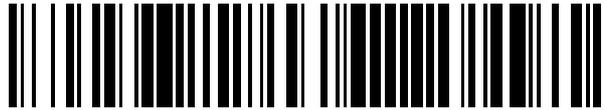


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 747**

51 Int. Cl.:

B01J 43/00 (2006.01)

B01J 49/45 (2007.01)

B01D 15/38 (2006.01)

B01D 15/36 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2008 PCT/NL2008/050574**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2009 WO09028944**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2008 E 08793866 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 2188052**

54 Título: **Procedimiento para separar especies cargadas de un sistema acuoso**

30 Prioridad:

29.08.2007 EP 07115229

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

20.02.2020

73 Titular/es:

AFIRA IPR B.V. (100.0%)

N-laag, Den Dolech 2

5612 AZ Eindhoven, NL

72 Inventor/es:

CUSTERS, JOHANNES PETRUS ALDEGONDA;

SABLONG, RAFAËL JEAN;

LEERMAKERS, FRANCISCUS ADRIANUS MARIA;

KEURENTJES, JOHANNES THEODORUS

FAUSTINUS y

VAN ASSELDONK, DIRK THEODORUS ANDREAS

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 743 747 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

Procedimiento para separar especies cargadas de un sistema acuoso

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para separar una especie cargada de un sistema acuoso usando un sistema polimérico anfóptico. Más particularmente, el procedimiento puede ser un procedimiento para la desmineralización o el ablandamiento de flujos de agua usando sistemas poliméricos anfópticos particulares.

Antecedentes de la invención

[0002] Los sistemas de desmineralización o ablandamiento actuales a menudo emplean resinas de intercambio de iones, por ejemplo en las plantas de purificación de agua, o los productos químicos de ablandamiento, por ejemplo en máquinas lavadoras de lavandería y máquinas lavavajillas. La principal desventaja de las resinas es que pierden su capacidad de intercambio iónico después de un periodo de tiempo y necesitan ser regeneradas. Esta etapa de regeneración implica el uso de productos químicos adicionales tales como ácidos, bases o sales. Estos productos químicos son dañinos para el medio ambiente porque pueden provocar una salinización. Sucede lo mismo con los productos químicos de ablandamiento usados en las formulaciones de lavado usadas en las máquinas lavadoras de lavandería y las máquinas lavavajillas. La salinización se conoce como la acumulación de sales minerales solubles cerca de la superficie del suelo, habitualmente provocada por el flujo capilar del agua del agua subterránea salina. Donde el índice de evaporación superficial es alto, la irrigación puede exacerbar el problema humedeciendo el suelo y provocando que el agua sea extraída de los niveles más profundos conforme el agua se evapora de la superficie. La evaporación del agua pura deja las sales tras de sí, lo que les permite acumularse, y pueden alcanzar concentraciones tóxicas para las plantas, esterilizando así el terreno.

[0003] Los sistemas de desmineralización o ablandamiento alternativos pueden estar basados en resinas de intercambio de iones termorregenerables. Estas resinas se pueden regenerar a temperaturas inferiores o superiores a la temperatura a la que se usan sin la adición de productos químicos.

[0004] Las patentes US 4.152.496, WO 2005/103124 y US 2005/0234141, revelan una resina de polianfólito (copolímeros híbridos) que se puede regenerar térmicamente y que es capaz de eliminar iones de un flujo de agua. En particular, las patentes WO 2005/103124 y US 2005/0234141 divulgan una resina de polianfólito que comprende un copolímero macroporoso "anfitrión" y un segundo polímero "huésped" contenido en los poros del copolímero macroporoso "anfitrión". La resina de polianfólito se puede preparar en un solvente no acuoso mediante la reticulación de un poliácrlato con cloruro de vinilbencilo en presencia de divinilbenceno como agente reticulante seguida de la conversión de los grupos de cloruro en grupos amino. Cuando la resina de polianfólito se pone en contacto con agua, los grupos carboxílicos y amino se ionizarán y formarán zwitteriones consistentes en grupos de carboxilato y amonio. Al entrar en contacto con la resina en una etapa posterior con una solución salina, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 5° a 25 °C, los cationes de sal y el anión de sal se enlazarán con los grupos de amonio y carboxilato, respectivamente. La sal se puede eliminar en una etapa posterior a temperaturas más altas, preferiblemente de alrededor de 60 °C a 100 °C, para regenerar la resina original. Una desventaja de dichas resinas termorregenerables es que las temperaturas necesarias para la regeneración y que las diferencias de temperatura entre el enlace de los iones de sal y la regeneración de la resina termorreversibles son bastante altas (al menos 35 °C) y que, por lo tanto, estos sistemas son energéticamente inefectivos.

[0005] Se cree que la regeneración de esta resina se basa en el principio de que, a temperaturas altas, las sales se lavan más fácilmente de la resina cuando los grupos funcionales cargados positivos y negativos de la resina son colocan cerca los unos de los otros y, por lo tanto, no tienen necesidad de contraiones.

[0006] Otro sistema polimérico termorregenerable conocido en la técnica se describe en la patente WO 2005/049679. Este sistema polimérico comprende un polímero no iónico que comprende grupos terminales aniónicos y se puede usar para eliminar cationes de metal multivalentes de un sistema acuoso. La patente WO 2006/078163 divulga un sistema polimérico similar que tiene grupos catiónicos. Estos sistemas poliméricos enlazan iones a temperaturas superiores a la temperatura de micelización crítica (CMT) y se pueden regenerar a temperaturas inferiores a la CMT. Véase también Custers et al., J. Am. Chem. Soc. 127, 1594 - 1595, 2005 y Lauw et al., Langmuir 22, 10932 - 10941, 2006. La desventaja de estos sistemas es que el enlace se produce a elevadas temperaturas mientras que la regeneración se produce a temperaturas inferiores. Un sistema invertido, es decir, la regeneración a una temperatura superior a la CMT, sería, sin embargo, más preferible en algunas aplicaciones tales como las lavadoras de lavandería y las máquinas lavavajillas.

