

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 072**

21 Número de solicitud: 201700112

51 Int. Cl.:

C08L 29/04

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

27.01.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.07.2018

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE HUELVA (50.0%)

C/ Dr. Cantero Cuadrado, 6

21071 Huelva ES y

UNIVERSIDAD DE SEVILLA (50.0%)

72 Inventor/es:

MARTIN ALFONSO , José Enrique y

GUERRERO CONEJO , Antonio

54 Título: **Membranas poliméricas generadoras de dióxido de carbono y procedimiento de obtención**

57 Resumen:

Membranas poliméricas generadoras de dióxido de carbono y procedimiento de obtención. La presente invención se refiere a membranas poliméricas generadoras de dióxido de carbono que comprenden un polímero sintético biodegradable con una concentración del 30-90% en peso, un ácido orgánico con una concentración del 5-40% en peso y un carbonato con una concentración del 5-30% en peso, así como el procedimiento de obtención de dichas membranas mediante el uso de técnicas como el hilado eléctrico, también llamada electrospinning.

ES 2 677 072 A2

MEMBRANAS POLIMÉRICAS GENERADORAS DE DIÓXIDO DE CARBONO Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN

DESCRIPCIÓN

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al desarrollo de membranas poliméricas generadoras de dióxido de carbono compuestas de un polímero sintético biodegradable, un ácido orgánico y un carbonato, con posibles aplicaciones en sectores alimentario, médico y farmacéutico. El desarrollo de estas membranas puede realizarse utilizando hilado eléctrico, también llamada electrospinning.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Actualmente, en el área de la ciencia y tecnología de polímeros una de las técnicas de mayor importancia en la fabricación de fibras poliméricas es el hilado eléctrico, electrohilado o electrospinning.

20

Su reciente gran interés se debe a las extraordinarias posibilidades que ofrecen estos materiales por la combinación única de su reducido tamaño y alta relación superficie/volumen. De esta forma, existen numerosas aplicaciones derivadas de la obtención de fibras mediante el proceso de electrospinning. Entre ellas, las de mayor aplicación potencial son las destinadas al desarrollo de la nanoelectrónica, al diseño y desarrollo de materiales nanoestructurados de funcionalidad específica y al desarrollo de aplicaciones biomédicas (S. Agarwal, A. Greiner, J.H. Wendorff. Progress in Polymer Science, 38, 963, 2013; T. Jiang, E.J. Carbone, K.W.H. Lo, C.T. Laurencin. Progress in Polymer Science, 46, 1-24, 2015).

25

30

La obtención de fibras mediante electrospinning permite la producción continua de fibras con diámetros micro y/o nanométricos (A. Greiner, J.H. Wendorff. Angewandte Chemie - International Edition, 46, 5670, 2007). Se basa en la deformación uniaxial o elongación de un chorro de líquido generalmente de un material polimérico (fundido o en disolución) para formar un filamento, que a diferencia del hilado mecánico se forma mediante repulsiones electrostáticas entre superficies cargadas al aplicar un campo eléctrico de corriente continua de alto voltaje. Como consecuencia, este chorro es expulsado y puede ser atraído por un colector que se encuentra cargado eléctricamente, con carga opuesta. En el tiempo del

35

desplazamiento, el chorro forma un filamento, evaporándose el disolvente para dar como resultado una maraña (no entretejida) de fibras. Dependiendo de las características de la disolución polimérica y de los parámetros del equipo, pueden obtenerse diferentes tipos de matrices y morfologías (B. Sun, Y.Z. Long, H.D. Zhang, M.M. Li, J.L. Duvail, X.Y. Jiang, H.L. Yin. Progress in Polymer Science, 39, 862, 2014). De la misma forma, estas disoluciones pueden incorporar otros componentes que las doten de nuevas propiedades necesarias para conferirles algún tipo de funcionalidad específica (WO2006133118).

Por otra parte, existen varios documentos que describen procedimientos para la obtención de dióxido de carbono usando un ácido orgánico soluble en agua, un material viscoso (que contiene carbonatos) y un espesante (como almidón de patata o goma de xantano) como materia prima, como por ejemplo la patente ES2317998T3 que refiere a una composición tópica para preparar agentes de dióxido de carbono externos con efectos cosméticos y médicos.

