

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 024**

51 Int. Cl.:

D06M 15/03	(2006.01)
B01D 39/00	(2006.01)
B01D 69/00	(2006.01)
C02F 1/00	(2006.01)
D06M 15/356	(2006.01)
D06M 15/61	(2006.01)
C08J 5/00	(2006.01)
B01D 43/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2014 PCT/EP2014/057622**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14170326**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2014 E 14723342 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 2986771**

54 Título: **Uso de polielectrolitos enlazados para la adsorción de cationes metálicos**

30 Prioridad:

15.04.2013 DE 102013006433

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

30.10.2020

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;
ERICH, EGON;
GUTMANN, STEFAN;
GRÜNING, FRANK y
KUBE, CHRISTINE**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 791 024 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

Uso de polielectrolitos enlazados para la adsorción de cationes metálicos

La invención se refiere al uso de un material polimérico de soporte con un equipamiento de polielectrolitos fijos sobre él, que es adecuado para adsorber cationes metálicos mono- y divalentes, para el enlace de cationes metálicos mono- o divalentes desde soluciones acuosas.

En el tratamiento de la superficie de materiales metálicos y no metálicos, en la operación surgen soluciones residuales que contienen metales, en forma de concentrados, semiconcentrados y aguas de enjuague. Estos contienen algunas veces cantidades considerables de metales industriales de alto coste y metales nobles como paladio, platino o plata. Frecuentemente, contaminantes como los formadores de complejos, son un obstáculo para un aprovechamiento sin dificultades, además, en particular los metales nobles están presentes mayormente sólo en baja concentración, lo cual complica adicionalmente un procesamiento subsiguiente.

A partir del documento WO 97/02077 A2 se origina un material de filtro con un soporte polimérico y un polielectrolito fijo sobre él, para la unión de partículas de sólidos. El documento EP 0 111 714 describe una membrana para ultrafiltración, que es adecuada para diferenciar entre iones disueltos y aglomerados más grandes. No ocurre una separación de iones.

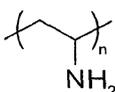
Por ello, existe una necesidad por procedimientos, con los cuales puedan enlazarse metales valiosos de soluciones acuosas que contienen metales, también de aguas residuales, y puedan ponerse a disposición para otro uso.

Los materiales polimérico o materiales de soporte son materiales de una sustancia polimérica, que están presentes por regla general, como lámina, película o membrana. Los materiales poliméricos de soporte preferidos son materiales textiles, que exhiben una superficie claramente mayor, comparada con láminas y películas poliméricas. Como materiales poliméricos de soporte entran en consideración fundamentalmente cualesquier material de sustancias monoméricas polimerizables.

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

Los polielectrolitos son compuestos orgánicos que, debido a sus grupos funcionales, en soluciones acuosas pueden comportarse como ácidos o como bases. Los polielectrolitos con grupos funcionales amino pueden enlazar de manera reversible cationes metálicos, mediante interacciones iónicas o formación de complejos.

La polivinilamina es un polímero sintético. Es extraordinariamente bien soluble en agua y allí da reacción fuertemente básica. En función del valor de pH, está presente de forma no cargada o protonada. A continuación se muestra la estructura básica de polivinilamina lineal no cargada.



Los polielectrolitos, como por ejemplo polivinilamina, que están fijos de manera duradera sobre materiales poliméricos de soporte, como por ejemplo materiales textiles, deberían ser adecuados, en función del valor de pH, para la adsorción de cationes metálicos mono- y divalentes.

Se encontró que los polielectrolitos, que están fijos de manera duradera sobre materiales textiles de soporte, son adecuados para adsorber en la superficie cationes metálicos mono- y divalentes cargados, desde soluciones acuosas - en particular desde soluciones residuales que tienen metales - debido a interacciones iónicas o formación de complejos.

La invención se refiere al uso de materiales poliméricos, en particular materiales textiles, con un equipamiento duradero de polielectrolito, que son adecuados para la adsorción de cationes metálicos mono- y divalentes desde soluciones acuosas, para la unión de cationes metálicos mono- y divalentes.

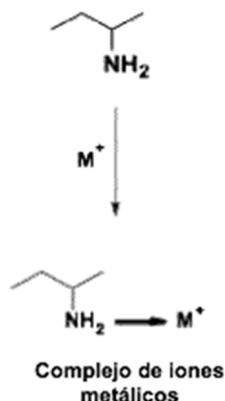
Como materiales poliméricos sirven en particular materiales textiles, que debido a su accesibilidad y permeabilidad ofrecen ventajas en el uso en procesos químicos. Puede usarse fundamentalmente cualquier polímero, por ejemplo también aquellos de origen vegetal o animal. Sin embargo, en el sentido de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

Como polielectrolitos son adecuadas fundamentalmente todas las sustancias que en el intervalo ácido a neutro de valor de pH están en capacidad de enlazar cationes metálicos mono- y divalentes. Sin embargo, en el sentido de la invención en particular se prefiere el polielectrolito polivinilamina con grupo funcional amino, así como sus derivados

transformados en cuaternarios.

