(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 445 493**

(21) Número de solicitud: 201231259

(51) Int. Cl.:

C01B 39/54 (2006.01)
C01B 39/00 (2006.01)
B01J 29/84 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

02.08.2012

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

03.03.2014

(71) Solicitantes:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
Serrano, 117
28006 Madrid ES y
UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA (50.0%)

(72) Inventor/es:

GARCÍA SALAS, Raquel;
PÉREZ PARIENTE, Joaquín;
GÓMEZ-HORTIGÜELA, Luis;
MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, Virginia y
LÓPEZ-ARBELOA, Íñigo

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

(54) Título: **Material híbrido fotoactivo, método de obtención y uso del material**

ES 2 445 493 A1

(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

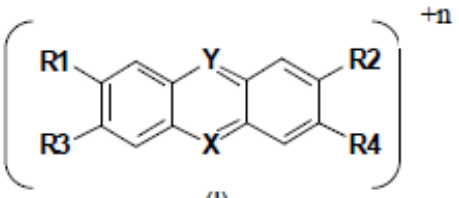
(11) Número de publicación: **2 445 493**

(21) Número de solicitud: 201231259

(57) Resumen:

Material híbrido fotoactivo, método de obtención y uso del material.

La presente invención se refiere a un material híbrido fotoactivo que comprende al menos un colorante con propiedades fluorescentes y estructura de fórmula general (I) que representa una molécula aromática y sus formas resonantes:



(I)

donde X es seleccionado entre CH o N e Y es seleccionado dentro del grupo compuesto por S, O, N, CH y NH; de tal forma que cuando X=CH, Y es seleccionada entre S, O, N, CH o NH, y cuando X=N, entonces Y=O; siendo n=+1 cuando Y=O, NH o S y n=0 cuando Y=N o CH; R1, R2, R3 y R4 pueden ser iguales o distintos entre sí y seleccionados entre: H, CH_3, CH_2CH_3 o N(R11)(R12), donde R11 y R12 son iguales o distintos entre sí y seleccionados dentro del grupo compuesto por: H, CH_3 y CH_2CH_3; dicho colorante estando contenido y encapsulado por un material poroso cristalino de composición magnesioaluminofosfato (MgAPO) que se caracteriza por poseer poros con un primer diámetro comprendido en el intervalo de 4 a 7 Å, incluidos ambos límites, y un segundo diámetro comprendido en el intervalo de 4 a 7.5 Å incluidos ambos límites, que presenta un sistema de canales monodireccional delimitados por anillos de diez a doce átomos de Al y P en coordinación tetraédrica. Asimismo, la invención contempla un método de preparación del material híbrido definido anteriormente, así como las aplicaciones de dicho material híbrido.

ES 2 445 493 A1

DESCRIPCIÓN

MATERIAL HÍBRIDO FOTOACTIVO, MÉTODO DE OBTENCIÓN Y USO DEL MATERIAL

Campo de la invención

La presente invención se engloba en múltiples áreas de aplicación, como puede ser el de Química y Farmacia, el Textil y de confección, el de fabricación e implementación de materiales y equipos eléctricos, electrónicos u ópticos, así como en el de Energía. Debido a su coloración estos materiales pueden ser usados como pigmentos para pinturas, plásticos o cerámicas. Asimismo, gracias a las propiedades fotofísicas y ópticas del material objeto de invención, materiales colorantes con propiedades fluorescentes, ésta tiene aplicación en el desarrollo de dispositivos fotónicos, como láseres en estado sólido, sistema antena para la activación de células solares y dispositivos de óptica no lineal como filtros dicroicos, sistemas dobladores de frecuencia y guías de onda.

Estado de la técnica

Las zeolitas son materiales microporosos que poseen una estructura definida formada por tetraedros de silicio y aluminio que comparten vértices de oxígeno. El arreglo tridimensional de estas unidades da lugar a la formación de estructuras cristalinas muy abiertas y robustas, con canales y cavidades de dimensiones definidas. Tradicionalmente, debido a sus propiedades, estos materiales han encontrado aplicación como tamices moleculares, adsorbentes y catalizadores. Sin embargo, debido a su elevada área superficial y a su estructura porosa cristalina, las zeolitas encuentran cada vez más aplicación como anfitriones de diversas especies funcionales (moléculas, clústeres metálicos, etc).

La sustitución isomórfica de los elementos en posiciones tetraédricas de las zeolitas, silicio y aluminio, por diferentes elementos ha ampliado la familia original de aluminosilicatos y zeolitas puramente silíceas, dando lugar a los aluminofosfatos y metaloaluminofosfatos entre los que destacan los magnesioaluminofosfatos.

Entre las aplicaciones desarrolladas para los materiales de estructura zeolítica, destaca en los últimos años el empleo de este material como anfitrión de sustancias, albergándolas en su interior y actuando así como elemento protector de las mismas.

Por otro lado, el interés en la encapsulación de moléculas fotoactivas, como son los colorantes fluorescentes, en matrices sólidas se debe a la posibilidad de obtener materiales con interesantes propiedades fotofísicas (G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R.A. Schoonheydt, Microporous and Mesoporous Materials 51 (2002) 91). En general, cuando un colorante se encuentra en disolución, existe un valor de concentración por encima del cual las moléculas de colorante comienzan a agregarse de modo que, al aumentar la concentración de colorante, se pueden formar dímeros o agregados superiores. Generalmente, esta agregación tiene como consecuencia el conocido efecto metacrómico en el espectro de absorción, que consiste en la pérdida parcial de la banda principal de absorción y la aparición de nuevas bandas de absorción a mayores energías para agregados tipo H (los monómeros se disponen en planos paralelos con geometría tipo sándwich) y a menores energías para agregados de tipo J (monómeros coplanares en geometría cabeza-cola). Además, la formación de agregados produce variaciones en las propiedades luminiscentes del colorante respecto a su forma monomérica. En general, la eficiencia fluorescente del colorante se ve reducida ya que los agregados son eficientes desactivadores de la emisión del monómero, siendo el de tipo H no fluorescente, mientras que el de tipo J puede presentar nuevas bandas de emisión situadas a mayores longitudes de onda respecto a la emisión del monómero.

Por ello, la incorporación de colorantes en materiales microporosos puede dar lugar a materiales con propiedades fluorescentes mejoradas y/o nuevas gracias al espacio confinado y restringido que ofrece la matriz. No obstante, en otros muchos casos, el proceso de adsorción de colorantes en sistemas sólidos ha causado un empeoramiento de sus propiedades fotofísicas, debido al aumento local de la concentración de colorante en una superficie, incentivando la formación de agregados (de tipo H), eficientes desactivadores de la fluorescencia del monómero.

Las propiedades fotofísicas del material híbrido finalmente obtenido para un colorante determinado dependen de factores como el número de átomos T que forman el canal, es decir, de las dimensiones y forma del mismo, del número de moléculas introducidas en los canales y/o del grado o tipo de agregación que presenten las moléculas de colorante encapsuladas. Resulta por ello muy interesante estudiar estos parámetros con el fin de establecer cómo varían las propiedades fotofísicas de los materiales obtenidos.

Las moléculas de colorante pueden incorporarse dentro de los materiales zeolíticos por métodos post-síntesis, tales como la adsorción del colorante en la superficie interna de los poros del material calcinado (por intercambio iónico en el caso de moléculas con carga o por adsorción en fase gas previa sublimación del colorante para moléculas neutras), o bien por el método de inclusión durante la cristalización del material. En este último

método, se adiciona el colorante durante el procedimiento de síntesis del material microporoso. Además se suele adicionar otra molécula orgánica que actúa como agente director de estructura en la cristalización de un material particular.

En el caso de los métodos post-síntesis, es necesario que la molécula de colorante sea capaz de penetrar y difundir por los canales de la zeolita para asegurar un cierto llenado de los poros de los cristales del material, proceso limitado por el tamaño molecular y la longitud de los canales de la estructura. Esto supone un inconveniente relevante a la hora de desarrollar nuevos materiales híbridos del tipo indicado. Además este tipo de procedimiento requiere de un tratamiento previo a la adsorción del colorante de vaciado de los poros mediante calcinación del material, como se ha comentado anteriormente. Por el contrario, cuando el colorante se incorpora directamente en la síntesis del material microporoso, no existe, en principio, esta limitación de tamaño por ambas partes, tanto del colorante como de la matriz, puesto que la estructura se formará alrededor de la molécula de colorante y crecerá incorporándolo en la estructura, es decir en el sistema de canales, durante el propio proceso de cristalización. Sin embargo, hay que tener en cuenta otros factores como, por ejemplo, la estabilidad del colorante en las condiciones de síntesis del material o su solubilidad en el medio de síntesis. Por otro lado, estas preparaciones se realizan en presencia de una molécula orgánica que es la que actúa como agente director de estructura. Esta molécula puede ejercer una cierta influencia sobre la cantidad de colorante incorporado en el material, en caso de que haya competencia por la incorporación, así como en la agregación del mismo. Estos factores influyen en la manera en la que el colorante queda incorporado dentro del material y por tanto, en las propiedades finales del material obtenido, por lo que no es evidente predecir las propiedades fotofísicas de los materiales obtenidos por este procedimiento de incorporación del colorante.

La incorporación de colorantes en materiales microporosos se ha descrito en detalle para diferentes colorantes y estructuras zeolíticas. La patente US 4,018,870 (T.V. Whittam, US4018870, 27 de enero de 1975) describe la adición de diversos colorantes con al menos un átomo de nitrógeno en el gel de síntesis de zeolitas aluminosilíceas, como método para inhibir la formación de productos indeseados. Algunos de los colorantes empleados son el azul de metileno, el violeta de cristal o el violeta de metilo y las zeolitas obtenidas son de tipo faujasita (zeolita X e Y) así como zeolita L y dos nuevas zeolitas AG5 y AG6.

En la patente US 5,360,474 (G. Lauth, U. Mueller, W. Hoelderich, S. Brode, G. Wagenblast, 16 Septiembre, 1992) se describe en detalle el método (post-síntesis) de incorporación del colorante 1,4-hidroxiantraquinona (quinizarina), de un color rojo brillante, en los aluminofosfatos (AlPO) y/o silicoaluminofosfato (SAPO) con estructura AEL y VFI. Según el método descrito, el colorante se mezcla con el AlPO o SAPO calcinado y es calentado a vacío a una presión de 1 mbar. Un método similar se emplea en la patente US 5,968,242 (W. Hölderich, N. Röhrlich, L. Chassot, 19 diciembre 1997) para incorporar los pigmentos quinizarina e índigo en las zeolitas HY, NaY y H-mordenita. El método de encapsulación descrito en esta patente produce una menor lixiviación del colorante incorporado. La patente US 5,573,585 (G. Lauth, W. Hoelderich, U. Mueller, G. Wagenblast, B. Albert, G. Lamm, H. Reichelt, C. Grund, S. Gruettner-Merten,12 noviembre 1996) proporciona métodos para la incorporación de colorantes azoicos en tamices moleculares de tipo silicato y aluminofosfato, tanto por incorporación a partir de la fase gaseosa como por la síntesis del colorante azoico directamente en los poros del material microporoso (ship-in-the-bottle). Las solicitudes de patente WO 0236490 A1 y GB 2461686 A (L. de Cola, M. Busby, G. Calzaferri, C. Blum, V. Subramaniam, 03.07.2008) describen la encapsulación de diversos colorantes en cristales de zeolita L calcinada mediante intercambio iónico en disolución. En general, de estos estudios se puede concluir que los métodos de encapsulación post-síntesis producen una incorporación del colorante no homogénea, quedándose éste incorporado preferentemente en los extremos de los cristales, limitándose así dichos métodos a colorantes de tamaños moleculares relativamente más pequeños que los poros del material soporte cuyos cristales deben además ser cortos (< 5 μm).

