

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 927**

51 Int. Cl.:

D06M 15/03	(2006.01) C02F 1/28	(2006.01)
D06M 15/61	(2006.01) C02F 1/66	(2006.01)
B01D 39/00	(2006.01) C08J 5/20	(2006.01)
B01D 69/00	(2006.01) C02F 101/10	(2006.01)
B01D 39/08	(2006.01) C02F 101/20	(2006.01)
B01J 20/26	(2006.01) C02F 103/16	(2006.01)
B01J 20/28	(2006.01) C02F 101/22	(2006.01)
B01J 20/32	(2006.01)	
B01D 69/02	(2006.01)	
B01D 71/82	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012 PCT/EP2012/004253**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053473**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12790398 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2766520**

54 Título: **Materiales con polielectrolitos inmovilizados**

30 Prioridad:

14.10.2011 DE 102011115903

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.07.2018

73 Titular/es:

**DTNW DEUTSCHES
TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)
Adlerstrasse 1
47798 Krefeld, DE**

72 Inventor/es:

**OPWIS, KLAUS;
MAYER-GALL, THOMAS;
GUTMANN, JOCHEN, STEFAN;
JANSEN, THOMAS;
KMOCH, GERHARD y
HOFFMANN, UWE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 674 927 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales con polielectrolitos inmovilizados

5 La invención se refiere al uso de materiales poliméricos de soporte, en particular materiales textiles, que están dotados con polielectrolitos catiónicos, que son adecuados para la unión de iones metalato aniónicos multivalentes de soluciones acuosas - en particular aguas residuales.

10 En particular en el ennoblecimiento superficial de metales como tal vez la pasivación oxidativa o el cromado electrolítico, se trabaja con cromatos, es decir aniones de oxometal cromo del estado de oxidación +VI. Tales cromatos (en particular monocromato CrO_4^{2-} y dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) son válidos como extremadamente venenosos, cancerígenos y genéticamente dañinos. De acuerdo con ello, para compuestos que tienen Cr(VI) aplican estrictos valores límite - por ejemplo la legislación de agua potable en Alemania no permite que el contenido de cromo total del agua potable sea mayor a 0,05 mg/l. Sin embargo, los suelos y el agua subterránea en el ámbito de las instalaciones industriales para el ennoblecimiento de metales exhiben frecuentemente elevadas cargas de cromato. Básicamente existen también otros aniones oxometálicos como arsenatos, wolframatos, molibdatos o vanadatos, que pueden conducir a una carga del agua subterránea.

15 Los materiales o materiales de soporte poliméricos son materiales de un material polimérico, que por regla general está presente como lámina, película o membrana. Los materiales poliméricos de soporte preferidos son materiales textiles, que exhiben una superficie claramente mayor que las láminas y películas poliméricas. Como materiales poliméricos de soporte entra en consideración fundamentalmente cualquier material de sustancias monoméricas que pueden formar polímeros.

20 Los materiales textiles consisten por regla general en polímeros naturales o sintéticos que forman fibras, como por ejemplo de las fibras naturales de algodón y lino o las fibras sintéticas de poliéster y poliamida, que debido al tipo y número de sus grupos funcionales en la superficie, son adecuados sólo condicionalmente para la adsorción de iones metálicos aniónicos.

25 Los polielectrolitos son compuestos orgánicos que, debido a sus grupos funcionales, pueden comportarse en soluciones acuosas como ácidos o bases. Los polielectrolitos con grupos funcionales amino están presentes en medio ácido en forma protonada y pueden en consecuencia unir de manera reversible iones con carga negativa, mediante interacciones iónicas.

30 El quitosano es un derivado con grupo funcional amino, del biopolímero natural quitina, que puede ser obtenido por ejemplo a partir de las conchas de crustáceos o también por vía microbiológica. La **ilustración 1** muestra la estructura del carbohidrato de cadena larga. En intervalos ácidos de pH está presente como polication. Mediante la transformación en cuaternaria de la función amino por grupos adecuados, puede también estar presente también en forma catiónica en el valor de intervalo neutro de pH.