[0007] Otra desventaja de los sistemas poliméricos según las patentes WO 2005/049679 y WO 2006/078163 es que, en los procedimientos de enlace termorreversibles, donde los sistemas poliméricos y una fase acuosa de

extracción de catión de metal se separan por una membrana semipermeable, el efecto Donnan (también conocido como equilibrio de Gibbs-Donnan) provoca una distribución desigual de los iones a ambos lados de la membrana, lo que previene la extracción de iones metálicos fuera del sistema polimérico a la fase acuosa de extracción si esta última tiene una fuerza iónica baja. En consecuencia, cuando se usan tales sistemas poliméricos, las fases acuosas de extracción con una alta fuerza iónica deben emplearse para "sacar los cationes enlazados a los sistemas poliméricos.

[0008] La patente WO 96/06134, divulga geles sensibles a base de *N*-isopropilacrilamida, ácido acrílico y acrilamida.

[0009] Alvarez-Lorenzo et al., Langmuir 17, 3616 - 3622, 2001 divulgan un gel termosensible de polianfólito que comprende grupos de carboxilato y amonio.

[0010] Balamurugan et al., Langmuir 19, 2545 - 2549, 2003, divulgan cepillos de poli(*N*-isopropilacrilamida) injertados en monocapas autoensambladas mezcladas de oro por polimerización por radicales mediante transferencia atómica.

[0011] Zhang et al., Polymer 46, 7695 - 7700, 2005, divulgan una red semi-interpenetrada (semi-IPN) compuesta por un copolímero reticulado de acrilamida/ácido acrílico y cloruro de polialilamonio lineal.

[0012] La patente US 4.202.737 divulga un procedimiento de desalinización en el que una resina de intercambio de iones térmicamente regenerable con grupos de ácido libres débilmente ácidos y grupos de base libres débilmente básicos se pone en contacto con una solución de alimentación acuosa que contiene una sal de un ácido fuerte. Por lo tanto, la resina de intercambio de iones térmicamente regenerable solo tiene grupos de ácido libres neutros y grupos básicos libres neutros. La resina de intercambio de iones térmicamente regenerable puede ser una resina híbrida como, por ejemplo, la que se describe en la patente US 3.991.017, es decir que contiene dos fases de copolímero reticulado (IPN). La resina de intercambio de iones térmicamente regenerable también puede ser una resina de intercambio de iones compuesta, como la que se describe, por ejemplo, en la patente US 3.645.922, es decir, que contiene partículas compuestas de resinas dispersas en una matriz homogénea de un material polimérico reticulado insoluble en agua.

[0013] Antes de o durante la etapa de puesta en contacto con la solución de alimentación acuosa, los grupos de base libres débilmente básicos se convierten en la forma de carbonato de estos grupos de base libres débilmente básicos, por ejemplo grupos de hidrógenocarbonato de amonio que tienen la fórmula general resina- $[N(R_3)H^+][HCO_3^-]$. Durante la etapa de puesta en contacto, el anión HCO_3^- se intercambia por el anión de la sal del ácido fuerte formando así una sal del catión de la sal del ácido fuerte y del anión HCO_3^- liberado, donde dicha sal del catión de la sal del ácido fuerte y del anión HCO_3^- liberado reacciona con los grupos de ácido libres débilmente ácidos neutros bajo la formación de ácido carbónico (H_2CO_3), donde los grupos de ácido libre débilmente ácidos neutros se convierten en su forma salina. En consecuencia, durante todo el procedimiento de desalinización, los grupos ácidos y los grupos básicos permanecen neutros (ya sea en la forma libre o en la forma salina).

[0014] La patente US 3.991.017 divulga copolímeros híbridos (o IPN) que contienen grupos funcionales de intercambio de iones (catiónicos y/o aniónicos), donde los copolímeros híbridos contienen un anfitrión macrorreticular reticulado de un monómero poliinsaturado y un monómero monoetilénicamente insaturado, donde dicho anfitrión macrorreticular reticulado se rellena parcialmente con una fase de copolímero de gel reticulado de un monómero poliinsaturado y un monómero monoetilénicamente insaturado. Por lo tanto, el copolímero híbrido consiste en dos fases de copolímero reticuladas.

[0015] La patente US 3.645.922 divulga un adsorbente compuesto que es capaz de ser regenerado mediante elución con soluciones acuosas salinas a una temperatura superior a la temperatura en la que se produce la adsorción. El adsorbente compuesto se encuentra en forma de partículas compuestas, donde las partículas compuestas comprenden resinas de intercambio de iones ácidas y básicas que están dispersas en una matriz homogénea de un material polimérico insoluble en agua, donde este último es un polielectrolito reticulado o un copolímero reticulado que tiene grupos funcionales hidrófilos neutros.

[0016] Mohan and Geckeler, React. Funct. Polym. 67, 144 - 155, 2007, divulgan hidrogeles de polianfólito (redes interpenetradas) compuestas de unidades cargadas positiva y negativamente. Los hidrogeles se preparan a partir de poli(acrilato de (*N*-isopropilacrilamida-co-sodio) y poli(etilenimina). El uso de estos hidrogeles de polianfólito en los procedimientos de separación iónica no se describe explícitamente.

[0017] Obviamente, existe una necesidad en la técnica de un sistema de intercambio de iones que se pueda regenerar a temperaturas moderadas sin la adición de productos químicos.