La patente estadounidense US 2003/6592919, describe un proceso para la obtención de una bolsa de tamaño reducido para la generación de dióxido de carbono con aplicaciones en el envasado de alimentos.

La patente estadounidense US 2004/0051080, se refiere a una composición y método para la generación de dióxido de carbono mediante la incorporación de zeolitas impregnadas de un ácido y una disolución acuosa de carbonatos o bicarbonatos.

Actualmente, no existe ninguna referencia bibliográfica que describa la obtención de membranas poliméricas biodegradables generadoras de dióxido de carbono mediante la técnica del hilado eléctrico o electrospinning.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una membrana generadora de dióxido de carbono, con posibles aplicaciones en sectores alimentario, médico y/o farmacéutico, que comprende un polímero sintético biodegradable, un ácido orgánico y una sal y su procedimiento de obtención mediante la técnica del hilado eléctrico o electrospinning.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a una membrana polimérica de la siguiente composición (según materia seca):

a) Entre un 30% y un 90% en peso de un polímero seleccionado del grupo constituido por hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas, hidroxipropilcelulosas, carboximetilcelulosas, ácidos maleicos, alginatos, colágenos, óxido de polietileno, alcohol polivinílico o combinaciones de éstos.

5 b) Entre un 5% y un 40% en peso de un de un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido acético o combinaciones de estos.

c) Entre un 5% y un 30% en peso de un de un carbonato seleccionado entre el grupo que consiste en carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, carbonato de sodio, 10 bicarbonato de sodio o combinaciones de estos.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de la membrana polimérica tal y como se ha descrito anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

15 a) preparación de una composición en medio acuoso que comprende:

i) entre un 3% y un 15% en peso de un polímero seleccionado del grupo constituido por hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas, hidroxipropilcelulosas, carboximetilcelulosas, ácidos maleicos, alginatos, colágenos, óxido de polietileno, alcohol polivinílico o combinaciones de éstos.

20 ii) entre un 10% y 200% en peso, referido al contenido de polímero, de un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido acético o combinaciones de estos.

iii) entre un 10% y 200% en peso, referido al contenido de polímero, de un carbonato seleccionado entre el grupo que consiste en carbonato de potasio, bicarbonato de 25 potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o combinaciones de estos.

b) Electro hilado de la composición obtenida en la etapa (a) aplicando una diferencia de potencial entre el capilar que contiene la composición y el colector sobre el que se deposita.

En otro aspecto de la de la invención el electro hilado de la etapa (b) se lleva a cabo a una 30 distancia entre el capilar y el colector de entre 4 y 40cm. En una realización preferida la distancia entre el capilar y el colector es de entre 5 y 20 cm.

Otro aspecto de la invención el electro hilado de la etapa (b) se lleva a cabo a una velocidad de deposición entre 0,02 y 20 ml/h. En una realización preferida la velocidad de deposición es 35 de entre 0,05-1 mL/h.

En otro aspecto de la invención el electro hilado de la etapa (b) se lleva a cabo a un voltaje entre 5 y 25 kV. En una realización preferida el voltaje es de entre 7 y 20 kV.

La técnica de electro hilado llevada a cabo en la etapa (b) se realiza empleando una solución introducida dentro de una jeringa con a una aguja conectada a una bomba infusora, la cual es inducida a un alto voltaje, que provoca repulsiones electrostáticas y la formación del hilo de polímero. Posteriormente, este hilo de polímero creado es alargado y va desde la punta del capilar hasta el plato colector que se encuentra cargado eléctricamente, con carga opuesta.

En dicho trayecto el agua se evapora, y finalmente las fibras se solidifican a su llegada al plato colector. Adicionalmente, puede realizarse un post-tratamiento después o durante la etapa (b) con un agente reticulante seleccionado entre formaldehído o glutaraldehído.