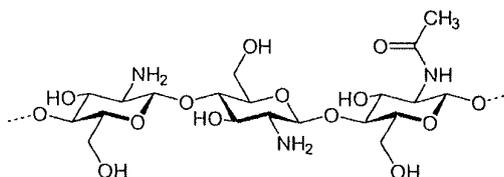


Ilustración 1: estructura de quitosano.

35 A su vez, la polivinilamina es un polímero sintético. Es extraordinariamente soluble en agua y allí reacciona de modo fuertemente básico. En medios ácidos puede actuar - exactamente como el quitosano - como polielectrolito catiónico, en los que está equipado con la densidad de carga más alta actual, de todos los polímeros técnicos. En la **ilustración 2** se muestra la estructura básica de polivinilamina lineal no cargada. Mediante una transformación en cuaternaria de las funciones amino, mediante grupos adecuados, puede estar presente también de modo

40 catiónico en el intervalo neutro de valor de pH.

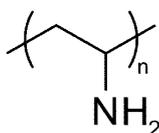


Ilustración 2: estructura de polivinilamina.

Si se fijan de manera duradera estructuras policationicas sobre materiales poliméricos de soporte, como tal vez

materiales textiles, entonces estos deberían, dependiendo del valor de pH de las aguas cargadas con oxometales, ser adecuados para la adsorción de los aniones de oxometal.

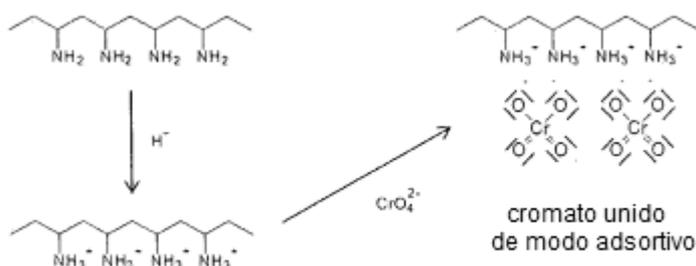
La invención se refiere al uso de un equipamiento con polielectrolitos catiónicos inmovilizados, que son adecuados para adsorber iones aniónicos de metalato desde soluciones acuosas.

5 Como materiales poliméricos sirven en particular materiales textiles, que debido a su accesibilidad y permeabilidad, ofrecen ventajas en el uso en procesos químicos. Pueden usarse fundamentalmente en cualquier polímero, por ejemplo también aquellos de origen vegetal o animal. Sin embargo, se prefieren en el sentido de la invención, materiales sintéticos como por ejemplo poliéster, poliamidas, poliacrilonitrilo o poliolefinas, o aquellos de naturaleza celulósica, como por ejemplo algodón o viscosa.

10 Como polielectrolitos son adecuadas fundamentalmente todas las sustancias que en valor ácido a neutro del intervalo de pH están presentes como policationes. Sin embargo, en el sentido de la invención se prefieren en particular los polielectrolitos con funcionalidad amino, quitosano y polivinilamina o sus derivados transformados en cuaternarios.

15 Los polielectrolitos con funcionalidad amino exhiben de manera correspondiente funciones amino primarias, secundarias o terciarias, que bajo condiciones ácidas forman las correspondientes funciones amonio. En particular, los polielectrolitos catiónicos pueden exhibir también funciones amonio transformadas en cuaternarias.

De acuerdo con las consideraciones preliminares, los polielectrolitos con funcionalidad amino deberían poder ser usados para la adsorción de iones metálicos aniónicos disueltos en diferentes aguas, como por ejemplo cromatos, después de una fijación duradera sobre materiales poliméricos de soporte, en particular materiales textiles. Puesto que los cromatos son de naturaleza aniónica, se desprende de ello que es exitosa una adsorción en particular bajo condiciones ácidas, puesto que los polielectrolitos están presentes aquí de modo catiónico, lo cual a su vez hace posible una interacción iónica con el cromato. En la **Ilustración 3** se visualiza de manera esquemática para el ejemplo del oxoanión cromato, el principio de la adsorción de iones metálicos aniónicos sobre polímeros con funcionalidad amino.



25

Ilustración 3: unión de cromato polielectrolitos protonados.