Resumen de la invención

[0018] La presente invención se refiere a un procedimiento para separar una especie cargada de un sistema acuoso, donde el procedimiento comprende las etapas siguientes:

(a) un primer sistema acuoso que comprende las especies cargadas se pone contacto a una primera temperatura con un sistema polimérico anfólitico que comprende grupos catiónicos y aniónicos, donde la especie cargada se enlaza al sistema polimérico anfólitico; y

(b) el sistema polimérico anfólitico se pone en contacto con un segundo sistema acuoso a una segunda temperatura, donde la especie cargada se libera al segundo sistema acuoso, donde la segunda temperatura es superior a la primera temperatura y donde la segunda temperatura es inferior a 60 °C; y donde el sistema polimérico anfólitico comprende una red semi-interpenetrada (semi-IPN) que comprende: (i) de 40 mol % a 98 mol%, de un monómero LCST que es un monómero que proporciona una LCST a un homopolímero o copolímero de dicho monómero; (ii) de 1 mol % a 40 mol % de un monómero catiónico; (iii) de 1 mol % a 40 mol % de un monómero aniónico; y (iv) de 0,1 mol % a 1 mol % de un agente reticulante, en función de la cantidad molar total de monómeros del sistema de polímero anfólitico, siempre que la suma de los componentes (i) a (iv) sea de 100 mol %, donde la cantidad molar de los monómeros catiónicos es aproximadamente igual a la cantidad molar de los monómeros aniónicos, donde al aumentar la temperatura de la primera temperatura a la segunda temperatura, las cargas de los grupos catiónicos y/o aniónicos en el sistema de polímero anfólitico quedan esencialmente neutralizadas, y donde la neutralización de carga en el sistema de polímero anfólitico debe entenderse como una neutralización de carga causada por la agregación de los grupos cargados del propio sistema polimérico.

Breve descripción de las figuras.

[0019]

La Figura A muestra una estructura de una semi-IPN.

La Figura B muestra otra estructura de una semi-IPN.

La Figura C muestra una estructura de un polímero injertado.

La Figura D muestra una estructura de un sistema micelar.

La Figura E muestra una estructura de un cepillo de polímero.

La Figura F muestra una estructura de un sistema polimérico libre.

Descripción detallada de la invención

[0020] El verbo "comprender" tal y como se usa en esta descripción y en las reivindicaciones y sus conjugaciones se usan en su sentido no limitativo para indicar que los elementos que siguen a la palabra están incluidos, pero los artículos no específicamente mencionados no están excluidos. Además, la referencia a un elemento mediante el artículo indefinido "un" o "una" no excluye la posibilidad de que más de uno del elemento estén presentes, a menos que el contexto requiera claramente que haya uno solo de los elementos. Por lo tanto, el artículo indefinido "un" o "una" indica normalmente "al menos uno".

[0021] Según la presente invención, los primeros y segundos sistemas acuosos pueden originarse a partir de una única alimentación acuosa. Además, el primer y el segundo sistema acuoso puede ser el mismo sistema acuoso. Por ejemplo, dentro del campo de la presente invención es un procedimiento donde una alimentación acuosa se alimenta a una máquina lavadora equipada con un medio para el ablandamiento del agua, donde dicho medio comprende el sistema polimérico anfólitico según la invención, donde en dicho medio una cantidad de agua se somete en primer lugar a la etapa (a), donde después una parte mayor de la cantidad de agua se alimenta a la máquina lavadora y una parte menor se deja en el medio para el ablandamiento del agua. Después del procedimiento de lavado, que en Europa normalmente se lleva a cabo a una temperatura en el rango de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 95 °C, se finaliza, el agua de lavado se utiliza para calentar la parte menor de la cantidad de agua en el medio para el ablandamiento del agua, por ejemplo a través de un intercambiador térmico, de modo que tiene lugar la etapa (b) del procedimiento según la presente invención.

[0022] A diferencia del principio de funcionamiento de los copolímeros híbridos de acuerdo con las patentes US 4.152.496, WO 2005/103124 y US 2005/0234141, se cree que el aumento de temperatura induce el encogimiento del sistema de polímero, lo que induce el cambio en la densidad de carga de al menos uno de los dominios catiónicos o aniónicos, haciendo mucho más fuerte el efecto de neutralización de carga y, por lo tanto, la temperatura de regeneración, es decir la temperatura en la cual etapa (b), se produce, inferior. De forma adicional, debido al encogimiento del sistema polimérico anfólitico según la presente invención a temperatura elevada, se cree que las especies cargadas se "expulsan" del sistema polimérico anfólitico.

[0023] Según la invención, al aumentar la temperatura desde la primera temperatura hasta la segunda temperatura, las cargas de los dominios catiónicos y/o aniónicos en el sistema de polímero anfólitico quedan esencialmente neutralizadas. Además, se produce el encogimiento del sistema de polímero anfólitico expulsando así las especies cargadas enlazadas hacia el segundo sistema acuoso. La neutralización de carga "dentro del"

sistema de polímero anfólitico debe entenderse como una neutralización de carga provocada por la "agregación" de los dominios cargados del propio sistema polimérico. Por consiguiente, en una forma de realización preferida de la presente invención, el sistema polimérico anfólitico muestra una neutralización de carga inducida por la temperatura.

5

[0024] Según la presente invención, se prefiere por lo tanto que la diferencia de temperatura entre la segunda temperatura y la primera temperatura sea inferior a 35 °C, más preferiblemente 30 °C o menos y de la forma más preferible 25 °C o menos.

10

[0025] Además, también se prefiere que la temperatura de regeneración (segunda temperatura) sea inferior a 60 °C, más preferiblemente 55 °C o menos, aún más preferiblemente 50 °C o menos y de la forma más preferible 45 °C o menos.

15

[0026] Según la presente invención, el sistema polimérico anfólitico es más eficiente que los sistemas poliméricos anfóliticos conocidos de la técnica anterior ya sea porque se puede regenerar a menos de 60 °C o porque la diferencia de temperatura entre la segunda temperatura y la primera temperatura es inferior a 35 °C. Preferiblemente, se emplea un sistema polimérico anfólitico que cumple ambos requisitos, es decir, que se puede regenerar a una temperatura inferior a 60 °C y en el que la diferencia de temperatura entre la segunda temperatura y la primera temperatura es inferior a 35 °C.

