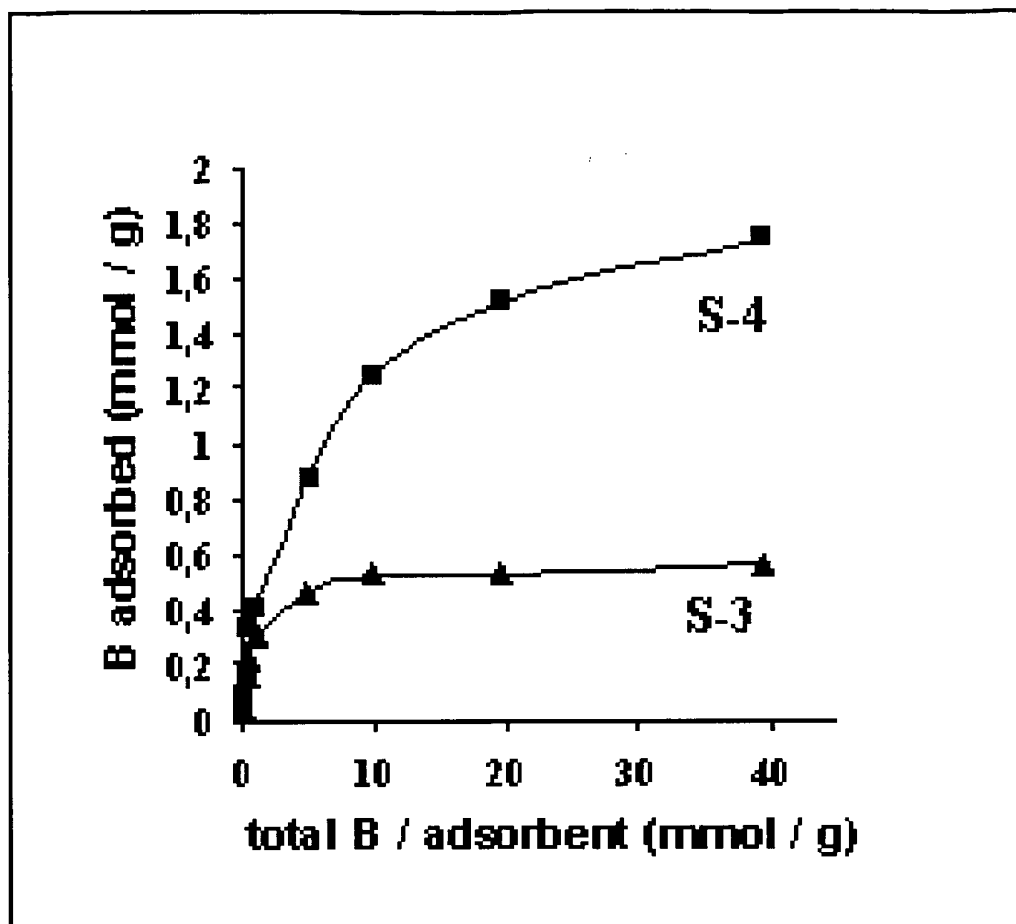
Figura 7

Distribución de Tamaño de Poro en S4



8/8

Figura 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/000306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ C01B39/02, C02F1/28

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)

IPC⁷ C01B, C02F

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)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03065408 A (UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA) 07.08.2003; the whole document.	1-21
A	YOSHIMURA, KAZUHISA et al.; Spectrophotometric determination of boron in natural waters and rocks after specific adsorption on Sephadex; Analytica Chimica Acta, 109 (1997), pages 115-121.	1-21
A	FR 2832998 A (EASTMAN KODAK CO) 06.06.2003; the whole document.	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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 such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2005 (10.10.2005)

Date of mailing of the international search report

17 October 2005 (17.10.2005)

Name and mailing address of the ISA/

SPTO

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2005/000306

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03065408 A2	07.08.2003	EP 1480253 A2	24.11.2004
FR 2832998 A1	06.06.2003	WO 03048858 A1	12.06.2003
		AU 2002352047 A1	17.06.2003
		EP 1454188 A1	08.09.2004
		JP 2005511824 T	28.04.2005

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2005/000306

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C01B39/02, C02F1/28

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

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

CIP⁷ C01B, C02F

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)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 03065408 A (UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA) 07.08.2003; todo el documento.	1-21
A	YOSHIMURA, KAZUHISA et al.; Spectrophotometric determination of boron in natural waters and rocks after specific adsorption on Sephadex; Analytica Chimica Acta, 109 (1997), páginas 115-121.	1-21
A	FR 2832998 A (EASTMAN KODAK CO) 06.06.2003; todo el documento.	1-21

☐ 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.

10.Octubre.2005 (10.10.2005)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

17 Octubre 2005 (17.10.2005)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

N. Vera Gutiérrez

Nº de teléfono + 34 91 3495544

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2005/000306

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 03065408 A2	07.08.2003	EP 1480253 A2	24.11.2004
FR 2832998 A1	06.06.2003	WO 03048858 A1	12.06.2003
		AU 2002352047 A1	17.06.2003
		EP 1454188 A1	08.09.2004
		JP 2005511824 T	28.04.2005