La correspondiente adsorción de iones metálicos debería ser exitosa en particular entonces de la manera más amplia también en el valor de intervalo neutro de pH de la solución acuosa, cuando los polielectrolitos con funcionalidad amino fueron transformados en cuaternarios previamente mediante grupos químicos adecuados. El principio de la adsorción de iones metálicos aniónicos sobre polielectrolitos transformados en cuaternarios es ejemplificado de manera esquemática en la **Ilustración 4** en el ejemplo del oxoanión cromato.

30

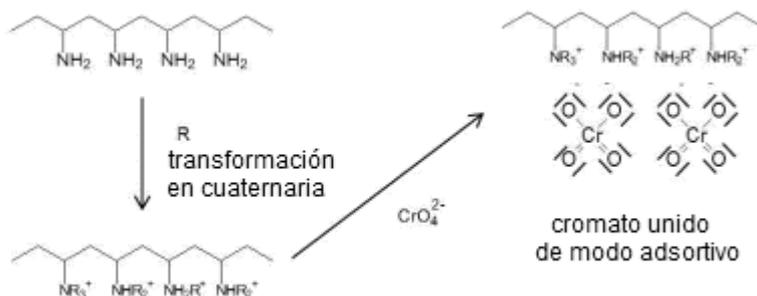


Ilustración 4: unión de cromato a polielectrolitos transformados en cuaternarios.

En general, en la realización de la fijación de polielectrolitos se procede como sigue: los polielectrolitos entendidos en el sentido de la invención, disponen de grupos ancla adecuados o se obtienen éstos mediante una formación adicional de derivado, para poder fijarlos de modo permanente, es decir de modo tan covalente como sea posible a los materiales poliméricos de soporte. Al respecto, se humectan los materiales de soporte, en particular textiles, con los polielectrolitos presentes en un solvente adecuado y se fijan de modo permanente mediante un proceso de química húmeda, fotoquímica o térmico.

Mediante los siguientes ejemplos se aclara en más detalle la invención.

Los materiales poliméricos de soporte dotados para el uso de acuerdo con la invención pueden ser generados de modo térmico, de química húmeda o fotoquímica corriente. El concepto de inmovilización de los polielectrolitos catiónicos incluye en particular la unión química al material de soporte.

En tanto se requiera o se desee una transformación en funciones secundarias, terciarias o cuaternarias, esta puede ser causada de modo y forma corriente.

La invención se refiere al uso de los materiales poliméricos de soporte descritos aquí, para la unión de oxoaniones metálicos (iones de metalato) desde soluciones acuosas y en particular aguas residuales de la industria química. Las sustancias de soporte equipadas de modo correspondiente, pueden ser incorporadas para ello en instalaciones de filtros. Así mismo, es objetivo de la invención el uso correspondiente de filtros dotados.

Los materiales de soporte dotados relacionados de acuerdo con la invención pueden ser regenerados después de la carga con iones metalato, en lo cual se transforman por ejemplo en un medio alcalino.

Ejemplo 1 de realización

Inmovilización térmica de polivinilamina sobre poliéster y adsorción de oxoaniones de aguas cargadas en el ejemplo de cromato.

A. Materiales y sustancias químicas usados

Como sustrato de textiles sirvió un fieltro de poliéster (PET) común el mercado, con un peso superficial de 108 g/m² y un grosor de 1,09 mm (TAG Composites and Carpets GmbH, Krefeld).

Como polielectrolito se usó la polivinilamina (PVAm) disponible comercialmente Lupamin® 9095 Spezial (BASF, Ludwigshafen).

B. Inmovilización térmica de polivinilamina sobre poliéster

Se mezcla Lupamin® 9095 Spezial técnica con agua, hasta que surge una concentración de PVAm de 6,25 % en peso. Para mejorar la humectación del material textil se añade a la solución la cantidad más pequeña del tensioactivo no iónico Marlupal® O13/80. Se ajustó el valor de pH con ácido acético, a pH 6. Se sumergió el fieltro climatizado de poliéster por 10 min en la solución de PVAm, se exprimió de manera definida (absorción de licor de aproximadamente 40 %), se secó previamente 80 °C hasta una humedad residual de aproximadamente 25 % (correspondiente a 5 - 10 min) y entonces se fijó de modo térmico por 6 min a 150 °C. Para terminar se realizó extracción a las muestras por 6 h en el Soxhlet con una mezcla de metanol/agua (1:1). Se secó el fieltro al aire a temperatura ambiente, se climatizó y se determinó el recubrimiento. El procedimiento conduce a un recubrimiento permanente de polivinilamin de 6,2 % en peso (+/- 6 %).