Los polielectrolitos con grupo funcional amino exhiben de manera correspondiente funciones amino primarias, secundarias o terciarias. En particular, los polielectrolitos pueden exhibir también funciones amonio transformadas en cuaternarias.

- 5 De acuerdo con las consideraciones preliminares, los polielectrolitos con grupos funcionales amino deberían poder ser usados, después de una fijación duradera sobre materiales poliméricos de soporte, en particular materiales textiles, para la adsorción de cationes metálicos mono- y divalentes, como por ejemplo cationes de paladio, platino y plata disueltos en diferentes enjuagues. El principio de la adsorción de cationes metálicos mono- y divalentes sobre polímeros con grupos funcionales amino es ilustrada de manera esquemática a continuación.



- 10 En general, para la ejecución de la fijación de polielectrolitos se procede como sigue: los polielectrolitos entendidos en el sentido de la invención disponen de grupos ancla adecuados u obtienen éstos mediante una formación adicional de derivado, para poder ser fijados de manera permanente, es decir de manera tan covalente como sea posible, sobre los materiales poliméricos de soporte. Al respecto, los materiales de soporte, en particular textiles, son humectados con los polielectrolitos presentes en un solvente adecuado y son fijados de manera permanente mediante un procedimiento de química húmeda, térmico fotoquímico o de entrecruzamiento.

- 15 Con los polielectrolitos emparentados de acuerdo con la invención, se enlazan sobre todo iones mono- y divalentes de metales de transición del sistema periódico, en particular de los grupos B 1°, 2° y 8°. Concretamente, estos en primera línea son los metales cobre, plata, oro, mercurio y platino. La unión ocurre en particular desde soluciones acuosas con valores de pH entre 2 y 8.

20 La invención es ilustrada en más detalle mediante el siguiente ejemplo.

- 25 Los materiales poliméricos de soporte equipados de acuerdo con la invención pueden ser generados de manera común térmica, de química húmeda o fotoquímica. El concepto de la inmovilización de los polielectrolitos involucra en particular la unión química al material de soporte. En tanto sea deseable o necesaria una transformación en funciones secundarias, terciarias o cuaternarias, ésta puede ser causada de manera y modo corrientes. La invención se refiere en particular también al uso de los materiales poliméricos de soporte descritos en esta memoria, para la unión de cationes metálicos valiosos mono- y divalentes desde soluciones acuosas, en particular de enjuagues de proceso de la industria química y de procesamiento de metales.

- 30 Las sustancias de soporte equipadas de manera correspondiente pueden ser incorporadas para ello en sistemas de filtración. Los filtros dotados de manera correspondiente son así mismo objetivo de la invención.

Los materiales de soporte equipados de acuerdo con la invención pueden, después de la carga con cationes metálicos mono- y divalentes, ser regenerados, en lo cual son transformados por ejemplo en un medio alcalino o fuertemente ácido.

Ejemplo de realización

- 35 Inmovilización térmica de polivinilamina sobre poliéster y adsorción de cationes metálicos mono- y divalentes, en el ejemplo de la adsorción de cationes divalentes de paladio desde enjuagues de proceso de la industria de placas de circuito.

A. Materiales, sustancias químicas usados y agua que tiene metales valiosos

- 40 Como sustrato textil sirvió un fieltro punzonado de poliéster (PET) común en el mercado con peso planar de 350 g/m² (Heimbach GmbH, Düren, A).

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

Como agente de entrecruzamiento se usó la policarbodiimida Permuthan® XR-5577 (Stahl Europe B.V., Waalwijk, PB) disponible comercialmente.

- 5 Como ejemplar de la solución de metal valioso se usó una solución residual que contenía paladio, de un fabricante de placas de circuito, con una concentración de paladio de aproximadamente 400 mg/l y un valor de pH de 2,3. El valor de pH de la solución fue ajustado a 5 con NaOH acuoso.

B. Inmovilización térmica de polivinilamina sobre poliéster

B.1 Sin entrecruzamiento

- 10 Se mezcla Lupamin® 9095 Spezial grado técnico con una fracción volumétrica igual de agua. Para la mejor humectación del material textil, a la solución se añade 1 ml/l del tensioactivo no iónico Marlipal® 013/80. Con NaOH acuoso se ajusta a 11 el valor de pH. El recubrimiento con polivinilamina al fieltro punzonado de poliéster (banda continua circulante con ancho de 20 cm) es ejecutado en un procedimiento de producción de acolchado de punto en un equipo de aplicación de capa base (Coatema Coating Machinery GmbH, Dormagen, A) a una velocidad de circulación de 7m/h y una presión de estrangulación de 2 bar con subsiguiente secado previo (120 °C). A continuación se fija por vía térmica la banda continua recubierta, mediante 30 min a 120 °C y 15 min a 150 °C. El procedimiento conduce a una capa permanente de polivinilamina de 14 % en peso.