Por otra parte, la incorporación de colorante directamente durante la cristalización del material ha sido descrita en varios artículos en la literatura. La mayor parte de estos trabajos describen la incorporación de diferentes cromóforos en la estructura AlPO-5 (G.Ihlein, F. Schüth, O. Krauβ, U. Vietze, F. Laeri, Adv. Mater.1998, 10, 1117-1119; M. Ganschow, G. Schulz-Ekloff, M. Wark,. M. Wendschuh-Josties, D. Wöhrle, J. Mater. Chem. 2001). En esta estructura, mediante la estrategia de inclusión por cristalización, se han incorporado diferentes colorantes como rodaminas, oxacinas, coumarinas o ftalocianinas, siguiendo el procedimiento desarrollado por Schulz-Ekloff (D. Wöhrle, A. K. Sobbi, O. Franke, G. Schulz-Ekloff, Zeolites, 15, 540-550, 1995). Más aún, la encapsulación en un mismo cristal de tres cromóforos con distinto intervalo de absorción y emisión de luz ha demostrado la posibilidad de transferir energía desde el colorante que absorbe a longitudes de onda más cortas (mayor energía) hacia el colorante que absorbe a mayor longitud de onda (menor energía) a través de un colorante que absorba a longitudes de onda intermedias (M. Ganschow, C. Hellriegel, E. Kneuper, M. Wark, C. Thiel, G. Schulz-Ekloff, C. Bräuchle, D. Wöhrle, Adv. Funct. Mater. 2004, 14, 269). Se ha demostrado que algunos de los colorantes encapsulados en AlPO-5 presentan actividad láser (Ö. Weiβ, J. Loerke, U. Wüstefeld, F. Marlow, F. Schüth, J. Solid State Chemistry, 167 (2002) 302; D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, C. Bräuchle, F. Laeri, Macromol. Symp. 2008, 270, 123). No obstante, existen escasos ejemplos de encapsulación de colorantes en otro tipo de materiales aluminofosfato distintos del AlPO-5, aunque cabe destacar el empleo de azul de metileno en la síntesis de AlPO-11 (R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, J. Rathouský, J. Stárek, A. Zukal, Zeolites 14 (1994) 126]. Sin embargo, la información aportada respecto a la incorporación del colorante en este material y/o acerca de las

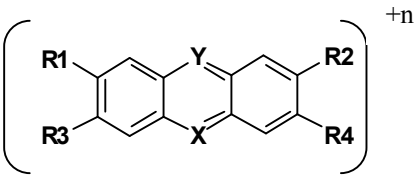
propiedades fotofísicas del propio material resultante con el colorante encapsulado no es suficiente para poder conocer o predecir en cierta medida la relevancia de este material en la preparación de materiales hibridos con interesantes propiedades ópticas.

Por las razones expuestas, existe un gran interés en la encapsulación de colorantes fluorescentes en sistemas zeolíticos que posean un sistema de canales, en el que las moléculas de colorante se puedan alinear a lo largo de una única dirección y por tanto dar lugar a este tipo de fenómenos no lineales. Éste es el principal objeto de la presente invención, donde se describe la elaboración y propiedades fotofísicas de los materiales híbridos resultantes de la encapsulación de un colorante fluorescente con una estructura de fórmula (I) como la que se presenta a continuación, como puede ser por ejemplo Pironina Y ó Acridina, durante la síntesis de magnesioaluminofosfatos con diferentes tipos de canales. De esta forma, la presente invención propone la incorporación de colorantes en el espacio restringido de estructuras porosas cristalinas con nanocanales unidireccionales, pretendiendo así, por un lado, en el caso más favorable, eliminar completamente el proceso de agregación molecular, disminuirlo o en su defecto incentivar la agregación J frente a la H, ya que aquellos (los agregados tipo J) pueden presentar bandas de emisión al rojo. Además, al encontrarse el colorante en un entorno más rígido, se produce un aumento de su tiempo de vida medio de fluorescencia, generalmente gracias a la disminución de los procesos no-radiantes causada por la restricción de su movilidad, lo que también conlleva una mejora en las propiedades fluorescentes del colorante encapsulado respecto a disolución. Por otro lado, el encapsulamiento del colorante en materiales que gracias a su rigidez obligan al colorante a disponerse con una orientación preferencial, en particular a lo largo de la dirección de los canales, dando lugar a una distribución anisotrópica que es susceptible de producir fenómenos de óptica no lineal debido al ordenamiento del colorante a lo largo de esa dirección.

Además, de manera inesperada, se ha podido comprobar que dependiendo del tamaño de poro de cada estructura zeolítica empleada, el colorante con estructura de fórmula (I) ofrece propiedades fotofísicas muy diferentes e interesantes, como se comenta a continuación.

Descripción general de la invención

La presente invención se refiere, en un primer objeto, a un material híbrido (compuesto) fotoactivo que comprende un colorante o mezclas de varios colorantes con propiedades fluorescentes seleccionados dentro del grupo que posee estructura de fórmula general (I), que representa una molécula aromática y sus formas resonantes:



Fórmula (I)

donde X es seleccionado entre CH ó N e Y es seleccionado dentro del grupo compuesto por S, O, N, CH y NH; de tal forma que cuando X=CH, Y es seleccionada entre S, O, N, CH ó NH, y cuando X=N, entonces Y=O; siendo n=+1 cuando Y= O, NH ó S y n=0 cuando Y=N ó CH; R1, R2, R3 y R4 pueden ser iguales o distintos entre sí y seleccionados dentro del grupo compuesto por: H, CH_3, CH_2CH_3 y N(R11)(R12), donde R11 y R12 pueden ser iguales o distintos y seleccionados dentro del grupo compuesto por: H, CH_3 y CH_2CH_3; estando dicho colorante contenido y encapsulado (es decir, recubierto y protegido) por un material poroso cristalino de composición magnesioaluminofosfato (MgAPO) con estructura y tamaño de poro determinada que hace las veces de matriz (inorgánica). Dicha matriz porosa cristalina de composición magnesioaluminofosfato que protege y alberga el colorante presenta al menos un sistema de canales monodireccional delimitados por anillos de diez a doce átomos de Al y P en coordinación tetraédrica, y poros con un primer diámetro comprendido en el intervalo de 4 a 7 Å, incluidos ambos límites, y un segundo diámetro de poro comprendido en el intervalo de 4 a 7.5 Å, incluidos ambos límites.

El colorante se encuentra contenido en el interior del sistema de canales del material poroso cristalino de composición magnesioaluminofosfato (MgAPO), es decir dentro de su estructura cristalina. Como resultado de esta combinación, se ha comprobado que el colorante presenta propiedades espectroscópicas modificadas respecto a disolución (ej. tiempo de vida, espectros de excitación y emisión fluorescente), gracias a la encapsulación en las matrices de magnesioaluminofosfatos porosos.

Los cristales obtenidos de estos materiales presentan diferentes tonalidades útiles para tintes y pigmentos que poseen la ventaja de ofrecer mayores estabilidades térmicas y químicas al estar el colorante protegido por la matriz inorgánica. Además la gran ventaja de estos materiales es que presentan una respuesta anisótropa a la luz linealmente polarizada ya que se induce una orientación microscópica donde se alinean las moléculas huésped en una dirección preferencial a lo largo de los canales de forma que se genera un material con una

ordenación no centrosimétrica que origina una hiperpolarizabilidad alta, debido al ordenamiento molecular. Así, se obtiene un material anisótropo con razones dicróicas altas (mayores o cercanas a 10) susceptible de producir señales de óptica no-lineal (NLO, *Non-Linear Optics*) con importantísimas aplicaciones. Estas propiedades no lineales permiten el uso de estos sólidos como dobladores de frecuencias (SHG, *Second Harmonic Generation*) donde la respuesta anisótropa del material puede generar radiaciones con una longitud de onda mitad a la inicial (por ejemplo, posibilidad de convertir radiación infrarroja en visible y ésta en ultravioleta).

Un segundo objeto de la presente invención lo constituye **un método de preparación del material híbrido** definido anteriormente que comprende las etapas de:

- mezclar mediante agitación al menos los siguientes reactivos: al menos una fuente de aluminio, al menos una fuente de magnesio, al menos una fuente de fósforo, al menos un colorante fluorescente con estructura general (I) y agua, hasta formar un gel acuoso de composición:

  x MgO: 1 P2O5: (1-x/2) Al2O3: y R: z Col: w H_2O,

  donde x tiene un valor comprendido entre 0.05-0.2 incluidos ambos límites; y tiene un valor entre 0.75-1.5 incluidos ambos límites, z tiene un valor entre 0.001-0.1 incluidos ambos límites, w tiene un valor entre 20-1000 incluidos ambos límites, siendo las variables x, y, z y w seleccionadas independientemente unas de otras; donde R representa un agente director de estructura que es un compuesto orgánico; y donde Col representa un colorante fluorescente o mezclas de colorantes fluorescentes elegidos del grupo de fórmula general (I);
- calentar el gel acuoso, hasta obtener un producto sólido;
- filtrar y lavar el producto sólido.

R representa un compuesto orgánico empleado en la síntesis del material microporoso que actúa como agente director de estructura, ya que su presencia favorece la formación de una determinada estructura cristalina.

Se ha comprobado que este procedimiento permite la incorporación directa del colorante dentro de los cristales del material durante su cristalización, con lo que se evita la necesidad de aplicar un tratamiento posterior de calcinación, para vaciar el sistema de poros y el llenado de los mismos con moléculas de colorante mediante el procedimiento de intercambio iónico o adsorción desde la fase gas previa sublimación del colorante. Una ventaja del presente procedimiento es que la incorporación del colorante en síntesis evita los problemas de difusión que se suelen producir durante el llenado de los poros donde las moléculas se incorporan mayoritariamente en la entrada de los poros del cristal, limitándose así dichos métodos a cristales de tamaño menor a 2 micras. Así, el método que aquí se propone permite incorporar moléculas en cristales largos de hasta 200 micras. Otra gran ventaja que ofrece esta técnica es la encapsulación de moléculas en espacios altamente restringidos, ya que el cristal se formará alrededor de las moléculas huésped y permite la oclusión de moléculas con un tamaño muy ajustado al del canal del soporte. Como consecuencia del alto confinamiento de las moléculas de colorante obtenido por dicho método, se obtienen materiales híbridos altamente ordenados (alineación de las moléculas huésped a lo largo de los canales) con propiedades fluorescentes mejoradas debido por una parte a la disminución de sus movimientos vibracionales, restricción de giro (respecto al eje principal c) de la molécula en el canal y limitación en la formación de agregados moleculares tipo H-sándwich que son eficientes desactivadores de la fluorescencia de las unidades monoméricas. Estas propiedades dotan al material resultante de altas prestaciones para su aplicación como láseres en estado sólido y dispositivos de óptica no-lineal (NLO, *Non-Linear Optics*).