Las diferencias en los porcentajes de los componentes presentes en la membrana polimérica frente a los de la disolución de la etapa a) del procedimiento de obtención, son debidas a que dicho procedimiento se lleva a cabo en medio acuoso mientras que en la membrana los componentes se encuentran en formato sólido, debido a que el agua es evaporada en el proceso de electrohilado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Muestra la imagen obtenida por microscopía óptica, donde se observa la estructura de las membranas objeto de la invención.

Figura 2. Muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido, donde se observan las fibras de las membranas objeto de la invención.

Figura 3. Muestra la imagen obtenida por microscopía óptica, donde se observa la generación de dióxido de carbono de las membranas objeto de la invención.

DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Las siguientes descripciones son los ejemplos del procedimiento para producir membranas poliméricas generadoras de dióxido de carbono de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, debe observarse que los ejemplos son ilustrativos y las composiciones para preparar membranas poliméricas generadoras de dióxido de carbono de acuerdo con la presente invención no se limitan a las descripciones indicadas a continuación.

Ejemplo 1

En una primera etapa, se prepara una disolución acuosa de PVA. La concentración utilizada de PVA es de un 6% en peso y se agita a una temperatura de 60°C hasta obtener una disolución homogénea. Posteriormente, se preparan las disoluciones de ácido cítrico en PVA y de carbonato de sodio en PVA, cada una de ellas con una concentración del 30% en peso, respecto al peso del PVA utilizado.

Una vez obtenida las disoluciones, estas se emplean para generar la membrana mediante la técnica de electrohilado con una configuración vertical. Cada una de las dos disoluciones se introduce en una jeringa de 3 mL conectadas a una aguja de acero inoxidable de diámetro 0,6 mm. Ambas agujas se conectan a un electrodo que a su vez está conectado a una fuente de alimentación de 0-30 KV. Se aplica un voltaje comprendido entre 14-18 KV y la disolución se bombea a través de dichas agujas con un flujo de 0,3 mL/h. El contra-electrodo se conecta a una placa (colector) de acero inoxidable donde se recogen las membranas obtenidas, siendo la distancia entre el capilar y el colector de unos 15 cm. El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente.

La membrana obtenida tiene la siguiente composición:

- 71% en peso de PVA.
- 21% en peso de ácido cítrico.
- 8% en peso de carbonato de sodio.

Los tamaños de las fibras obtenidas de este modo oscilan entre los 150 nm y los 300 nm. El rendimiento de esta membrana es de aproximadamente 0,175 L de CO₂/g de Na₂CO₃ en condiciones standard.

Ejemplo 2

En este ejemplo se prepararon dos disoluciones acuosas de PVA al 7% en peso, a una se le añadió ácido cítrico y a la otra carbonato de sodio ambas en un 30% en peso respecto al peso del PVA utilizado. Estas disoluciones fueron electrohiladas de la misma forma y condiciones descritas en el ejemplo 1. En la Figura 2 se representa imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, donde se observan las fibras obtenidas de este modo. El rendimiento de esta membrana es de aproximadamente 0,181 L de CO₂/g de Na₂CO₃.

Ejemplo 3

En este ejemplo a dos disoluciones acuosas de PVA al 8% en peso se le añadió un 50% en peso de ácido cítrico y de carbonato de sodio, respecto al peso del PVA utilizado. Estas disoluciones fueron electrohiladas de la misma forma y condiciones descritas en el ejemplo 1. La membrana obtenida tiene la siguiente composición:

- 5
- 59% en peso de PVA.
 - 30% en peso de ácido cítrico.
 - 11% en peso de carbonato de sodio.

El rendimiento de esta membrana es de aproximadamente 0,174 L de CO₂/g de Na₂CO₃.

REIVINDICACIONES

1. Membranas poliméricas generadoras de dióxido de carbono, caracterizadas porque comprenden un polímero seleccionado del grupo constituido por hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas, hidroxipropilcelulosas, carboximetilcelulosas, ácidos maleicos, alginatos, colágenos, óxido de polietileno, alcohol polivinílico o combinaciones de éstos con una concentración del 30-90% en peso, un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido acético o combinaciones de estos a una concentración de 5-40% en peso y un carbonato seleccionado entre el grupo que consiste en carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o combinaciones de estos a una concentración de 5-30%, en peso.