B.2 Con entrecruzamiento

- 20 Se mezcla Lupamin® 9095 Spezial grado técnico sin diluir, con 13 ml/l de Permuthan® XR-5577. Para la mejor humectación del material textil se añade a la solución 1 ml/l del tensioactivo no iónico Marlipal® 013/80. Con NaOH acuoso se ajusta a 11 el valor de pH. El recubrimiento con polivinilamina al fieltro punzonado de poliéster (banda continua circulante con ancho de 20 cm) es ejecutado en un procedimiento de producción de acolchado de punto en un equipo de aplicación de capa base (Coatema Coating Machinery GmbH, Dormagen, A) a una velocidad de circulación de 7m/h y una presión de estrangulación de 2 bar con subsiguiente secado previo (120 °C). A continuación se fija por vía térmica la banda continua recubierta, mediante 30 min a 120 °C y 15 min a 150 °C. El procedimiento conduce a una capa permanente de polivinilamina de 30 % en peso.

C. Adsorción de paladio

C.1 Adsorción discontinua de paladio

- 30 Se colocaron por 15 min dentro de la solución que contenía paladio, filtros punzonados de PET dotados con polivinilamina. La ilustración 1 muestra fotografías de la adsorción exitosa de paladio sobre el textil dotado con polivinilamina, en comparación con nuestras ciegas no tratadas.

C.2 Adsorción continua de paladio

- 35 Se equipó una columna de vidrio con el fieltro punzonado de PET dotado con 20 g polivinilamina. A continuación se bombearon sobre el aparato de filtro, 700 ml de la solución que tiene paladio (tasa de entrega de la bomba 12 ml/min). Se determinaron cuantitativamente mediante ICP-OES las concentraciones de metal en la solución, antes y después de la filtración continua.

La tabla 1 muestra los resultados cuantitativos del análisis.

Tabla 1: Concentraciones de metal en el agua de proceso que tiene paladio, antes y después de una filtración continua, sobre fieltro punzonado de PET dotado de polivinilamina (ejemplo con entrecruzamiento de la polivinilamina).

Metal	Concentración de partida [mg/l]	Concentración después de filtración [mg/l]	Cambio relativo [%]
Pd	408,0	0,57	- 99,9
Pt	0,03	0	- 100
Cu	60,0	0,13	- 99,8
Ni	0,16	0,05	- 68,8

(continuación)

Metal	Concentración de partida [mg/l]	Concentración después de filtración [mg/l]	Cambio relativo [%]
Ca	45,4	55,7	0
Mg	2,2	2,3	0

5 De acuerdo con ello, el paladio puede ser adsorbido, en el sentido de la invención, casi completamente sobre el material de soporte en el intervalo de valor de pH ligeramente ácido de 5, con el filtro punzonado de PET equipado con polivinilamina. además, se observó una elevada eficiencia de separación para otros metales de los grupos B, mientras los metales alcalinotérreos calcio y magnesio no son unidos. El calcio y el magnesio ocurren frecuentemente como iones interferentes en soluciones acuosas que tienen metales.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un material polimérico de soporte con una dotación de polielectrolitos fijados sobre él, que es adecuado para adsorber cationes metálicos mono- y divalentes, para el enlace de cationes metálicos mono- o divalentes desde soluciones acuosas.
- 5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los materiales de soporte son materiales textiles.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque los materiales de soporte son estructuras textiles planas.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polielectrolitos están inmovilizados sobre telas textiles de poliéster, poliamida, poliacrilonitrilo, algodón o viscosa.
- 10 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polielectrolitos tienen funcionalidades amino o amonio.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque los polielectrolitos contienen funciones amonio transformadas en cuaternarias.
- 15 7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polielectrolitos inmovilizados son polivinilamina, polivinilguanidina, polialquilamina, polialilguanidina o quitosano así como sus derivados transformados en cuaternarios.
8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los cationes metálicos mono- y divalentes son cationes metálicos valiosos, elegidos en particular de entre los primero, segundo y octavo grupos B del sistema periódico.
- 20 9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los iones metálicos son iones plata, paladio o platino.
10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la unión en el medio acuoso ocurre a un valor de pH < 8.
- 25 11. Uso de materiales poliméricos de soporte de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de filtros para la adsorción de cationes metálicos mono- y divalentes.

	Filtro punzonado de PET antes de la adsorción de paladio	Filtro punzonado de PET después de la adsorción de paladio	Solución que tiene paladio
Sin dotación con polivinilamina			
Con dotación con polivinilamina			

Figura 1: fotografías de filtros punzonados de PET no tratados y dotados con polivinilamina, después de la adsorción discontinua de paladio (ejemplo sin entrecruzamiento de la polivinilamina).