De hecho, este método es idóneo para encapsular moléculas de tamaños similares a los colorantes con estructura de fórmula general (I), como puede ser en el mejor de los ejemplos el colorante Pironina Y (PY) y/o el colorante Acridina (AC), en un material poroso cristalino unidimensional de composición magnesioaluminofosfato (MgAPO) con estructura y tamaño de poro según se ha definido anteriormente: caracterizado por poseer poros con un primer diámetro comprendido en el intervalo de 4 a 7 Å, incluidos ambos límites, y un segundo diámetro de poro comprendido en el intervalo de 4 a 7.5 Å incluidos ambos límites, que presenta al menos un sistema de canales monodireccionales delimitados por anillos de diez a doce átomos de Al y P en coordinación tetraédrica.

En el caso de los tamaños de poro más pequeños dentro del intervalo señalado, como por ejemplo poro igual o cercano a 4 x 6.5 Å, debido a que el tamaño del canal de la matriz anfitriona es muy similar al tamaño molecular de la molécula huésped, otros métodos del tipo intercambio catiónico o adsorción por sublimación del colorante no serían posibles para obtener un material con las propiedades pretendidas debido a que el proceso de difusión está totalmente impedido.

Un tercer objeto de la presente invención es **un gel acuoso de composición**:

$$x\ MgO:\ 1\ P_2O_5:\ (1-x/_2)\ Al_2O_3:\ y\ R:\ z\ Col:\ w\ H_2O,$$

donde x tiene un valor comprendido entre 0.05-0.2 incluidos ambos límites; y tiene un valor entre 0.75-1.5 incluidos ambos límites, z tiene un valor entre 0.001-0.1 incluidos ambos límites y w tiene un valor entre 20-1000 incluidos ambos límites, siendo las variables x, y, z y w seleccionadas independientemente unas de otras; donde R representa un agente director de estructura que es un compuesto orgánico; y donde Col representa un

colorante o mezcla de colorantes elegidos dentro del grupo con fórmula general (I).

En general, los materiales híbridos definidos que contienen el colorante indicado encapsulado en una matriz como la descrita tienen potencial aplicación en varios campos industriales, por ejemplo, como pigmentos para pinturas, plásticos o cerámicas. Además, gracias a las nuevas propiedades fotofísicas y ópticas de los materiales preparados, derivadas del encapsulamiento del colorante fluorescente en las diversas estructuras MgAPO, pueden ser utilizados para el desarrollo de diversos dispositivos fotónicos, como por ejemplo láseres en estado sólido, sistemas antena para la activación de células solares y dispositivos de óptica no lineal como filtros dicroicos, sistemas dobladores de frecuencia y guías de onda.

De esta forma, un cuarto y último objeto de la presente invención estaría constituido por el uso del material híbrido aquí descrito como pigmento, por ejemplo, aunque no de manera limitante, en pinturas, cerámicas y pásticos, así como el uso como medio activo en dispositivos fotónicos y de óptica no lineal, como por ejemplo un microláser, sistema doblador de frecuencia, guía de onda, generador de segundo armónico, etc.

Descripción detallada de la invención

Preferentemente, el material poroso cristalino unidimensional de composición magnesioaluminofosfato (MgAPO) es seleccionado entre magnesioaluminofosfatos cristalinos de poro medio y grande: MgAPO-11 (estructura tipo AEL) y MgAPO-36 (estructura tipo ATS), respectivamente.

El magnesioaluminofosfato cristalino MgAPO-36 posee una estructura caracterizada por la presencia de canales monodireccionales paralelos al eje cristalográfico delimitados por anillos de doce átomos T (átomos de Al y P en coordinación tetraédrica) de diámetro de poro de 6.5 (primer diámetro) x 7.5 Å (segundo diámetro). Análogamente, el material MgAPO-11 es un magnesioaluminofosfato microporoso cristalino que posee un sistema de canales monodireccionales delimitados por anillos de diez átomos T y con unas dimensiones de diámetro de poro de 4 x 6.5 Å.

Preferentemente, los poros del material poroso cristalino son elípticos.

Se ha observado que dependiendo de la estructura del magnesioaluminofosfato empleado como matriz de acuerdo con la descripción anterior, el colorante se incorpora de distinta manera en la misma; por ejemplo en matrices con un tamaño de diámetro de poro dentro del intervalo descrito de 4 x 6.5 Å o cercano, es decir del tipo MgAPO-11, se ha observado que dicho tamaño de poro es tan ajustado a las dimensiones del colorante que éste se distribuye únicamente en estado monomérico y totalmente alineado respecto a la dirección de los canales, dando lugar así a materiales híbridos anisótropos con altas eficiencias fluorescentes. Por su parte, en el caso de matrices con mayor tamaño de diámetro de poro dentro del intervalo definido, se ha visto que como consecuencia de sus poros ligeramente mayores (de diámetros 6.5 x 7.5 Å o cercanos, del tipo del material MgAPO-36), las moléculas de colorante con estructura de fórmula general (I), se disponen formando asociaciones de geometría tipo J (monómeros coplanares en geometría cabeza-cola) dando lugar a nuevas bandas de emisión al rojo que, junto con la emisión de los monómeros también ocluidos, ofrecen materiales multicolores que permiten recoger y transmitir luz en una amplia región del espectro del Visible (500-750 nm).

Por tanto, cuando el material poroso que se emplea de matriz es el MgAPO-11, el colorante se distribuye en estado monomérico y alineado con respecto a la dirección de los canales de la matriz. Cuando el material es MgAPO-36, el colorante se dispone formando asociaciones geométricas tipo J de monómeros coplanares en geometría cabeza-cola.

En todos los materiales descritos, independientemente del tamaño de poro de la matriz, el colorante presenta una ordenación preferencial en la dirección de los canales y es susceptible de mostrar propiedades de óptica no lineal, con potenciales aplicaciones por ejemplo como dispositivos de generador de segundo armónico. Sin embargo, se han observado propiedades particulares para cada tipo de material híbrido, dependiendo del tamaño de poro de la matriz que engloba al colorante. Así, en el campo de la fotónica el hecho de que el colorante se incorpore únicamente en unidades monoméricas como ocurre con la matriz MgAPO-11 y en las estructuras con tamaño de poro más pequeño dentro del intervalo definido, confiere al material resultante de altas eficiencias fluorescentes importante para aplicaciones en óptica como son los microláseres. Por otro lado, el hecho de que forme agregados tipo J con emisiones en regiones del espectro Visible diferentes al monómero, y por tanto dando lugar a un material multicolor, presenta propiedades interesantes a la hora de diseñar sistemas antena para la activación de células solares. Esto ocurre en los materiales con un intervalo de poro más grande dentro del intervalo propuesto, como en los MgAPO-36.

En definitiva, se ha comprobado que de manera inesperada, en el caso de tamaños de poro más pequeños dentro del intervalo descrito para la matriz, es decir, del tipo descrito para el MgAPO-11, debido a su ajustado tamaño de poro con respecto a las dimensiones del colorante, las moléculas de dicho colorante se disponen exclusivamente ocluidas en estado monomérico y totalmente alineadas respecto al eje principal del canal, presentando rendimientos cuánticos (ver Tabla 2) altos y radios dicróicos muy elevados en la región verde del

espectro electromagnético del Visible, puede decirse que las más altas registradas para materiales unidireccionales dopados con huéspedes fluorescentes. De hecho, hasta la fecha los radios dicroicos más elevados propuestos en cristales de la proteína GPF (*Green Fluorescence Protein*) donde el cromóforo está alineado a lo largo del eje principal de las agujas, poseen un valor de entorno a 10 (Lakowicz, J.R. Principles in Fluorescence Spectroscopy, Kluwer Academic, Plenium Press: New York, 2006, 3rd Edition). En cambio, en los poros relativamente mayores del intervalo definido para la matriz, es decir, del tipo descrito para el MgAPO-36 se pueden ocluir concentraciones más altas de colorante donde se producen asociaciones con geometría tipo J, lo que implica la aparición de nuevas bandas desplazadas al rojo que junto con las del monómero permiten cubrir una zona ancha del espectro del visible (500-750 nm) con un único colorante. Estos resultados son inesperados en la medida en que este tipo de moléculas con tres anillos aromáticos tiende a producir una alta agregación, tanto tipo sandwich (dímeros H) como tipo J (dímeros cabeza-cola), de tal forma que no es fácil predecir que el colorante no va a formar este tipo de agregados dentro del material.

Es preferible, aunque no exclusivo y limitante, que el colorante o colorantes sean seleccionados del grupo compuesto por pironinas, como la Pironina Y; oxazinas como pueden ser la Oxazina 1 y la Oxazina 4; y las acridinas, como por ejemplo el naranja de acridina, el amarillo de acridina o la proflavina, etc. Más preferentemente todavía, el colorante utilizado es seleccionado entre Pironina Y y/o Acridina. La Pironina Y es un colorante fluorescente con una estructura derivada del anillo xanteno que presenta la fórmula general (I), donde X es CH; Y es O; R3 es igual a R4 y ambos son H; R1 es igual a R2 y ambos son N(R11)(R12), siendo R11 y R12 CH_3, de dimensiones moleculares 13.7Å x 6.2Å x 3.2 Å (primer eje o eje principal, segundo eje o eje menor, y espesor, respectivamente), que posee un color rojo brillante; este colorante se emplea en una técnica histoquímica de tinción, el procedimiento estandarizado Verde de Metilo-Pironina Y, que permite distinguir el ADN del ARN simultáneamente. Por su parte, la acridina presenta la fórmula general (I) donde R1, R2, R3 y R4 son H; X es CH; e Y es N, con dimensiones moleculares aproximadas 9.2 x 5 x 3 Å; este colorante fluorescente posee una coloración amarilla y es utilizado principalmente como indicador ácido-base.

Más preferentemente todavía se emplea la Pironina Y.

En otra realización preferida, del grupo de colorantes de fórmula general (I) se incorpora al material el colorante fluorescente Acridina (siendo en este caso como se ha dicho R1=R2=R3=R4=H; X=CH; Y=N),

De manera preferida, el material incorpora al menos dos colorantes. Más preferentemente, cada colorante emite en una longitud de onda diferente al resto, dando lugar a materiales híbridos multicolores. Más preferentemente todavía, dichos colorantes son Pironina Y y Acridina, tal cual se han descrito. En estos casos, cada colorante presenta propiedades fluorescentes a diferente longitud de onda, de tal modo que cubren en conjunto y de forma combinada un rango amplio del espectro.

En una realización preferida, la matriz es MgAlPO-36 y el colorante es Pironina Y. En este caso concreto, al formarse una agregación J del colorante se consigue un efecto multicolor del material con un único colorante.

En lo que respecta al método de obtención del material híbrido descrito en cualquiera de sus variantes, así como al gel acuoso de síntesis que se divulga, x tiene preferentemente un valor de 0.2; y tiene un valor preferentemente de 0.75, z tiene un valor preferentemente de 0.024, y w tiene un valor preferentemente de 300, siendo las variables x, y, z y w seleccionadas independientemente unas de otras.