C. Adsorción de cromato

Para la determinación de la carga máxima de cromato se depositaron los fieltros de PET dotados con PVAm en cada caso en 5 ml de solución de 1 g/L de cromato, de diferentes valores de pH (valor de intervalo de pH 3 - 13, ajustado con ácido clorhídrico o soda cáustica diluidos) y se dejaron allí por 30 min. Se enjuagaron las muestras durante 1 min con agua destilada y se repitió el procedimiento. A continuación se enjuagaron nuevamente las muestras y se secaron durante la noche a temperatura ambiente. Después de una evaluación visual (color de cromato), sometiendo las muestras a microondas, se les realizó digestión en un HNO₃ al 70% y se determinó cuantitativamente el contenido de cromo por medio de ICP-OES. La Ilustración 5 muestra fotografías de los fieltros después del tratamiento con cromato.

La tabla 1 muestra los resultados de análisis cuantitativo de la adsorción de cromato.

Tabla 1: Adsorción de cromato [mg/g] que depende del valor de pH en fieltros de PET dotados con polivinilamina, en comparación con material no dotado.

Valor de pH	Adsorción de cromato en PET no tratado [mg/g]	Adsorción de cromato en PET dotado con PVAm [mg/g]
3	0,02	11,29
5	0,01	14,00
7	0,03	14,26
11	0,01	1,95
13	0,02	0,04

De acuerdo con ello, en el valor de intervalo ácido a neutro de pH, con los filtros PET dotados con PVAm en el sentido de la invención, pueden adsorberse cantidades de cromato de hasta 14,3 mg/g del material de soporte, mientras los materiales no dotados no exhiben una adsorción significativa de cromato.

5 Ejemplo 2 de realización

Inmovilización de quitosano en algodón mediante química húmeda y adsorción de oxoaniones desde aguas cargadas, en el ejemplo de cromato.

A. Materiales y sustancias químicas usados

10 Como sustrato textil sirvió un tejido común en el mercado, de algodón (BW) con un peso superficial de 170 g/m² (WFK Testgewebe GmbH, Brüggen).

Como polielectrolito se usó un quitosano disponible comercialmente de la compañía ChiPro GmbH (Bremen).

B. Inmovilización de quitosano por química húmeda sobre algodón

15 Se disuelven 12,5 mmol de quitosano en 50 mL de ácido acético diluido (1%), se añaden 40 mL de H₂O (dest.) y se enfría la solución a 0°C. Se ajusta el valor de pH de la solución con soda cáustica (0,5 mol/L) a pH 5-6 y se añaden 0,42 g de cloruro de cianuro disueltos en 5 mL de 1,4-dioxano. Se agita la carga por 2 h a 0°C, después se lleva a temperatura ambiente y se completa a 100 mL. A continuación se sumerge el tejido climatizado de algodón hasta una absorción de licor de mínimo 100 % y se seca a 80 °C. Se fija a 130 °C por 3 min. A continuación se lava con un amortiguador con el valor de pH 4,66 (diluido 1:1 con H₂O) y se enjuaga con agua hasta que el agua de lavado es neutra. Se seca el tejido a 80°C, se climatiza y se determina el cubrimiento. El procedimiento conduce a un cubrimiento permanente de quitosano de 2,0 % en peso (+/- 10 %).

C. Adsorción de cromato

25 Para la determinación de la carga máxima de cromato se depositaron los tejidos de algodón dotados con quitosano en cada caso en 5 ml de solución de 1 g/L de cromato, de diferentes valores de pH (valor de intervalo de pH 3 - 13, ajustado con ácido clorhídrico o soda cáustica diluidos) y se dejaron allí por 30 min. Se enjuagaron las muestras durante 1 min con agua destilada y se repitió el procedimiento. A continuación se enjuagaron nuevamente las muestras y se secaron durante la noche a temperatura ambiente. Después de una evaluación visual (color de cromato), sometiendo las muestras a microondas, se les realizó digestión en un HNO₃ al 70% y se determinó cuantitativamente el contenido de cromo por medio de ICP-OES. La Ilustración 6 muestra fotografías de los tejidos de algodón después del tratamiento con cromato.