20

[0027] Una importante ventaja del sistema polimérico anfólitico según la invención es que, para la extracción de las especies cargadas del sistema polimérico anfólitico al segundo sistema acuoso, resulta innecesario emplear un segundo sistema acuoso con una fuerza iónica alta. Por consiguiente, el segundo sistema acuoso puede incluso ser agua desmineralizada pura y también puede comprender uno o más solventes orgánicos polares opcionalmente próticos.

25

[0028] Dado que el sistema polimérico anfólitico será extremadamente útil en los procedimientos de desmineralización y ablandamiento de las corrientes acuosas, se prefiere que las especies cargadas sean especies iónicas, más preferiblemente especies catiónicas y/o aniónicas, donde las especies catiónicas son preferiblemente cationes metálicas. Como resultará evidente para el experto en la materia, un catión metálico puede ser monovalente, bivalente o multivalente y algunos ejemplos adecuados de tal catión metálico incluyen Na⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, V⁵⁺ y Cr⁶⁺. El catión metálico es más preferiblemente Ca²⁺. Las especies aniónicas son preferiblemente aniones inorgánicos, por ejemplo Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ y similares, y los aniones orgánicos derivados de, por ejemplo, los ácidos orgánicos, por ejemplo carboxilatos, sulfonatos y fosfonatos.

30

[0029] El sistema polimérico anfólitico también será muy adecuado para la concentración de especies cargadas, donde el segundo sistema acuoso se recicla en el procedimiento.

35

[0030] La diferencia entre la segunda temperatura y la primera temperatura es preferiblemente de entre 1 °C – 50 °C, más preferiblemente 2 °C - 20 °C, siempre que la segunda temperatura sea inferior a 60 °C. De forma alternativa, se prefiere que la primera temperatura sea de entre 0 °C y 100 °C, más preferiblemente de entre 2 °C a 50 °C, siempre que la diferencia de temperatura entre la segunda temperatura y la primera temperatura sea inferior a 35 °C. De la forma más preferible, el sistema polimérico anfólitico según la presente invención cumple ambos requisitos, es decir, que la diferencia entre la segunda temperatura y la primera temperatura es preferiblemente de entre 1 °C - 50°C, más preferiblemente 2 °C a 20 °C, siempre que la segunda temperatura sea inferior a 60 °C y que la primera temperatura sea de entre 0 °C y 100°C, más preferiblemente de entre 2 °C a 50 °C, siempre que la diferencia de temperatura entre la segunda temperatura y la primera temperatura sea inferior a 35 °C.

40

45

[0031] El procedimiento según la presente invención puede preferiblemente llevarse a cabo de forma reversible. Esto quiere decir que el procedimiento según la presente invención puede comprender más de una secuencia de etapas (a) y (b), por ejemplo una secuencia de tres etapas consecutivas (a) y (b).

50

[0032] Sin limitarse a la teoría, se cree que, a la primera temperatura del procedimiento para separar una especie cargada de un sistema acuoso, los dominios catiónicos quedarán esencialmente neutralizados por aniones externos y los dominios aniónicos quedarán esencialmente neutralizados por cationes externos. Cuando la temperatura se eleva desde la primera temperatura hasta la segunda temperatura, las partes hidrófobas del sistema de polímero anfólitico, por ejemplo las partes que muestran un comportamiento LCST, colapsarán y se "agregarán" llevando así a los dominios aniónicos y catiónicos a su adyacencia y guiando la neutralización de carga en el propio sistema polimérico anfólitico. El resultado es que los cationes y aniones externos son expulsados del sistema de polímero anfólitico.

55

El sistema polimérico anfólitico

60

[0033] El sistema polimérico anfólitico según la presente invención comprende dominios catiónicos y aniónicos. Aunque no es explícitamente necesario, el sistema de polímero anfólitico es preferiblemente de carga neutra.

[0034] En la presente, un sistema polimérico anfótero es un sistema que comprende dominios catiónicos y aniónicos. Sin embargo, esto no significa que, en cualquier condición, el sistema tenga cargas aniónicas y catiónicas al mismo tiempo. Es concebible que haya valores de pH donde el sistema es catiónico completo (pH bajo, alrededor de < 4,5) y valores de pH donde el sistema es aniónico completo (pH alto, alrededor de > 9).

[0035] Según la invención, el sistema polimérico anfótero se selecciona entre redes semi-interpenetradas. Dichos sistemas poliméricos se conocen en principio en la técnica.

[0036] Una "red polimérica interpenetrada" (IPN) debe entenderse como una combinación de dos o más polímeros en forma de red, que se sintetizan en yuxtaposición o como una red polimérica reticulada sujeta mediante entrelazamientos permanentes (catenación), donde los entrelazamientos habitualmente no constituyen enlaces covalentes sino "enlaces topológicos" (es decir, enlaces no covalentes), por ejemplo enlaces de H. Una "red semi-interpenetrada (semi-IPN)" designa una red polimérica de dos o más polímeros, donde un polímero es reticulable o reticulado y el otro es no reticulado (véase, por ejemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Vol. 8; John Wiley & Sons, Nueva York (1984) p. 279-332). De este modo, en las redes interpenetradas (IPN) y en las redes semi-interpenetradas (semi-IPN), el sistema de polímero consiste básicamente en al menos dos partes de polímero entrelazadas. En el caso de una IPN, las partes individuales están reticuladas mientras que para una semi-IPN al menos una de las partes poliméricas no está reticulada. Para la IPN, así como para la semi-IPN, esto implica que ambas partes no están enlazadas de manera covalente entre sí.