Cabe destacar también que el agente director de estructura puede ser una amina primaria, secundaria o terciaria o un catión amonio cuaternario. R se incorpora preferentemente en el magnesioaluminofosfato obtenido en un porcentaje en peso entre 0.1-20%, incluidos ambos límites, siendo más preferentemente aún de 5-15%. En una realización particular de la invención, en el caso de que el material poroso cristalino unidimensional de composición magnesioaluminofosfato (MgAPO) es MgAPO-36, R es preferentemente una amina terciaria como tripropilamina. En otra realización particular de la invención, en el caso de que el material poroso cristalino unidimensional de composición magnesioaluminofosfato (MgAPO) es MgAPO-11, R es preferentemente una amina secundaria como etilbutilamina.

Como fuente de Magnesio se emplea preferentemente un compuesto de magnesio, como puede ser por ejemplo sulfato de magnesio, nitrato de magnesio, o más preferentemente acetato de magnesio, y cualquier combinación de los mismos. Como fuente de aluminio se emplea de manera preferida un compuesto de aluminio como un óxido de aluminio (alúmina), un óxido de aluminio parcialmente hidratado como la pseudobohemita o la bohemita, isopropóxido de aluminio, u otras sales de aluminio, más preferentemente hidróxido de aluminio y cualquier combinación de los mismos. De manera preferida y no limitante, la fuente de fósforo es un compuesto de fósforo preferentemente seleccionado entre ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido fosforoso (H_3PO_3) y cualquier mezcla de ellos.

El calentamiento del gel acuoso de síntesis se realiza preferentemente por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 100-200ºC, incluidos ambos límites, y más preferentemente a 180ºC. El tratamiento térmico se realiza durante un periodo de tiempo comprendido entre 5-72 horas, incluidos ambos límites, siendo más

preferentemente de 12 horas cuando el MgAPO-36 y de 18 horas para el MgAPO-11. El calentamiento del gel o tratamiento térmico puede realizarse mediante técnicas convencionales conocidas, siendo más preferidas la síntesis hidrotermal o el calentamiento por microondas.

La separación de los cristales de magnesioaluminofosfato se lleva a cabo mediante el filtrado del producto sólido obtenido tras el tratamiento térmico, y su posterior lavado, preferentemente con abundante etanol y agua desionizada hasta que las aguas de lavado recogidas sean incoloras, con el fin de eliminar el exceso de colorante que no se ha incorporado en el interior de los cristales.

Estos materiales resultantes son susceptibles de ser utilizados como pigmentos más foto- y termoestables, preferentemente en productos como pinturas, plásticos y cerámicas. El uso del material como pigmento se aplica a cualquier tipo de matriz utilizada, independientemente de su tamaño de poro.

Además, en los materiales descritos, independientemente del tipo de matriz, el colorante o colorantes presentan una ordenación preferencial en la dirección de los canales y es susceptible de mostrar propiedades de óptica no lineal, con potenciales aplicaciones por ejemplo como dispositivos de generador de segundo armónico.

Asimismo, los materiales híbridos objeto de interés son susceptibles de ser utilizados como microláseres, preferentemente como microláseres sintonizables en estado sólido mediante los fenómenos conocidos como emisión laser reforzada por scattering y “random laser” (A. Tulek, R.C. Polson, Z.V. Vardeny, Nature Physics, 6 (2010) 303), como guías de onda o incluso para la activación de células solares mediante sistemas “antenas” al intercalar colorantes encargados de recolectar la radiación visible, transportarla de forma ordenada y transferir posteriormente la energía al semiconductor. Esta aplicación del material en el campo de fotónica se debe al hecho de que el colorante o colorantes se incorporan solamente en unidades monoméricas como ocurre sobre todo en los materiales cuya matriz presenta un tamaño de poro menor dentro del intervalo definido, como por ejemplo el MgAPO-11, confiriendo al material resultante altas eficiencias fluorescentes que es fundamental para aplicaciones en óptica, como son los microláseres.

Por otro lado, el hecho de que el colorante forme agregados tipo J con emisiones en regiones del espectro visible diferentes al monómero, y por tanto dando lugar a un material multicolor, presenta propiedades interesantes a la hora de diseñar sistemas antena para la activación de células solares. Esto ocurre sobre todo en los materiales con un intervalo de poro mayor dentro del intervalo propuesto, como es el caso del MgAPO-36.

Descripción de las figuras

Figura 1. a) Patrón de difracción de RX característico de la estructura MgAPO-36 y b) Patrón de difracción de RX característico de la estructura MgAPO-11.

Figura 2. Imagen de fluorescencia bajo excitación azul (filtro de banda 480/40 nm) y registrando la emisión a partir de 515 nm, y el perfil de intensidad fluorescente a lo largo de una partícula de PY en MgAPO-36.

Figura 3. Imágenes de fluorescencia B recogidas en función de la dirección de polarización indicada por las dobles fechas.

Figura 4. Espectros de excitación y de emisión para las muestras obtenidas según el Ejemplo 1, PY en MgAPO-36 (línea sólida), según el Ejemplo 2, PY en MgAPO-36 (línea discontinua), según el Ejemplo 3, PY en MgAPO-11 (línea de puntos), y PY en disolución acuosa (línea gris).

Figura 5. Imagen de fluorescencia bajo excitación azul (filtro de banda 480/40 nm) y registrando la emisión a partir de 515 nm; figuras insertadas: perfil RGB (rojo, verde, azul) y espectros de fluorescencia registrados a lo largo de la partícula señalada de PY en MgAPO-36.

Figura 6. Intensidad fluorescente recogidas en función de la dirección de polarización indicada por las fechas para una partícula de PY en MgAPO-11.

Ejemplos

A continuación se especifican los detalles de la síntesis de varios materiales objeto de la presente patente, y se analizan las propiedades de los materiales híbridos fotoactivos obtenidos.

Ejemplo 1: Preparación de MgAPO-36 con un contenido de Pironina Y de 0.008 en el gel de síntesis

El gel se prepara mezclando en un bote de polipropileno y en el orden indicado, 1.61g de H_3PO_4 (Aldrich, 85 wt%), 36.40g de H_2O y 0.31g de acetato de magnesio tetrahidratado, $Mg(CH_3CH_2COO)_2{\cdot}4H_2O$ (Aldrich). Se agita la mezcla durante 10 minutos y se añaden a continuación 0.98 g de $Al(OH)3{\cdot}xH_2O$, 0.77g de tripropilamina

(TPAm) y finalmente, 0.0155g de colorante cloruro de Pyronina Y (PY; Aldrich). Se obtiene un gel de composición molar:

$$0.2\ MgO: 1\ P_2O_5: 0.9\ Al_2O_3: 0.75\ TPAm: 0.008\ PY: 300\ H_2O$$

Tras una hora con agitación, el gel resultante (pH=3.44) se introduce en autoclaves de Tefón de 100ml, que son calentados a 180ºC, en régimen estático, durante 24h. El producto resultante se filtra y se lava abundantemente con etanol y agua. Se obtienen unos cristales ligeramente coloreados, de un color rosa pálido (masa de sólido = 0.70g).

El difractograma del sólido obtenido se presenta en la Figura 1a, en la que se puede observar el patrón de difracción característico de MgAPO-36.

Ejemplo 2: Preparación de MgAPO-36 con un contenido de Pironina Y de 0.024 en el gel de síntesis.

En un bote de polipropileno se mezclan 1.61g de H_3PO_4 (Aldrich, 85wt%), 36.28g de H_2O y 0.30g de acetato de magnesio tetrahydratado, $Mg(CH_3CH_2COO)_2$ (Aldrich). Se agita durante 10 minutos y se añaden a continuación 0.98 g de $Al(OH)_3xH_2O$, 0.77g de tripropilamina (TPAm) y finalmente, 0.0507g de colorante cloruro de Pironina Y (PY; Aldrich). Se mantiene el sistema con agitación vigorosa en un bote cerrado durante una hora para homogeneizar el gel de síntesis. El pH final del gel es pH=3.43 y la composición molar final del gel es:

$$0.2\ MgO: 1\ P_2O_5: 0.9\ Al_2O_3: 0.75\ TPAm: 0.024\ PY: 300\ H_2O$$

Se distribuye este gel (aproximadamente 40g) en dos autoclaves y se calienta a 180º C, durante 13 horas, en condiciones estáticas y a la presión autógena del sistema. El contenido del autoclave se filtra y se lava exhaustivamente con etanol y agua para eliminar el colorante sin incorporar. Se obtienen unos cristales rojos de MgAPO-36 (masa de sólido = 0.78g).

El difractograma del sólido obtenido similar al mostrado en la Figura 1a correspondiente al patrón de difracción característico de MgAPO-36.

Ejemplo 3: Preparación de MgAPO-11 con un contenido de Mg de 0.2 y un contenido de Pironina Y de 0.024 en el gel de síntesis.

Se mezclan en un bote de polipropileno 1.60g de H_3PO_4 (Aldrich, 85wt. %), 36.50g de H_2O y 0.30g de acetato de magnesio tetrahidratado, $Mg(CH_3CH_2COO)_2{\cdot}4H_2O$ (Aldrich). Se agita durante 10 minutos y se añaden a continuación 0.98 g de $Al(OH)3{\cdot}xH_2O$, 0.73g de etilbutilamina (EtButAm) y finalmente, 0.0502 g de colorante cloruro de Pironina Y (PY; Aldrich). Se mantiene el sistema con agitación vigorosa en un bote cerrado durante una hora para homogeneizar el gel de síntesis. El pH final del gel es pH=3.64 y la composición molar final del gel es:

$$0.2\ MgO: 1\ P_2O_5: 0.9\ Al_2O_3: 1\ EtButAm: 0.024\ PY: 300\ H_2O$$

El gel obtenido (aproximadamente 40g) se distribuye en dos autoclaves y se calienta a 180º C durante 18 horas a la presión autógena del sistema en estático. El contenido de los autoclaves se filtra y se lava exhaustivamente con agua destilada y etanol para eliminar el colorante que no se ha incorporado en el material. Se obtienen unos cristales rojos de MgAPO-11 (masa de sólido = 0.60g).

El difractograma del sólido obtenido se presenta en la Figura 1b, en la que se puede observar el patrón de difracción característico de MgAPO-11.

Ejemplo 4: Preparación de MgAPO-11 con un contenido de Mg de 0.2 y un contenido de Acridina de 0.024 en el gel de síntesis.

Se mezclan en un bote de polipropileno 1.59g de H_3PO_4 (Aldrich, 85wt. %), 36.57g de H_2O y 0.31g de acetato de magnesio tetrahidratado, $Mg(CH_3CH_2COO)_2{\cdot}4H_2O$ (Aldrich). Se agita durante 10 minutos y se añaden a continuación 0.99 g de $Al(OH)3{\cdot}xH_2O$, 0.71g de etilbutilamina (EtButAm) y finalmente, 0.0300 g de colorante Acridina pura (Scharlau). Se mantiene el sistema con agitación vigorosa en un bote cerrado durante una hora para homogeneizar el gel de síntesis. El pH final del gel es pH=4.30 y la composición molar final del gel es:

$$0.2\ MgO: 1\ P_2O_5: 0.9\ Al_2O_3: 1\ EtButAm: 0.024\ AC: 300\ H_2O$$

El gel obtenido (aproximadamente 40g) se distribuye en dos autoclaves y se calienta a 180º C durante 18 horas a la presión autógena del sistema en estático. El contenido de los autoclaves se filtra y se lava exhaustivamente con agua destilada y etanol para eliminar el colorante que no se ha incorporado en el material. Se obtienen unos cristales de MgAPO-11 de color amarillo intenso (masa de sólido = 0.70g).