30 La tabla 2 muestra los resultados cuantitativos de análisis de la adsorción de cromato.

Tabla 2: adsorción de cromato [mg/g] dependiente del valor de pH sobre tejidos de algodón dotados con quitosano, en comparación con material no dotado.

Valor de pH	Adsorción de cromato en algodón no tratado [mg/g]	Adsorción de cromato en algodón dotado con quitosano [mg/g]
3	0,59	5,40
5	0,23	4,03
7	0,10	1,44
11	0,05	0,08

(Cont.)		
Valor de pH	Adsorción de cromato en algodón no tratado [mg/g]	Adsorción de cromato en algodón dotado con quitosano [mg/g]
13	0,06	0,09

De acuerdo con ello, en el valor de intervalo ácido de pH, con los tejidos de algodón dotados con quitosano en el sentido de la invención, pueden adsorberse cantidades de cromato de hasta 5,4 mg/g del material de soporte, mientras los materiales no dotados no exhiben una adsorción significativa de cromato. Sin embargo, se muestra mediante el equipamiento con quitosano en el valor de intervalo neutro de pH, todavía una adsorción de cromato de aproximadamente 1,4 mg/g.

Ejemplo de realización 3

Inmovilización de quitosano por química húmeda sobre algodón, con subsiguiente transformación en cuaternarios de los grupos amino libres y adsorción de oxoaniones desde aguas cargadas, en el ejemplo de cromato.

10 A. Materiales y sustancias químicas usados

Como sustrato textil sirvió un tejido común en el mercado de algodón (BW) con un peso superficial de 170 g/m² (WFK Testgewebe GmbH, Brüggem).

Como polielectrolito se usó un quitosano comercialmente disponible de la compañía ChiPro GmbH (Bremen).

15 Para la transformación en cuaternarios de los grupos amino libres del quitosano unido, se usaron formaldehído, borohidruro de sodio, yodometano y yoduro de sodio (todos > 99 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Múnich).

B. Inmovilización de quitosano por química húmeda sobre algodón y subsiguiente transformación en cuaternarios de los grupos amino libres

20 Se inmoviliza de modo permanente quitosano en un tejido de algodón. Se suspenden 10 g del material climatizado en 500 mL de H₂O/metanol (1:1), se añade 0,1 mol de formaldehído. Se agita la carga por 4 h, entonces se añaden 20 mL de solución al 10% de NaBH₄ y se agita por otras 2 h. A continuación se retira el tejido y se suspende en 150 mL de N-metil-2-pirrolidona. Se añaden 20 mL de soda cáustica (1 mol/L), 2 mL de yodometano y a la carga se añade tanto yoduro de sodio hasta que se tiene como resultado una solución 0,2 mol/L. Se agita la carga durante 12 h a 50°C.

C. Adsorción de cromato

25 Para la determinación de la carga máxima de cromato se depositaron los tejidos de algodón dotados con quitosano transformado en cuaternario en cada caso en 5 ml de solución de 1 g/L de cromato, de diferentes valores de pH (valor de intervalo de pH 3 - 13, ajustado con ácido clorhídrico o soda cáustica diluidos) y se dejaron allí por 30 min. Se enjuagaron las muestras durante 1 min con agua destilada y se repitió el procedimiento. A continuación se enjuagaron nuevamente las muestras y se secaron durante la noche a temperatura ambiente.

30 Después de una evaluación visual (color de cromato), sometiendo las muestras a microondas, se les realizó digestión en un HNO₃ al 70% y se determinó cuantitativamente el contenido de cromo por medio de ICP-OES. La Ilustración 7 muestra fotografías de los tejidos de algodón después del tratamiento con cromato.