[0037] Por consiguiente, una (semi)-IPN tiene preferiblemente una de las siguientes estructuras:

- una matriz polimérica reticulada que comprende un monómero LCST, un monómero catiónico y un agente reticulante, entrelazados por al menos un homopolímero o copolímero que comprende un monómero aniónico (figura A);
- una matriz polimérica reticulada que comprende un monómero LCST, un monómero aniónico y un agente reticulante, entrelazados por al menos un homopolímero o copolímero que comprende un monómero catiónico;
- una matriz polimérica reticulada que comprende un monómero LCST y un agente reticulante, entrelazados por al menos dos homo y/o copolímeros diferentes, donde un polímero comprende un monómero catiónico y el otro polímero comprende un monómero aniónico (figura B); y
- (al menos) dos matrices poliméricas reticuladas entrelazadas entre sí, donde una matriz comprende un monómero LCST, un monómero catiónico y un agente reticulante y donde la segunda matriz comprende un monómero aniónico y un agente reticulante y opcionalmente también un monómero LCST.

[0038] Un hidrogel copolimerizado aleatorio tiene preferiblemente la estructura siguiente:

- una matriz polimérica reticulada que comprende un monómero LCST, un monómero catiónico, un monómero aniónico y un agente reticulante.

[0039] Un polímero injertado tiene preferiblemente una de las siguientes estructuras:

- una matriz polimérica reticulada ramificada, donde el esqueleto del polímero comprende un monómero LCST y un agente reticulante, y las cadenas laterales, opcionalmente ramificadas, de la matriz polimérica comprenden un homopolímero o un copolímero que comprende un monómero aniónico y un monómero catiónico (es decir, que el polímero ramificado comprende cadenas laterales aniónicas y catiónicas; figura C); y
- una matriz polimérica reticulada ramificada, donde el esqueleto consiste en el polímero que comprende un monómero LCST, un agente reticulante y un monómero iónico (catiónico o aniónico o una mezcla de los mismos), y las cadenas laterales opcionalmente ramificadas comprenden un homopolímero o un copolímero que comprende un monómero iónico con una carga opuesta a la del monómero iónico comprendido por el esqueleto.

[0040] Un sistema micelar tiene preferiblemente una de las siguientes estructuras:

- un sistema polimérico que comprende al menos dos tensioactivos, donde un primer tensioactivo comprende una cola hidrófoba (por ejemplo, poliestireno) y uno o más grupos de cabeza aniónica y donde un segundo tensioactivo comprende una cola hidrófoba conectada a un copolímero en bloque que comprende un monómero LCST y uno o más grupos de cabeza catiónica, donde los dos tensioactivos forman una micela mezclada (figura D); y
- un sistema polimérico que comprende al menos dos tensioactivos, donde un primer tensioactivo comprende una cola hidrófoba (por ejemplo, poliestireno) y uno o más grupos de cabeza catiónica y donde un segundo tensioactivo comprende una cola hidrófoba, conectada a un copolímero en bloque de un monómero LCST y uno o más grupos de cabeza aniónica, donde los dos tensioactivos forman una micela mezclada.

[0041] Un cepillo de polímero tiene preferiblemente una de las siguientes estructuras:

- 5 ◦ un polímero de esqueleto con cadenas laterales, donde las cadenas laterales comprenden un monómero LCST y un monómero iónico (catiónico o aniónico), donde el esqueleto comprende un monómero iónico con una carga opuesta a la del monómero iónico comprendida por las cadenas laterales (figura E);
- 10 ◦ un esqueleto con cadenas laterales más cortas y más largas, donde las cadenas laterales más largas comprenden un monómero LCST y un monómero iónico (catiónico o aniónico) y las cadenas laterales más cortas comprenden un monómero iónico con una carga opuesta a la del monómero iónico comprendido por las cadenas laterales más largas;
- 15 ◦ una superficie de cepillo de polímero con cadenas laterales, donde las cadenas laterales comprenden un monómero LCST y un monómero iónico (catiónico o aniónico), donde la superficie comprende cargas iónicas con una carga opuesta a la del monómero iónico comprendido por las cadenas laterales; y
- 20 ◦ una superficie de cepillo de polímero con cadenas laterales cortas y largas, donde las cadenas laterales más largas comprenden un monómero LCST y un monómero iónico (catiónico o aniónico) y las cadenas laterales más cortas comprenden un monómero iónico con una carga opuesta a la del monómero iónico comprendido por las cadenas laterales más largas.

20 [0042] El sistema polimérico anfólitico según la presente invención también puede comprender un sistema polimérico libre que comprende al menos dos polímeros y/o copolímeros que interactúan entre sí. Las estructuras preferidas de esta forma de realización son una combinación de un copolímero en bloque que comprende un monómero LCST y un monómero aniónico y un copolímero en bloque que comprende un monómero catiónico y opcionalmente un monómero LCST (figura F).

25 [0043] Preferiblemente, el sistema de polímero anfólitico según la presente invención tiene una (pseudo) transición de fase en agua entre 0 °C y 100 °C, lo que implica que el sistema polimérico anfólitico tiene preferiblemente una LCST de 0° a 100 °C. El sistema polimérico anfólitico comprende un monómero LCST en una cantidad de 40 mol % a 98 mol %, en función de la cantidad molar total de monómeros del sistema de polímero anfólitico.

30 [0044] Según la presente invención, el sistema polimérico anfólitico comprende una red semi-interpenetrada (semi-IPN) que comprende (i) de 40 mol % a 98 mol % de un monómero LCST, (ii) de 1 mol % a 40 mol % de un monómero catiónico, (iii) de 1 mol % a 40 mol % de un monómero aniónico y (iv) de 0,1 mol % a 1 mol % de un agente reticulante, en función de la cantidad molar total de monómeros del sistema de polímero anfólitico, siempre que la suma de los componentes (i) a (iv) sea de 100 mol %. La cantidad molar de monómeros catiónicos es aproximadamente igual a la cantidad molar de monómeros aniónicos.