El difractograma del sólido obtenido presenta un patrón de difracción característico de MgAPO-11, análogo al mostrado en la figura 1b.

Ejemplo 5: Preparación de MgAPO-11 con un contenido de Mg de 0.2, con un contenido de Acridina de 0.012 y un contenido de Pyronina Y de 0.012 en el gel de síntesis.

Se mezclan en un bote de polipropileno 1.60g de H_3PO_4 (Aldrich, 85wt. %), 36.53g de H_2O y 0.31g de acetato de magnesio tetrahidratado, $Mg(CH_3CH_2COO)_2{\cdot}4H_2O$ (Aldrich). Se agita durante 10 minutos y se añaden a continuación 0.98 g de $Al(OH)3{\cdot}xH_2O$, 0.72g de etilbutilamina (EtButAm) y finalmente, 0.0150 g de colorante Acridina pura (AC; Scharlau) y 0.0255g de colorante Pyronina Y (PY; Aldrich). Se mantiene el sistema con agitación vigorosa en un bote cerrado durante una hora para homogeneizar el gel de síntesis. El pH final del gel es pH=4.00 y la composición molar final del gel es:

$$0.2\ MgO: 1\ P_2O_5: 0.9\ Al_2O_3: 1\ EtButAm: 0.012\ AC: 0.012\ PY: 300\ H_2O$$

El gel obtenido (aproximadamente 40g) se distribuye en dos autoclaves y se calienta a 180º C durante 18 horas a la presión autógena del sistema en estático. El contenido de los autoclaves se filtra y se lava exhaustivamente con agua destilada y etanol. Se obtienen unos cristales amarillentos de MgAPO-11 (masa de sólido = 0.60g).

El difractograma del sólido obtenido presenta un patrón de difracción característico de MgAPO-11, análogo al mostrado en la figura 1b.

Ejemplo 6: Preparación de MgAPO-36 con un contenido de Acridina de 0.024 en el gel de síntesis.

En un bote de polipropileno se mezclan 1.60g de H_3PO_4 (Aldrich, 85wt%), 36.67g de H_2O y 0.31g de acetato de magnesio tetrahydratado, $Mg(CH_3CH_2COO)_2$ (Aldrich). Se agita durante 10 minutos y se añaden a continuación 0.98 g de $Al(OH)_3xH_2O$, 0.76g de tripropilamina (TPAm) y finalmente, 0.0309g de colorante Acridina (AC; Scharlau). Se mantiene el sistema con agitación vigorosa en un bote cerrado durante una hora para homogeneizar el gel de síntesis. El pH final del gel es pH=3.95 y la composición molar final del gel es:

$$0.2\ MgO: 1\ P_2O_5: 0.9\ Al_2O_3: 0.75\ TPAm: 0.024\ AC: 300\ H_2O$$

Se distribuye este gel (aproximadamente 40g) en dos autoclaves y se calienta a 180º C, durante 13 horas, en condiciones estáticas y a la presión autógena del sistema. El contenido del autoclave se filtra y se lava exhaustivamente con etanol y agua. Se obtienen unos cristales amarillos intenso de MgAPO-36 (masa de sólido = 0.60g).

El difractograma del sólido obtenido similar al mostrado en la Figura 1a correspondiente al patrón de difracción característico de MgAPO-36.

Ejemplo 7: Determinación de la cantidad de colorante incorporada en los obtenidos en los ejemplos 1, 2 y 3.

Para determinar el contenido de colorante incorporado en los materiales descritos en los ejemplos 1, 2 y 3, se disuelve el sólido en ácido clorhídrico 5 M y posteriormente se neutraliza con una disolución de NaOH 5M hasta pH~6-7. El sólido que precipita se centrifuga y se toma una alícuota del líquido sobrenadante, que es posteriormente diluida hasta un volumen de 5 ml. La concentración de esta disolución se obtiene midiendo su espectro UV-Vis por comparación con disoluciones de concentración conocida. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. *Contenido de colorante determinado por UV-Vis de las muestras obtenidas según los ejemplos 1, 2 y 3, expresado en gramos de pironina por 100gr de producto sólido y como densidad de moléculas de pironina por canal en 1000 Å.*

Muestra	gr PY/100gr sólido	Mol PY/1000 Å
Ejemplo 1	0.006	0.029
Ejemplo 2	0.156	0.84
Ejemplo 3	0.008	0.042

Ejemplo 8: Evaluación de las propiedades ópticas de los materiales preparados según los ejemplos 1, 2 y 3.

Este ejemplo ilustra el comportamiento fluorescente de las muestras obtenidas según los procedimientos descritos en los Ejemplos 1, 2 y 3.

En general, los cristales de la muestra de MgAPO-36 con bajo contenido de colorante (Tabla 1) sintetizado en el ejemplo 1 presentan tamaños comprendidos entre 40-50 micras de largo y entre 3 y 5 micras de ancho (Figura 2). Sus imágenes de fluorescencia recogidas en un microscopio Olympus BX51, equipado con cámara a color CCD DP72 muestran emisión verde (Figura 2) y uniforme a lo largo de las agujas como muestra el perfil de intensidad a lo largo de la partícula (Figura 2) lo que confirma una adsorción homogénea del colorante PY durante el crecimiento de la estructura. Además, mediante los experimentos de luz linealmente polarizada realizados mediante la incorporación de polarizador U-AN-360-3 antes del registro en la cámara CCD (Figura 3) se detecta una respuesta anisótropa ya que se recoge máxima señal de fluorescencia cuando la orientación del polarizador es paralela al eje principal de las agujas, lo que es indicativo de la adsorción del colorante preferentemente en la dirección de los canales monodireccionales y por tanto mayoritariamente en el interior de los nanoporos. Las razones dicróicas "D" obtenidas (relación de la intensidad fluorescente registrada simultáneamente en dirección paralela y perpendicular al eje principal de una única partícula) son elevadas, de en torno a 10-15 (Tabla 2), indicando un alto grado de alineación de los momentos dipolares de la PY con respecto a los canales.

La Tabla 2 muestra los parámetros espectroscópicos principales de las muestras sintetizadas según los ejemplos 1, 2 y 3 y PY en disolución acuosa diluída. λ_{exc}: posición del máximo del espectro de excitación, λ_{fl}: máximo de fluorescencia de muestras en polvo (medidas en fluorímetro convencional modelo Fluorolog 3-22), λ_{fl}*: máximo de fluorescencia de partículas individuales (medidas en microscopio confocal, modelo Micro Time 200), τ_{fl} (ns)/(A%): tiempos de vida (peso estadístico de cada tiempo de vida), Φ_{fl}: rendimientos cuánticos y D: radios dicróicos.

Tabla 2. *Parámetros espectroscópicos de las muestras de material híbrido sintetizadas en los Ejemplos 1, 2 y 3.*

Muestra	λ_{exc}(nm)	λ_{fl} (nm)	λ_{fl}*(nm)	τ_{fl} (ns)/(A%)	Φ_{fl}	D
Ej. 1	538	556	558	2.7-2.9(70-65%) 1.0-1.2(30-35%)	3 %[1]	10-15
Ej. 2	538	558/605	560/610/660	0.5-0.7(50-70%) 1.7-2.0(40-25%) 4.0-4.2(5-10%)	< 1 %[1]	3-5
Ej. 3	523	537	537	2.95	20 %[1]	40
Py (aq)*	548	568	-	2	28 %[2]	1

1.- *Muestras medidas en estado sólido mediante la técnica conocida como esfera integradora (Hamamatsu C9920).*
*2.- PY en disolución acuosa diluida 10^{-6} M (monómeros) registrada a temperatura ambiente en un fluorímetro convencional (SPEX modelo Fluorolog 3-22). *La emisión fluorescente de PY en disolución acuosa disminuye drásticamente a medida que aumenta la concentración de colorante con valores de rendimiento cuántico de* F*fl = 2% para 10^{-4} M y* F*fl = 0.4% para una disolución saturada (> 2 x10^{-4} M) debido a la formación de agregados H.*

Además, la emisión verde registrada bajo excitación de luz azul (filtro de banda 480/40) en las imágenes de fluorescencia de las partículas del ejemplo 1 (Figura 2) es indicativa de la absorción del colorante principalmente en estado monomérico. Para una caracterización espectroscópica más detallada de las especies de colorante ocluido en los canales de los magnesioaluminofosfatos se registran los espectros de excitación y fluorescencia del polvo de las muestras sintetizadas (fluorímetro SPEX modelo 3-22) (Figura 4), así como los tiempos de vida y espectros de emisión de partículas individuales mediante microscopía confocal de fluorescencia.
En primer lugar, cabe destacar que los espectros de excitación y emisión registrados para la muestra del ejemplo 1 en polvo (línea sólida Figura 4), con bandas centradas en 538 nm y 556 nm (Tabla 2), respectivamente, aparecen desplazados en torno a 10 nm a menores longitudes de onda respecto a la disolución diluida de PY (línea gris Figura 4), con máximos a 548 nm y 568 nm (Tabla 2), respectivamente, como consecuencia de la disposición del colorante en un ambiente restringido, corroborando así su oclusión en el interior de los canales. Además, no se registran nuevas bandas y son similares a las registradas en disolución diluida de PY (línea sólida gris Figura 4), lo que indica que la adsorción del colorante tiene lugar mayoritariamente en estado monomérico. Sin embargo, del análisis de los tiempos de vida registrados en varias partículas individuales realizado por microscopía confocal resuelta en el tiempo (microscopio modelo MicroTime 200 de PicoQuant), se derivan dos tiempos de vida fluorescente que, si bien se encuentran distribuidos homogéneamente a lo largo de la partícula, es indicativo de la existencia de dos especies: por un lado, el tiempo mayoritario (70-65%), en torno a 2.7-2.9 ns (Tabla 2), se atribuye a los monómeros de PY, con un valor ligeramente superior al registrado en disolución diluida de colorante (2 ns) debido a una disminución de los procesos de desactivación no radiante por la disminución de su movilidad interna y flexibilidad en el entorno rígido, aumentando así su eficiencia fluorescente; por otro lado, el tiempo minoritario (30-35%), de valor más bajo, en torno a 1-1.2 ns (Tabla 2), sugiere una posible desactivación del monómero por la presencia de algún agregado.