35 De acuerdo con ello, en el valor de intervalo ácido de pH, con los tejidos de algodón dotados con quitosano transformado en cuaternario en el sentido de la invención, pueden adsorberse cantidades de cromato de hasta 6,8 mg/g del material de soporte, mientras los materiales no dotados no exhiben una adsorción significativa de cromato. Sin embargo, mediante la subsiguiente transformación en cuaternario del quitosano en el sentido de la invención, las cantidades adsorbidas de cromato en el intervalo neutro pueden aumentar drásticamente de aproximadamente 1,4 mg/g a 6,7 mg/g.

40 Tabla 3: Adsorción de cromato [mg/g] dependiente del valor de pH sobre tejidos de algodón dotados con quitosano transformado en cuaternario, en comparación con material no dotado.

Valor de pH	Adsorción de cromato en algodón no tratado [mg/g]	Adsorción de cromato en algodón dotado con quitosano [mg/g]
3	0,59	6,84

(Cont.)		
Valor de pH	Adsorción de cromato en algodón no tratado [mg/g]	Adsorción de cromato en algodón dotado con quitosano [mg/g]
5	0,23	6,66
7	0,10	6,69
11	0,05	0,08
13	0,06	0,08

REIVINDICACIONES

1. Uso de materiales poliméricos de soporte que exhiben una dotación con polielectrolitos catiónicos inmovilizados, que son adecuados para adsorber iones metalato aniónicos desde soluciones acuosas, para la unión de oxoaniones metálicos desde solución acuosa a un valor de $\text{pH} < 8$.
- 5 2. Uso de materiales poliméricos de soporte que exhiben una dotación con polielectrolitos catiónicos inmovilizados, que son adecuados para adsorber iones metalato aniónicos desde soluciones acuosas, para la fabricación de filtros para oxoaniones metálicos en solución acuosa con un valor de $\text{pH} < 8$.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los materiales de soporte son materiales textiles.
- 10 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** los materiales de soporte son estructuras textiles planas.
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado porque** los polielectrolitos están inmovilizados sobre estructuras textiles planas de poliéster, poliamida, poliacrilonitrilo, algodón o viscosa.
- 15 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los polielectrolitos catiónicos tienen funcionalidad amina o amonio.
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** los polielectrolitos catiónicos contienen funciones amonio transformadas en cuaternarias.
8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los polielectrolitos catiónicos inmovilizados son polivinilamina, polivinilguanidina, polialquilamina, polialilguanidina o quitosano así como sus derivados transformados en cuaternarios.
- 20 9. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los iones metálicos aniónicos son oxoaniones, elegidos de entre cromatos, arsenatos, wolframatos, molibdatos o vanadatos.

Fig. 1

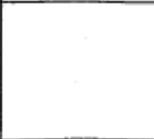
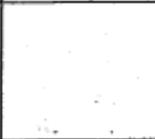
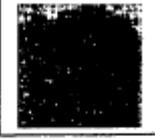
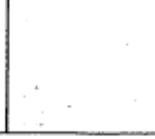
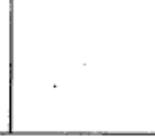
Valor de pH	pH 3	pH 5	pH 7	pH 11	pH 13
PET original					
PET dotado de					

Ilustración 5: fotografías de fieltros de PET no tratados y dotados de polivinilamina, después de adsorción de iones cromato, dependiente del valor de pH

Fig. 2

Valor de pH	pH 3	pH 5	pH 7	pH 11	pH 13
Algodón original					
Algodón equipado con quitosano					

Ilustración 6: fotografías de tejidos de algodón no tratados y dotados con quitosano, después de adsorción de iones cromato, dependiente del valor de pH

Fig. 3

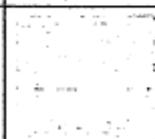
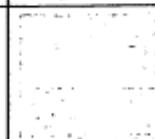
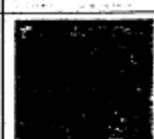
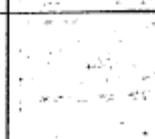
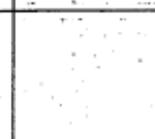
Valor de pH	pH 3	pH 5	pH 7	pH 11	pH 13
Algodón original					
Algodón equipado con quitosano y transformado en cuaternario					

Ilustración 7: fotografías de tejidos de algodón no tratados y dotados con quitosano transformado en cuaternario, después de adsorción de iones cromato, dependiente del valor de pH