2. Procedimiento de obtención de las membranas poliméricas según la reivindicación 1, caracterizado por las siguientes etapas:

a) Homogenización de una composición precursora en medio acuoso que comprende un polímero seleccionado del grupo constituido por hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas, hidroxipropilcelulosas, carboximetilcelulosas, ácidos maleicos, alginatos, colágenos, óxido de polietileno, alcohol polivinílico o combinaciones de éstos con una concentración del 3-15% en peso, un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido acético o combinaciones de estos a una concentración de 10-200% en peso referido al contenido de polímero y un carbonato seleccionado entre el grupo que consiste en carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o combinaciones de estos a una concentración de 10-200%, en peso referido al contenido de polímero.

b) electro hilado de la composición obtenida en la etapa (a) aplicando una diferencia de potencial entre el capilar que contiene la composición y el colector sobre el que se deposita.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se realiza al menos un post-tratamiento que puede ser después o durante la etapa (b).

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el post-tratamiento consiste en un tratamiento con un agente reticulante seleccionado entre formaldehído o glutaraldehído.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el electrohilado de la etapa (b) se realiza a una distancia entre el capilar y el colector de entre 4 y 40 cm.
- 5 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el electrohilado de la etapa (b) se realiza a velocidad de deposición entre 0,02 y 20 ml/h.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el electrohilado de la etapa (b) se realiza aplicando un voltaje entre 5 y 25 kV.