La muestra de MgAPO-36 con alto contenido de colorante sintetizado en el ejemplo 2 (Tabla 1) presenta partículas mayoritariamente en forma de "ramillete" con tamaños comprendidos entre 20 y 40 micras. Las

imágenes de transmisión muestran una intercalación de PY no homogénea a lo largo de la partícula, y se observa una disminución gradual del color rosáceo a lo largo de las agujas, o en el caso de partículas en forma de "ramillete", desde el núcleo de unión hacia las ramificaciones. Los cristales presentan una emisión fluorescente multicolor bajo excitación azul (filtro de banda 480/40 nm) (Figura 5). La figura insertada a la izquierda en la Figura 5 muestra cómo varían los perfiles RGB de la cámara CCD a color en la emisión fluorescente a lo largo de una única partícula, siendo mayoritariamente verde en la zona donde menos cantidad de colorante se ha incorporado (color por transmisión rosa menos intenso), y se atribuye a la emisión del monómero, amarillo (intensidades de verde (Green) y rojo (Red) similares) en la zona intermedia del cristal donde coexisten monómeros y agregados y rojo atribuido a los agregados únicamente donde más colorante se ha ocluido (transmisión muestra un rosa intenso). Los agregados pueden presentar nuevas bandas de absorción y fluorescencia respecto a los monómeros y, bajo observación al microscopio, se caracterizan por una emisión roja respecto al verde de los monómeros. Así, para su completa caracterización espectroscópica se muestran los espectros de excitación y emisión (Figura 4). La muestra sintetizada en el ejemplo 2, con mayor contenido de colorante respecto al ejemplo 1 (Tabla 1), presenta un espectro de excitación más ancho en la región menos energética (550-600 nm) y una nueva banda de emisión a mayores longitudes de onda, en torno a 605 nm (Tabla 2), respecto a la banda monomérica principal a 556 nm (Figura 4, línea discontinua), indicativo de la formación de agregados tipo J. Del análisis de los tiempos de vida registrados a lo largo de un cristal individual por microscopia confocal de fluorescencia resuelta en el tiempo, se obtienen tri-exponenciales (Tabla 2) con valores en torno 0.5-0.7 ns (50-70%), 1.7-2.0ns (40-25%) y 4.0-4.2 ns (5-10%) distribuidos en zonas concretas de la partícula. Como es difícil dar una interpretación física a cada tiempo de vida, se empleó la técnica de microscopía confocal de fluorescencia con resolución espectral, que hace posible el registro del espectro de fluorescencia en áreas ≥ 1 µm; así, se procedió a registrar el espectro de emisión de las zonas de la partícula con distribuciones de tiempo de vida diferenciados (Figura insertada derecha en Figura 5). El espectro de fluorescencia registrado en el área con tiempos de vida mayores de 2 ns presenta una única banda centrada a 556 nm (línea sólida) y similar al registrado en la muestra en polvo del ejemplo 1 con baja cantidad de colorante, y por tanto se asigna a la PY ocluida en MgAPO-36 en unidades monoméricas. El registro del espectro de emisión, para el área de la partícula caracterizada por tiempos de vida cortos (inferiores a 1ns) muestra un espectro caracterizado por tres bandas (línea discontinua), indicativo de la formación de dímeros y agregados superiores, posiblemente trímeros. Tras la deconvolución del espectro, se obtienen bandas de fluorescencia centradas a 560 nm, 610 nm y 660 nm con áreas relativas bajo la curva de 12%, 7% y 81%, respectivamente, siendo la situada a mayor longitud de onda la más importante. Por primera vez hasta donde conocemos, se ha obtenido experimentalmente el espectro puro de un agregado superior, ya que, en general, la eficiencia fluorescente de estas especies respecto a los monómeros es tan pequeña que se hace indetectable en medidas convencionales (e.j. espectro de fluorescencia de muestras en polvo), quedando su espectro de emisión enmascarado bajo la señal de la banda monomérica.

Además, las medidas de polarización de fluorescencia muestran una respuesta anisótropa con valores D en torno 3-5 (Tabla 2) indicativo de una orientación preferencial del colorante a lo largo del eje longitudinal de los cristales, confirmando la oclusión de las especies de PY (monómero y agregados) en el interior de los canales.

Para la muestra de MgAPO-11 sintetizada en el ejemplo 3, como muestran sus imágenes de microscopía (Figura 6), se obtuvieron cristales en forma de placas rectangulares de tamaño 15-30 micras por 10-20 micras. Las imágenes de fluorescencia muestran un color verde intenso, indicativo de la adsorción de PY en los canales principalmente en forma monomérica. Esta asignación se confirma mediante la microscopía confocal de fluorescencia con resolución temporal con la obtención de monoexponenciales de las curvas de decaimiento fluorescente obtenidas en el registro de varios cristales individuales. Del análisis de las curvas monoexponciales se obtiene un valor de tiempo de vida de 2.95 ns, mayor con respecto al registrado en disolución (2 ns), como es de esperar para colorantes en estado sólido ya que las matrices proporcionan un ambiente rígido, lo que reduce los procesos de desactivación no radiante, aumentando por tanto la eficacia fluorescente del colorante. De hecho, los rendimientos cuánticos que se registran en este ejemplo 3 son aproximadamente de un orden superior al recogido en los ejemplos 1 y 2 (Tabla 2).

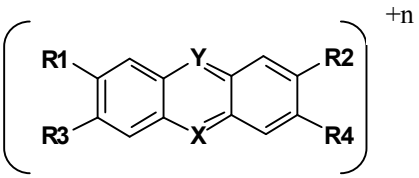
La forma estrecha sin presencia de nuevas bandas en los espectros de excitación y emisión registrados para esta muestra (Figura 4, línea de puntos) corroboran la adsorción únicamente de monómeros de PY, cuyas bandas del espectro excitación y emisión, centradas a 523 nm y 537 nm respectivamente, sufren mayores desplazamientos al azul (25 nm y 31 nm, respectivamente, con respecto a los monómeros de PY en disolución acuosa diluida) que las muestras sintetizadas con estructura MgAPO-36, a consecuencia de la incorporación del colorante en una ambiente aún más confinado en el caso del MgAPO-11.

De hecho, el tamaño y forma de los poros de la matriz MgAPO-11 es idóneo para moléculas de dimensiones y forma similares a PY, es decir, otros colorantes con estructura dada en la fórmula general (I) de 3 anillos aromáticos fusionados (oxacinas, resorefinas, acridinas…) ya que la estructura y el colorante se ajustan como "llave –cerradura", siendo este método de síntesis el único posible para poder obtener el material híbrido con dichos huéspedes incorporados en los canales, ya que no sólo la difusión está impedida sino también la rotación de las moléculas en el interior de sus canales, como se deduce de las altísimas relaciones dicróicas en estas muestras (Tabla 2), con valores en torno a 40, las más altas hasta ahora registradas para materiales unidireccionales dopados con huéspedes fluorescentes que indicarían una alineación prácticamente total de los

momentos dipolares de las moléculas de PY con respecto al eje de los canales, propiedad muy importante para aplicaciones en óptica no lineal.

REIVINDICACIONES

1. Un material híbrido fotoactivo que comprende al menos un colorante con propiedades fluorescentes seleccionado dentro del grupo de fórmula general (I), que representa una molécula aromática y cualquiera de sus formas resonantes:



Fórmula (I)

donde X es seleccionado entre CH ó N e Y es seleccionado dentro del grupo compuesto por S, O, N, CH y NH, de tal forma que
cuando X=CH, Y es seleccionada entre S, O, N, CH ó NH; y cuando X=N, Y=O;
siendo n=+1 cuando Y= O, NH ó S y n=0 cuando Y=N ó CH;
R1, R2, R3 y R4 pueden ser iguales o distintos entre sí y seleccionados dentro del grupo compuesto por: H, CH_3, CH_2CH_3 y N(R11)(R12), donde R11 y R12 pueden ser iguales o distintos y seleccionados dentro del grupo compuesto por: H, CH_3 y CH_2CH_3;
estando dicho colorante encapsulado en un material poroso cristalino de composición magnesioaluminofosfato que presenta al menos un sistema de canales monodireccional delimitados por anillos de diez a doce átomos de Al y P en coordinación tetraédrica, y poros con un primer diámetro comprendido en el intervalo de 4 a 7 Å, incluidos ambos límites, y un segundo diámetro de poro comprendido en el intervalo de 4 a 7.5 Å, incluidos ambos límites.

2. El material híbrido según la reivindicación 1, donde el material poroso cristalino presenta un primer diámetro de poro de 4 Å y un segundo diámetro de poro de 6.5 Å, o un primer diámetro de poro de 6.5 Å y un segundo diámetro de poro de 7.5 Å.

3. El material híbrido según la reivindicación 2, donde el material poroso cristalino es MgAPO-11 cuando el primer diámetro de poro es de 4 Å y el segundo de 6.5 Å, o MgAPO-36 cuando el primer diámetro de poro es de 6.5 Å y el segundo de 7.5 Å.

4. El material híbrido según la reivindicación 3, donde el colorante se distribuye en estado monomérico y alineado con respecto a la dirección de los canales de la matriz cuando el material poroso es MgAPO-11.

5. El material híbrido según la reivindicación 3, donde el colorante se dispone formando asociaciones geométricas tipo J de monómeros coplanares en geometría cabeza-cola cuando el material poroso es MgAPO-36.

6. El material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el material híbrido es un material híbrido anisótropo.

7. El material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el colorante es seleccionado dentro del grupo compuesto por Pironina, Acridina y Oxazina.

8. El material híbrido según la reivindicación anterior, donde el colorante es Pironina Y.

9. El material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la matriz es MgAlPO-36 y el colorante es Pironina Y.

10. El material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende dos colorantes.

11. Un **método de preparación del material híbrido** definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende las etapas de:

- mezclar mediante agitación al menos los siguientes reactivos: al menos una fuente de aluminio, al menos una fuente de magnesio, al menos una fuente de fósforo, al menos un colorante fluorescente de fórmula general (I) y agua, hasta formar un gel acuoso de composición:

  x MgO: 1 P2O5: (1-x/2) Al2O3: y R: z Col: w H_2O,

  donde x tiene un valor comprendido entre 0.05-0.2 incluidos ambos límites; y tiene un valor entre 0.75-1.5 incluidos ambos límites, z tiene un valor entre 0.001-0.1 incluidos ambos límites y w tiene un valor entre 20-1000 incluidos ambos límites, siendo las variables x, y, z y w seleccionadas independientemente unas de otras; donde R representa un agente director de estructura que es un compuesto orgánico; y donde Col representa el colorante fluorescente o la mezcla de colorantes fluorescentes;

- calentar el gel acuoso, hasta obtener un producto sólido;
- filtrar y lavar el producto sólido.

12. El método según la reivindicación 11, donde x tiene un valor de 0.2; y tiene un valor de 0.75, z tiene un valor de 0.024 y w tiene un valor de 300 siendo las variables x, y, z y w seleccionadas independientemente unas de otras.

13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, donde R es seleccionado dentro del grupo compuesto por una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria y un catión amonio cuaternario.

14. El método según la reivindicación 13, donde R es tripropilamina o etilbutilamina.

15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, donde la fuente de magnesio es seleccionada dentro del grupo compuesto por sulfato de magnesio, nitrato de magnesio y acetato de magnesio.

16. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, donde la fuente de aluminio es seleccionada dentro del grupo compuesto por un óxido de aluminio, un óxido de aluminio parcialmente hidratado, un isopropóxido de aluminio, hidróxido de aluminio y cualquier combinación de los mismos.

17. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, donde la fuente de fósforo es ácido ortofosfórico.

18. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, donde el calentamiento del gel acuoso de síntesis se realiza por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 100-200ºC, incluidos ambos límites.