35 [0045] Preferiblemente, el sistema de polímero anfólitico tiene una densidad de carga total inferior al 42 %, más preferiblemente inferior al 40 % e incluso más preferiblemente inferior al 38 %. La carga total se define como $100 \% \cdot (\text{número de moles de monómeros cargados} / \text{número total cargado de moles de monómeros (cargados y no cargados)})$.

40 [0046] Según la presente invención, la (semi)-IPN se prepara de una manera secuencial o de una manera simultánea. Según el método secuencial, un polímero reticulado preformado se hincha en una mezcla que comprende un segundo monómero o un prepolímero de los mismos y un segundo agente reticulante, de modo que la segunda red se forma *in situ*. Por ejemplo, una matriz polimérica reticulada que comprende un monómero LCST, un monómero catiónico y un agente reticulante se hincha en una mezcla que comprende un monómero aniónico o un prepolímero de los mismos y un agente reticulante. Según el método simultáneo, los prepolímeros o los monómeros de ambas redes se mezclan con sus respectivos agentes reticulantes de modo que ambas redes se forman simultáneamente.

45 [0047] La presente especificación describe también un sistema de polímero que se puede obtener copolimerizando una mezcla de monómero que comprende (i) de 0,1 mol % a 99,9 mol %, preferiblemente de 40 mol % a 98 mol %, de un monómero LCST, (ii) de 0 mol % a 90 mol %, preferiblemente de 1 mol % a 40 mol % de un monómero catiónico, (iii) de 0,1 mol % a 10 mol %, preferiblemente de 0,1 mol % a 1 mol % de un agente reticulante, y (iv) en presencia de 0 mol % a 90 mol %, preferiblemente de 1 mol % a 40 mol %, de un polímero aniónico, en función de la cantidad molar total de monómeros en la mezcla de monómero y monómeros del polímero aniónico, siempre que la suma de los componentes (i) a (iv) sea de 100 mol %. Asimismo, se prefiere además que la proporción molar de los monómeros catiónicos a los monómeros aniónicos esté en el rango de 5:1 a 1:5, más preferiblemente de 2:1 a 1:2, aún más preferiblemente de 1,5:1 a 1:1,5; incluso aún más preferiblemente de 1,3:1 a 1:1,3, incluso aún más preferiblemente de 1,2:1 a 1:1,2, y de la forma más preferible de 1,1:1 a 1:1,1. De la forma más preferible, la cantidad molar de monómeros catiónicos es igual a la cantidad molar de unidades aniónicas del polímero aniónico.

50 [0048] Un monómero LCST se define aquí como un monómero que, al ser incorporado a un homopolímero o copolímero, proporciona una LCST (LCST significa "temperatura crítica de disolución inferior") a dicho

homopolímero o copolímero. Los monómeros LCST son preferiblemente monómeros de vinilo e isopropenilo que comprenden grupos funcionales. Tales grupos funcionales incluyen, pero no se limitan a, formamida, alquilamida, éter, alcohol, éster, amina, lactama, ácido carboxílico, éster de monoalquilo o arilo de ácido sulfúrico, ácido sulfónico de alquilo o arilo, éster de alquilo o arilo de ácido fosfórico, ácido fosfónico de P-arilo o alquilo, ácido fosfínico de dialquilo o arilo. Más preferiblemente el monómero LCST es *N*-(C₁ - C₁₂)alquil acrilamida, donde los grupos alquilo pueden ser independientemente lineales, ramificados o cíclicos. Más preferiblemente, el grupo alquilo es ramificado. De la forma más preferible, el monómero LCST es *N*-isopropilacrilamida (NIPAAm).

[0049] Los monómeros catiónicos son preferiblemente monómeros de vinilo e isopropenilo que contienen una forma catiónica de alquil o arilaminas primarias, secundarias o terciarias o de compuestos aromáticos heterocíclicos que contienen nitrógeno. La forma catiónica de las alquil o arilaminas primarias, secundarias o terciarias tiene preferiblemente la fórmula $CH_2=C(R)-R'-NR^1R^2.R^*X$, donde R = H, CH₃, R = ausente, un separador opcionalmente funcionalizado, R¹ y R² se seleccionan independientemente de H, alquilo lineal o ramificado C₁₋₁₂ o arilo C₆₋₁₂, X = halógeno o 1/2 SO₄, R* es H, alquilo lineal o ramificado C₁₋₁₂ o arilo C₆₋₁₂, más preferiblemente hidrocioruro de alilamina, CH₂=CHCH₂NH₂.HCl, o hidrocioruro de vinilpiridina, CH₂=CHC₅H₅N.HCl, o un polímero o copolímero de los mismos o sales de *N*-(aminoalquil)acrilamidas o metacrilamidas con la fórmula $CH_2=CRC(O)NH-R^3-NR^1R^2.R^*X$, R¹, R² y R* son tal y como se ha mencionado anteriormente y R³ = alquilo lineal o ramificado C₁₋₁₂, X = halógeno o 1/2 SO₄, de la forma más preferible el monómero catiónico es hidrocioruro de 2-(dimetilamino)etilacrilamida (DMEA³m.HCl), o un polímero o copolímero derivado.

[0050] Los monómeros aniónicos son preferiblemente monómeros de vinilo e isopropenilo que contienen un grupo aniónico de, por ejemplo, un ácido tal como carboxilato, sulfonato, fosfato, fosfonato, fosfinato. El grupo aniónico es preferiblemente un carboxilato. Según una forma de realización preferida particular de la invención, el monómero aniónico es ácido (met)acrilico en la forma aniónica. Según otra forma de realización preferida el monómero aniónico es *N*-(1-oxo-2-propenil)-β-alanina en la forma aniónica, CH₂=CHC(O)NHCH₂CH₂CO₂⁻.