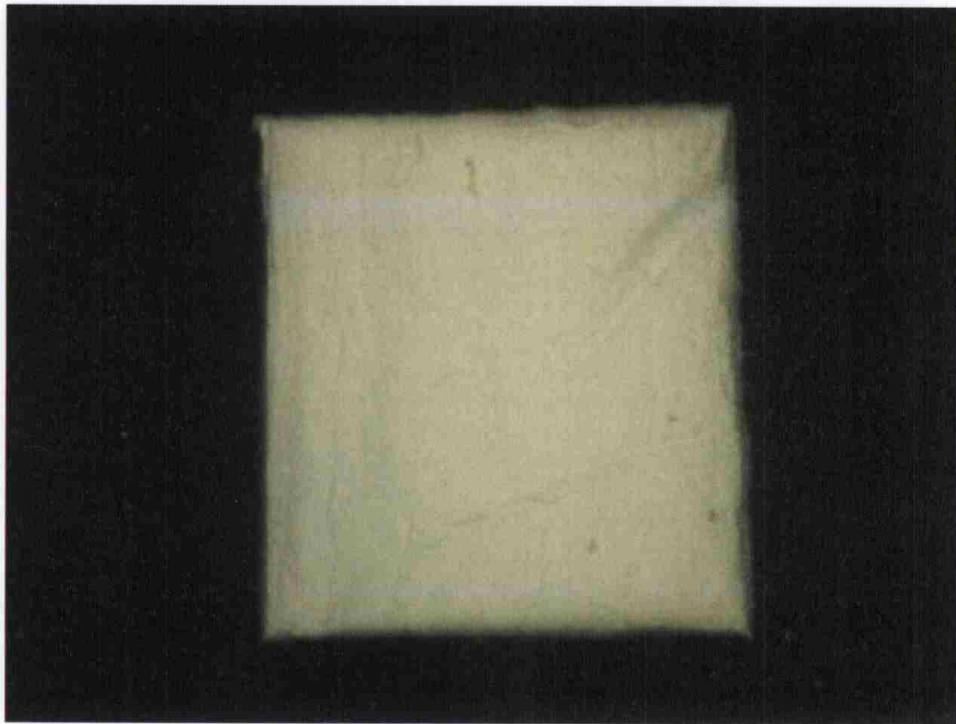


Figura 1

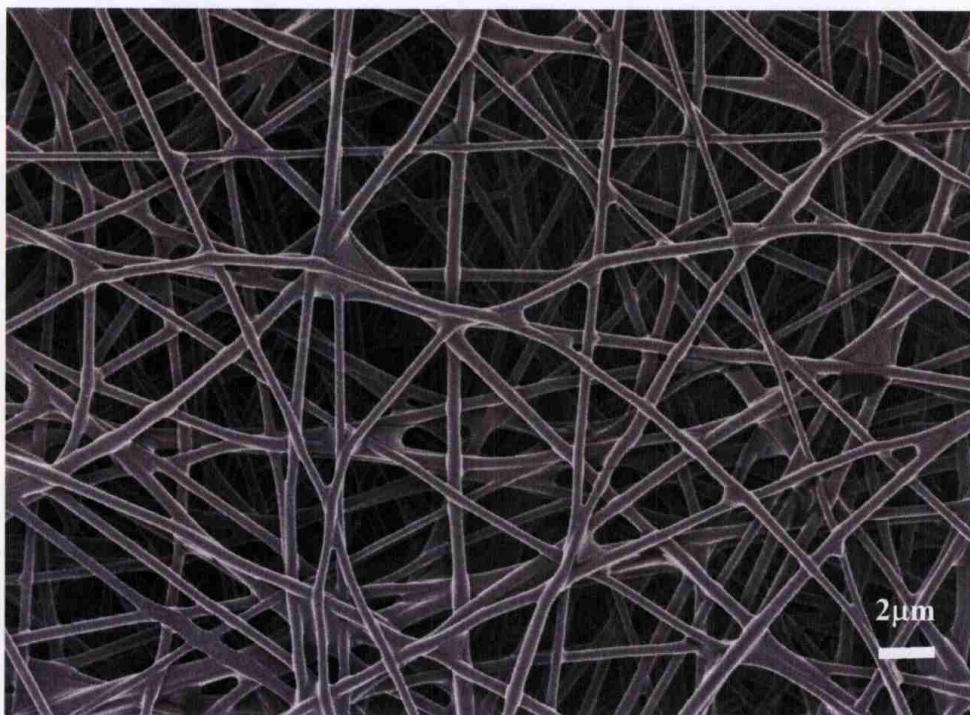


Figura 2

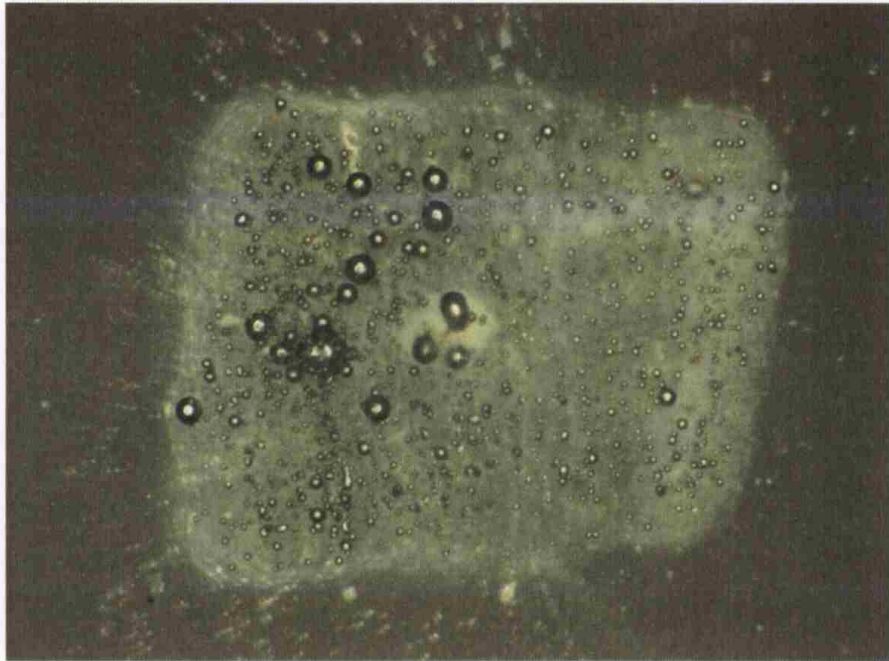


Figura 3