19. El método según la reivindicación 18, donde la temperatura es de 180ºC.

20. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, donde el calentamiento se realiza durante un periodo de tiempo comprendido entre 5-72 horas, incluidos ambos límites.

21. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, donde el calentamiento se lleva a cabo mediante síntesis hidrotermal o mediante microondas.

22. Un gel acuoso de composición:

$$x\ MgO:\ 1\ P_2O_5:\ (1\text{-}x/2)\ Al_2O_3:\ y\ R:\ z\ Col:\ w\ H_2O,$$

donde x tiene un valor comprendido entre 0.05-0.2 incluidos ambos límites; y tiene un valor entre 0.75-1.5 incluidos ambos límites, z tiene un valor entre 0.001- 0.1 incluidos ambos límites y w tiene un valor entre 20-1000 incluidos ambos límites, siendo las variables x, y, z y w seleccionadas independientemente unas de otras; donde R representa un agente director de estructura que es un compuesto orgánico; y donde Col representa el colorante o mezcla de colorantes de fórmula general (I), que se obtiene mediante la etapa de mezcla de reactivos del método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 20.

23. Uso del material híbrido fotoactivo descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 **como pigmento**.

24. Uso según la reivindicación anterior, como pigmento en pinturas, plástico o cerámicas.

25. Uso del material híbrido fotoactivo descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 **en láser en estado sólido.**

26. Uso según la reivindicación anterior, donde el láser está integrado en un dispositivo fotónico.

27. Uso según la reivindicación anterior, donde el dispositivo fotónico es seleccionado dentro del grupo compuesto por un láser en estado sólido, un dispositivo antena para la activación de células solares y un dispositivo de óptica no lineal.

28. Uso según la reivindicación anterior, donde el dispositivo de óptica no lineal es seleccionado dentro del grupo compuesto por filtros dicroicos, sistemas dobladores de frecuencia y guías de onda.

29. Uso según la reivindicación 25, donde el láser es un microláser sintonizable en estado sólido mediante uno de los fenómenos seleccionados entre emisión laser reforzada por *scattering* o *random laser*.

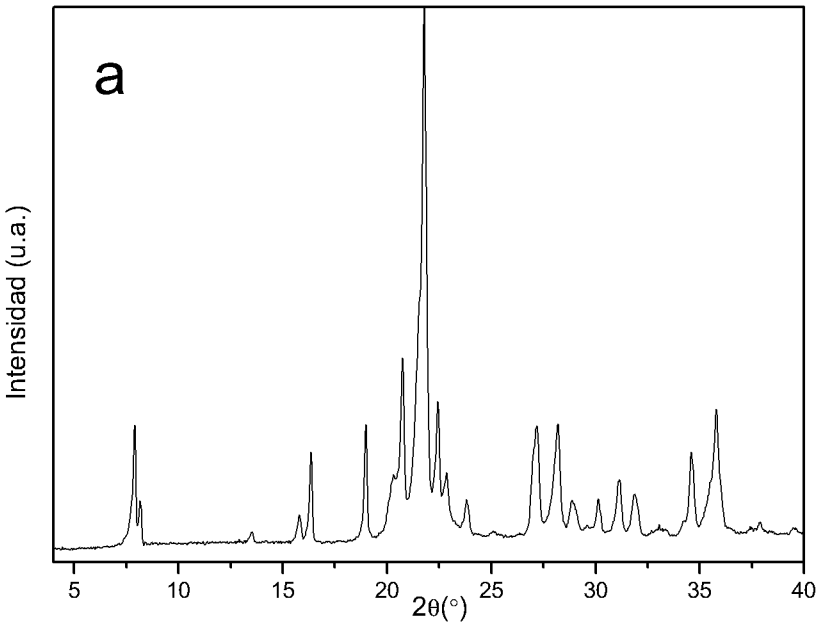

a
Intensidad (u.a.)
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ(°)

FIG. 1A

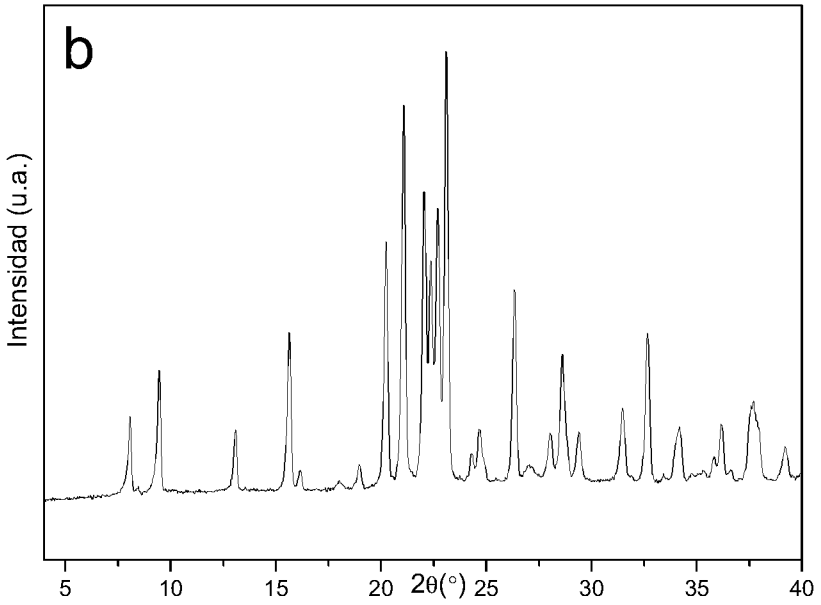

b
Intensidad (u.a.)
5
10
15
20
2θ(°)
25
30
35
40

FIG. 1B

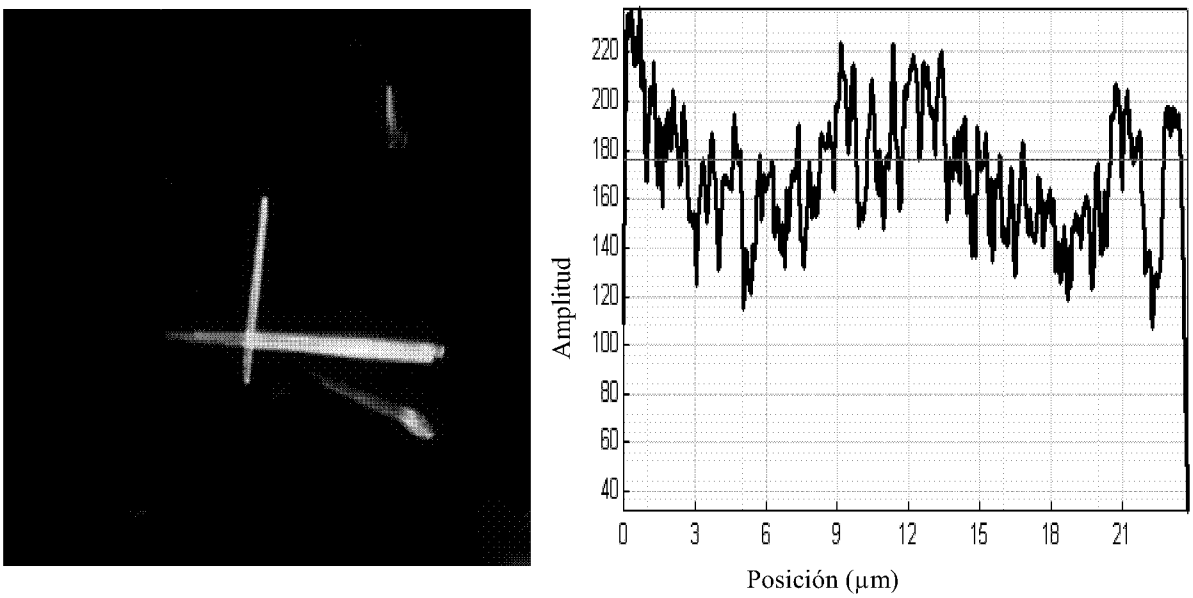

220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
Amplitud
0
3
6
9
12
15
18
21
Posición (μm)

FIG. 2

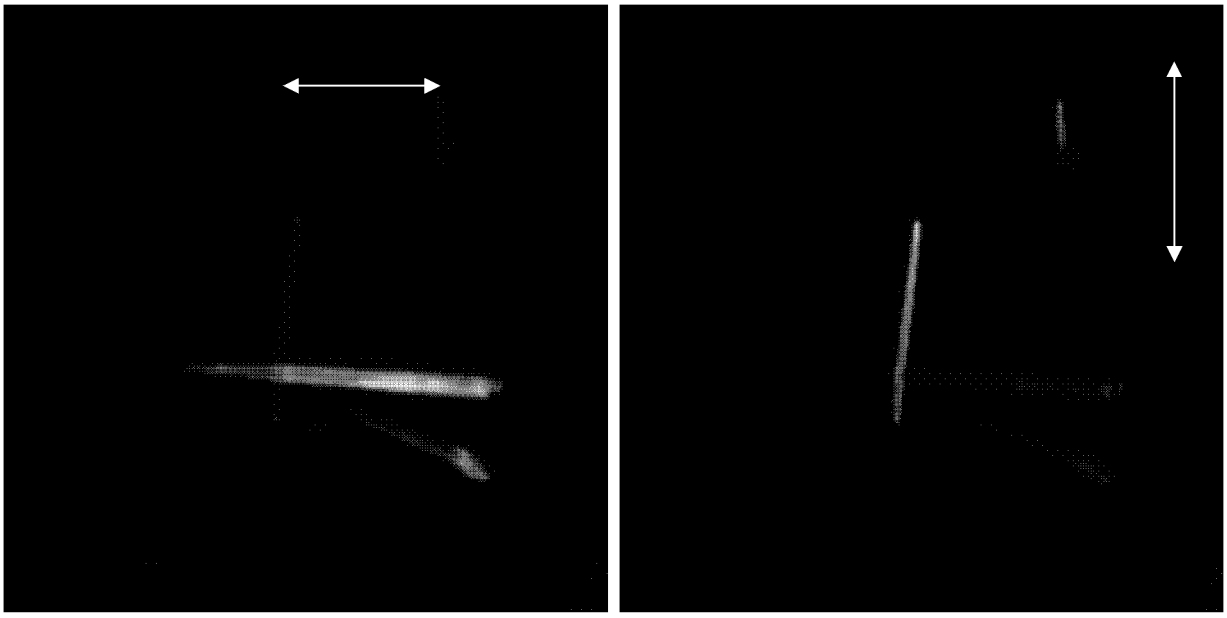


FIG. 3

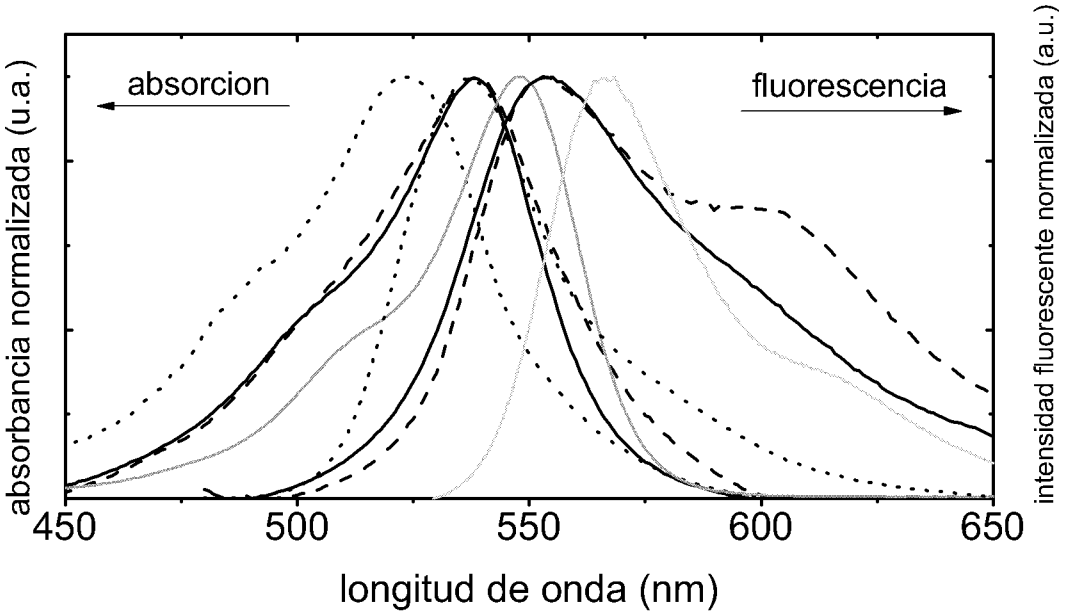

absorcion
fluorescencia
absorbancia normalizada (u.a.)
intensidad fluorescente normalizada (a.u.)
450
500
550
600
650
longitud de onda (nm)