[0051] Según una forma de realización preferida de la presente invención, el sistema polimérico anfótero comprende un grupo polimérico aniónico, preferiblemente un poliacrilato aniónico, preferiblemente con un PM en el rango de 500 a 3000000, de la forma más preferible de 5000 a 1250000, donde el poliacrilato tiene uno o más cationes metálicos alcalinos (tierra) como contraión. De la forma más preferible, el polímero aniónico es poliacrilato de sodio (PANa). Según otra forma de realización preferida el polímero aniónico es un polímero o copolímero de la sal de sodio de *N*-(1-oxo-2-propenil)-β-alanina.

[0052] El agente reticulante es más preferiblemente *N,N'*-metilbisacrilamida (MBAAm).

Ejemplos

Ejemplo 1 - Síntesis de una semi-IPN

[0053] Los geles se prepararon mediante copolimerización por radicales libres usando persulfato de amonio/*N,N,N,N'*-tetrametiletilendiamina (APS / TMEDA) como iniciador redox. Los productos químicos (con la excepción del APS) se cubrieron con agua bajo atmósfera de argón y la mezcla reactiva se agitó en un agitador magnético hasta que todos sólidos se disolvieron. Cuando fue necesario, se añadió NaCl para evitar la precipitación. A continuación, se añadió APS para iniciar la polimerización y, pasado 1 minuto, la barra de agitación magnética se retiró de la mezcla homogénea, que se dejó reaccionar lentamente durante al menos 12 horas en un hidrogel. El hidrogel se retiró del matraz y se puso en agua desionizada durante al menos un día, periodo durante el cual se renovó varias veces el agua. Finalmente se secó el hidrogel en un horno de secado durante 24 horas a 80 °C.

[0054] En la tabla 1, se proporciona la composición de cinco hidrogeles, con PAIA.HCl como hidrocioruro de polialilamina, NPAM como *N*-Piperidilacrilamida y DMBzEA³mCl como cloruro de acrililoxietil-(bencil)dimetilamonio.

Tabla 1 Composición de los hidrogeles (los equivalentes de mol se basan en la cantidad de NIPAAm).

		RX6	RX5	RX110	RX102	RX86
NIPAAm	[g]	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
PANa	[mol.eq]	0,05*	0,05#	0,185*	0,15*	0,15*
DMEA ³ m.HCl	[mol.eq]	0,05	-	0,18	-	0,15
PAIA.HCl	[mol.eq]	-	0,05*	-	-	-
DMBzEA ³ mCl	[mol.eq]	-	-	-	0,15	-
NPAM	[mol.eq]	-	-	0,33	0,33	0,33
MBAAm	[mol.eq]	0,005	0,005	0,2	0,006	0,006
APS	[mol.eq]	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
TMEDA	[mol.eq]	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
agua desgasificada	[mL]	44	44	44	44	44

* cantidad de cálculo basada en monómeros.
monómeros usados en lugar de polímero.

Ejemplo 2 - Experimento de enlace de calcio

5

[0055] Para determinar la capacidad de enlace de calcio del hidrogel según el Ejemplo 1, se introdujeron aproximadamente 250 mg de hidrogel seco en 100 mL de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de solución de CaCl_2 y $8,5 \cdot 10^3$ mol/L de NaCl, para una proporción de grupos aniónicos en el gel/mol total de Ca^{2+} de aproximadamente 2. La solución se mantuvo a 20 °C durante tres días para equilibrar, seguido de un equilibrado de tres días a 50 °C. Se tomaron muestras de 10 mL a ambas temperaturas y se analizó el calcio mediante valoración colorimétrica con EDTA. Adicionalmente, el hinchamiento de los geles se midió a ambas temperaturas pesando los geles en una báscula. Para cuantificar la eficacia y la eficiencia de las propiedades de enlace de calcio, se definieron y calcularon dos cantidades usando los datos experimentales:

10

$$Ca^{2+}_{\text{rojo}} = 100\% * \frac{[Ca^{2+}]_0 - [Ca^{2+}]_m}{[Ca^{2+}]_0} \quad [1]$$

15

con $\text{Ca}^{2+}_{\text{rojo}}$ como el porcentaje, la concentración de calcio que se ha reducido en comparación con la concentración total, $[Ca^{2+}]_0$ como el calcio de concentración total y $[Ca^{2+}]_m$ como el calcio de concentración medida. $\text{Ca}^{2+}_{\text{rojo}}$ es una medida de la eficacia de enlace de calcio del gel.

20

$$\theta = 100\% * \frac{2([Ca^{2+}]_0 V_0 - [Ca^{2+}]_m V_m)}{n_{An}} \quad [2]$$

25

con θ como la ocupación de gel o el enlace fraccional, V_0 como el volumen de líquido total, V_g como el volumen de gel, V_m como el volumen líquido fuera del gel y n_{An} como el número de moles de grupos aniónicos dentro del gel. θ_r es una medida de la eficiencia para el enlace de calcio del gel.

$$EF = \frac{Ca^{2+}_{\text{rojo},20C} - Ca^{2+}_{\text{rojo},50C}}{\varphi_{\text{gel},20C}} \quad [3]$$

30

[0056] Con EF como el factor de efectividad de un procedimiento de enlace/regeneración único y $\varphi_{\text{gel},20C}$ como el porcentaje del volumen total ocupado por el gel hinchado a 20 °C. Este factor representa el aumento de volumen del gel durante el enlace.

35

[0057] En la Tabla 2 se representan los resultados para cinco geles semi-IPN, llamados RX5, RX6, RX110, RX102 y RX 86. RX6 se sintetizó según la composición proporcionada en la Tabla 1. RX5 se obtuvo de forma similar usando el monómero de acrilato de sodio en vez de PANa y el catión usado fue hidrocloreuro de polialimamina (PAIA.HCl) en lugar de DMEA³m.HCl. En el experimento con RX86, se utilizó aproximadamente 1 g de gel seco en lugar de 250 mg de gel.