FIG. 4

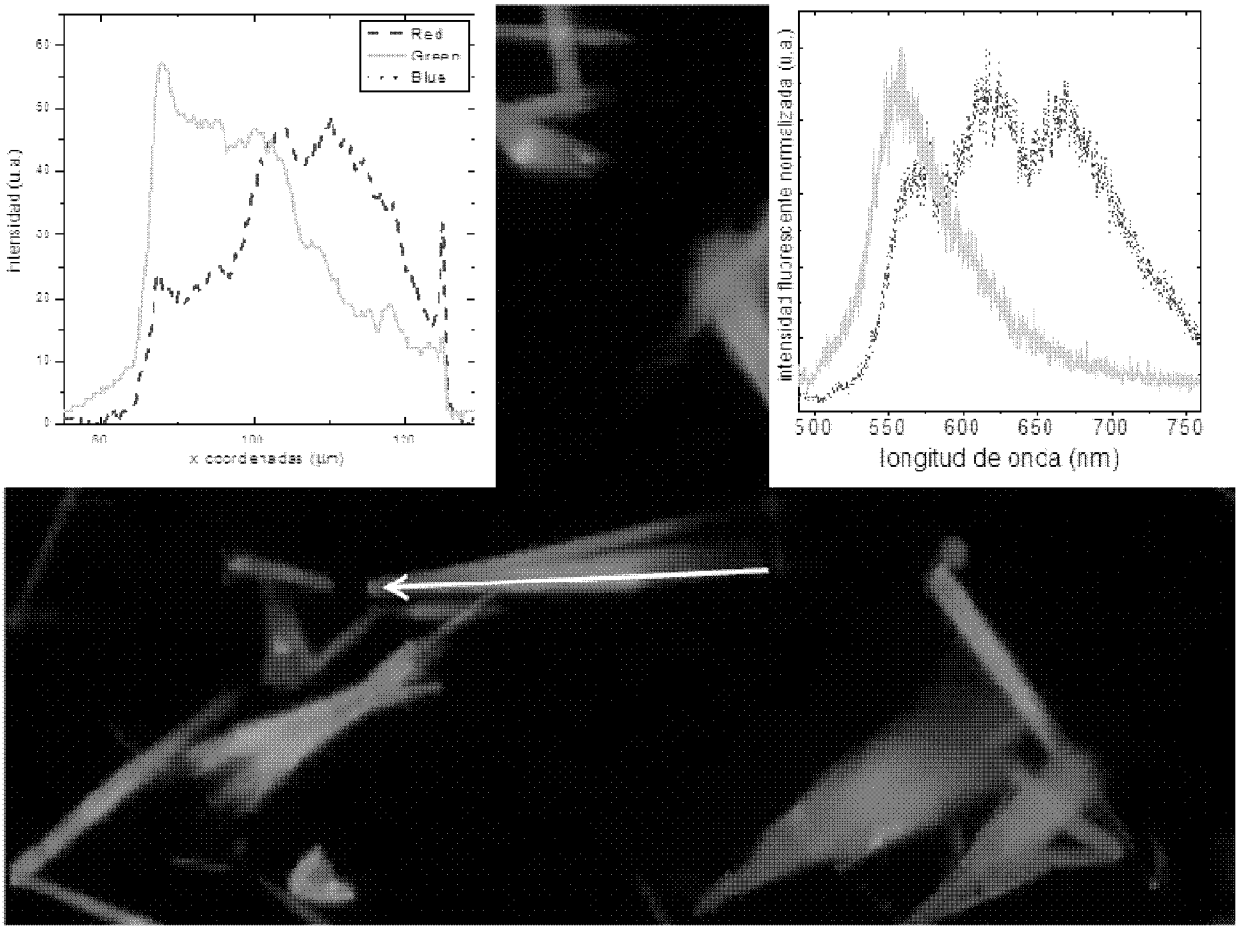

Red
Green
Blue
intensidad (u.a.)
x coordenadas (µm)
intensidad fluorescente normalizada (u.a.)
500
550
600
650
700
750
longitud de onda (nm)

FIG. 5

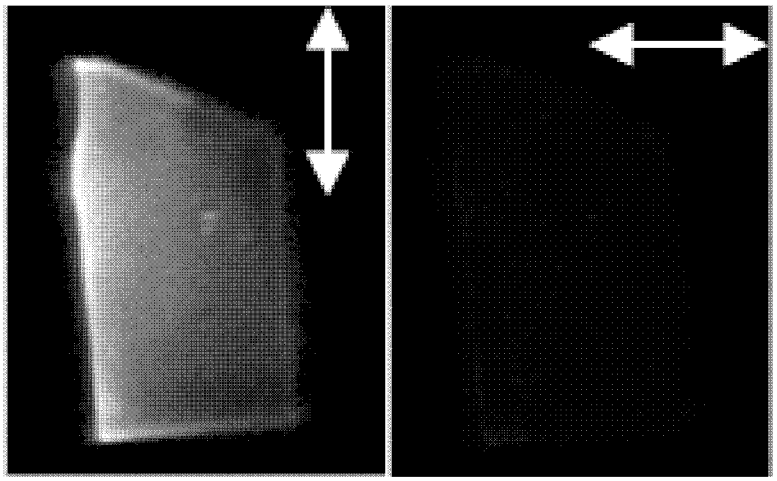


FIG. 6

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201231259

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 02.08.2012

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	S. CHOI et al., "Optical properties of organic dye molecules incorporated within different zeolitic structures", Journal of Korean Physical Society, 2011, vol. 58, nº 4, páginas 1035-1038.	1-29
A	EP 2141122 A1 (WESTFÄLISCHE WILHEMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER) 06.01.2010, reivindicaciones.	1-29
A	WO 0236490 A1 (UNIVERSITAET BERN) 10.05.2002, páginas 5-7,9,12-13; reivindicaciones	1-29
A	Ö. WEIB et al., "Host-guest interactions and laser activity in $AlPO_4$-5/laser dye composites", Journal of Solid State Chemistry, 2002, vol. 167, nº 2, páginas 302-309.	1-29
A	M. BUSBY et al., "Time, space and spectrally resolved studies on J-aggregate interactions in zeolite-L nanochannels", Journal American Chemical Society, 2008, vol. 130, páginas 10970-10976.	1-29

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	Examinador	Página
21.10.2013	E. Dávila Muro	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B39/54 (2006.01)
C01B39/00 (2006.01)
B01J29/84 (2006.01)
C09K11/06 (2006.01)

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

C01B, B01J, C09K

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

INVENES, EPODOC, WPI, NLP, XPESP, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.10.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-29	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-29	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	S. CHOI et al., Journal of Korean Physical Society, 2011, vol. 58, nº 4, páginas 1035-1038.	
D02	EP 2141122 A1 (WESTFÄLISCHE WILHEMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER)	06.01.2010
D03	WO 0236490 A1 (UNIVERSITAET BERN)	10.05.2002

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

La invención se refiere a un material híbrido fotoactivo que comprende al menos un colorante con propiedades fluorescentes de fórmula general I encapsulado en un material poroso de tipo magnesioaluminofosfato cristalino de poro medio y grande. La invención también se refiere a la preparación del material híbrido, al gel acuoso que lo contiene y al uso del mismo como pigmento en pinturas, plásticos o cerámicas, así como su uso en dispositivos fotónicos como láseres en estado sólido, dispositivos antena para la activación de células solares o dispositivos de óptica no lineal.

El documento D01 divulga un material híbrido formado por moléculas del colorante pironina B o pironina Y incorporadas en una estructura zeolítica zeolita-L o $AlPO_4$-5, que tienen canales de tamaño similar. La incorporación del colorante en los canales de la zeolita se hace mediante intercambio iónico utilizando un método post-síntesis. Se estudian las propiedades fotofísicas de estos materiales híbridos mediante espectroscopía de fluorescencia, y se menciona la posibilidad de su aplicación en el diseño de dispositivos optoelectrónicos de tamaño nanométrico.

El documento D02 divulga un procedimiento de incorporación de diversos cromóforos como pironina, DXP y DPI en los canales de una zeolita-L en proporciones del 0,6% al 20% en peso, utilizando un método post-síntesis poniendo en contacto cristales de zeolita-L con una solución acuosa del cromóforo. Se consigue un material híbrido fotoactivo ajustable según la carga de cromóforo incorporado y que se puede utilizar en diversos dispositivos fotónicos (LEDS orgánicos, células solares, sensores, etc.) y pigmentos de altas prestaciones.

El documento D03 se refiere a un material híbrido de tipo zeolita que incorpora uno o varios colorantes catiónicos o neutros luminescentes. En este caso se utiliza una zeolita-L o zeolita ZSM-12 y los colorantes incorporados pueden ser muy diversos, entre otros se menciona pironina G. En D03 se divulga que este material tiene aplicaciones como pigmentos de colorante luminescente y materiales para centelleo de altas prestaciones, así como para su utilización en dispositivos ópticos como láseres de colorante de dimensiones nanométricas, agujas para microscopio de barrido de campo próximo, emisores de luz, dispositivos de recogida de energía fotónica y dispositivos fotosensibilizadores de alta precisión.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que hagan referencia a materiales híbridos fotoactivos formados por un colorante fluorescente tipo pironina, acridina u oxazina incorporados o encapsulados en un material poroso cristalino de tipo MgAPO, ni tampoco su preparación mediante inclusión de la molécula de colorante durante la cristalización del material zeolítico. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir el uso de estos materiales híbridos fotoactivos colorante-MgAPO como pigmentos en pinturas, plásticos o cerámicas, o incorporados en dispositivos fotónicos como láseres en estado sólido, dispositivos antena para la activación de células solares o dispositivos de óptica no lineal.

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1-29 se consideran nuevas y con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.