Tabla 2 (Resultados del enlace de calcio para cuatro geles semi-IPN)

Gel:	20 °C		50 °C		EF
	Ca ²⁺ _{rojo}	θ _r	Ca ²⁺ _{rojo}	θ _r	
RX5	18,6	18,5	5,4	4,9	3,0
RX6	22,1	23,1	0,1	1,0	3,3
RX102	36,2	17,3	15,9	7,1	9,5
RX110	25,6	11,5	8,5	3,5	15,4
RX86	81,6	9,0	24,8	2,7	3,9

[0058] En la tabla 2 se puede observar que todos los geles tienen una afinidad para los cationes de calcio a 20 °C, mientras que esta afinidad se reduce significativamente a una temperatura de 50 °C. A 50 °C, el gel tiene un volumen mucho más pequeño en comparación con el volumen a 20 °C debido al encogimiento. Normalmente, esto implicaría una densidad de carga más alta a 50 °C y, en consecuencia, una mayor afinidad de enlace de calcio a dicha temperatura. Los resultados de la Tabla 2 muestran el efecto opuesto y prueban que tiene lugar la neutralización de carga entre los polielectrolitos dentro del gel.

Estructuras de los geles

[0059] Los hidrogeles RX6, RX102, RX110 y RX86 son ejemplos de una semi-IPN donde una matriz polimérica reticulada que comprende un monómero LCST, un monómero catiónico y un agente reticulante, está entrelazada por un homopolímero de un monómero aniónico (figura A). Únicamente RX6 no usa ningún comonómero hidrófobo en la red.

[0060] El hidrogel RX5 es un ejemplo de una semi-IPN donde una matriz polimérica reticulada que comprende un monómero LCST, un monómero aniónico y un agente reticulante, está entrelazada por un homopolímero de un monómero catiónico.

Ejemplo 3 - Hidrogel anfolítico copolimerizado de forma aleatoria

[0061] El gel B13 es un gel copolimerizado aleatorio donde las cargas catiónicas así como aniónicas se copolimerizan en la red NIPAAm principal. En la Tabla 3, se proporciona la composición del gel B13. Se llevó a cabo un experimento de enlace de calcio similar con el gel B13, tal y como se describe en el Ejemplo 2, con la diferencia de que la concentración de cloruro de calcio fue de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L y la concentración de cloruro sódico fue de $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 3 Composición del hidrogel B13 (los equivalentes de mol se basan en la cantidad de NIPAAm).

		B13
NIPAAm	[g]	2,5
Acrilato de sodio	[mol.eq]	0,05
DMEA ³ m.HCl	[mol.eq]	0,05
MBAAm	[mol.eq]	0,005
APS	[mol.eq]	0,003
TMEDA	[mol.eq]	0,003
agua desgasificada	[mL]	44

Tabla 4 (Resultados del enlace de calcio para el hidrogel B13)

Gel:	20 °C		50 °C		EF
	Ca ²⁺ _{rojo}	θ _r	Ca ²⁺ _{rojo}	θ _r	
B13	17,4	35,75	4,73	8,84	1,39

Ejemplo comparativo 1

[0062] El hidrogel PEI 3 según la Tabla 1 de Mohan y Geckeler, React. Funct. Polym. 67,144 - 155, 2007 se preparó y se sometió a la prueba de enlace de calcio descrita en el Ejemplo 2. A 20 °C, el Ca²⁺_{rojo} fue el 9 % y a 50 °C, Ca²⁺_{rojo} fue el 9,7 %. Así, a 50 °C, no se produjo ninguna regeneración del hidrogel PEI 3.

Ejemplo comparativo 2

[0063] Un hidrogel similar al hidrogel PEI 2 según la Tabla 1 de Mohan y Geckeler, React. Funct. Polym. 67,144 - 155, 2007 se preparó y sometió a la prueba de enlace de calcio descrita en el Ejemplo 2. Este hidrogel no se pudo regenerar.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para separar una especie cargada de un sistema acuoso, donde el procedimiento comprende las etapas siguientes:

5

(a) un primer sistema acuoso que comprende la especie cargada se pone en contacto, a una primera temperatura, con un sistema polimérico anfófilo que comprende grupos catiónicos y aniónicos, donde la especie cargada se enlaza al sistema polimérico anfófilo; y

10

(b) el sistema polimérico anfófilo se pone en contacto con un segundo sistema acuoso a una segunda temperatura, donde la especie cargada se libera en el segundo sistema acuoso, donde la segunda temperatura es superior a la primera temperatura y donde la segunda temperatura es inferior a 60 °C;

y donde el sistema polimérico anfófilo comprende una red semi-interpenetrada (semi-IPN) que comprende:

15

(i) de 40 mol % a 98 mol%, de un monómero LCST que es un monómero que proporciona una LCST a un homopolímero o copolímero de dicho monómero;

(ii) de 1 mol % a 40 mol % de un monómero catiónico;

(iii) de 1 mol % a 40 mol % de un monómero; y

20

(iv) de 0,1 mol % a 1 mol % de un agente reticulante,

basados en la cantidad molar total de monómeros del sistema de polímero anfófilo, siempre que la suma de los componentes (i) a (iv) sea de 100 mol %, donde la cantidad molar de los monómeros catiónicos es aproximadamente igual a la cantidad molar de los monómeros aniónicos,

25

donde al aumentar la temperatura desde la primera temperatura hasta la segunda temperatura, las cargas de los grupos catiónicos y/o aniónicos en el sistema de polímero anfófilo quedan esencialmente neutralizadas, y donde la neutralización de carga en el sistema de polímero anfófilo debe entenderse como una neutralización de carga provocada por la agregación de los grupos cargados del propio sistema polimérico.

30

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la especie cargada es una especie iónica.

