

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



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

21 Número de solicitud: 201700112

51 Int. Cl.:

D04H 1/728 (2012.01)

D04H 1/4309 (2012.01)

C01B 32/50 (2007.01)

D01F 2/00 (2006.01)

D01F 6/50 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

27.01.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.07.2018

68 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:
05.09.2018

Fecha de concesión:

30.04.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.05.2019

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE HUELVA (50.0%)

C/ Dr. Cantero Cuadrado, 6

21071 Huelva (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 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS GENERADORAS DE DIÓXIDO DE CARBONO Y
PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN**

DESCRIPCIÓN

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

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 INVENCIÓN

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 entretrejida) 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 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, bicarbonato de sodio o combinaciones de estos.
- 10

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 potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o combinaciones de estos.
- 25 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 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.

30

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 de entre 0,05-1 mL/h.

35

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
5 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
10 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
15 proceso de electrohilado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Muestra la imagen obtenida por microscopía óptica, donde se observa la estructura
20 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
25 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
30 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.

5

Una vez obtenidas 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.

10

15

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.

20

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

25

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 representan 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.

30

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.
5
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.
15
 - 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.
20
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).
25
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.
30

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.
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.

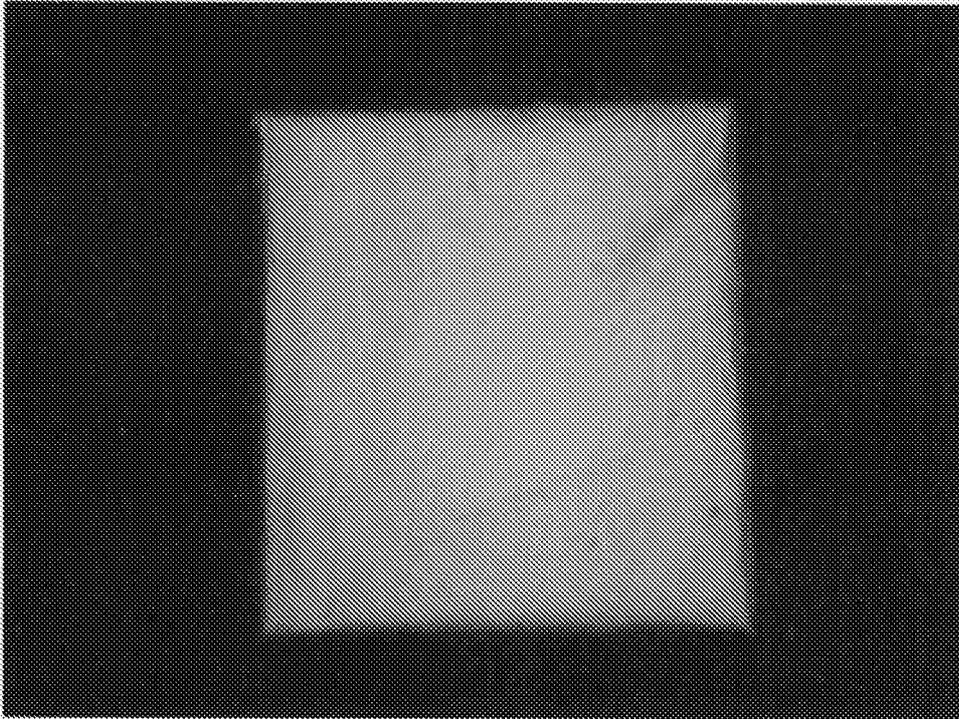


Figura 1

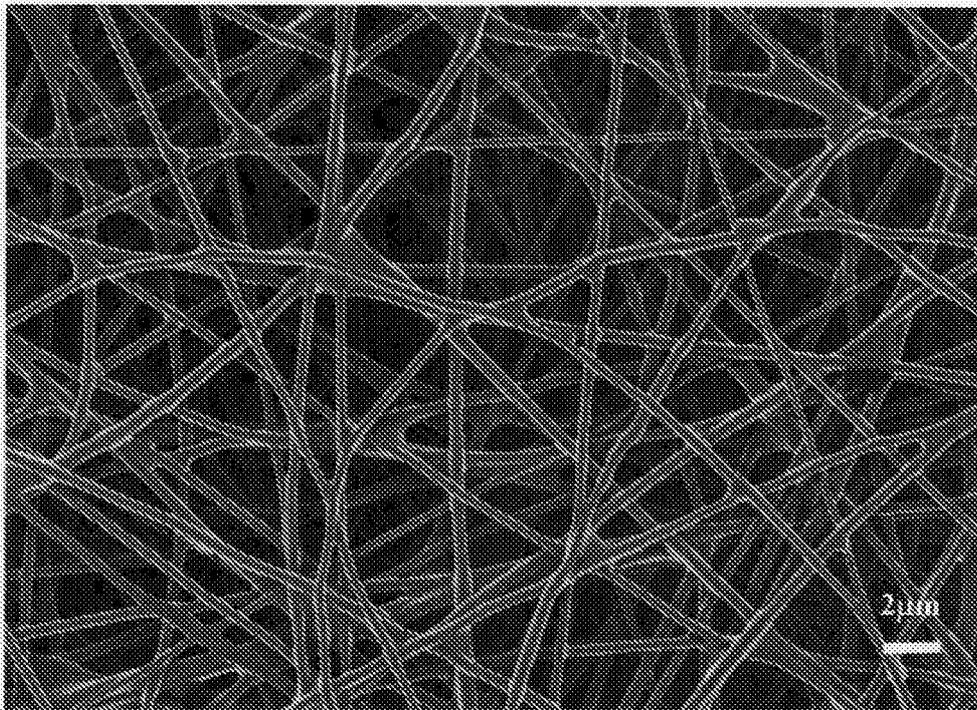


Figura 2

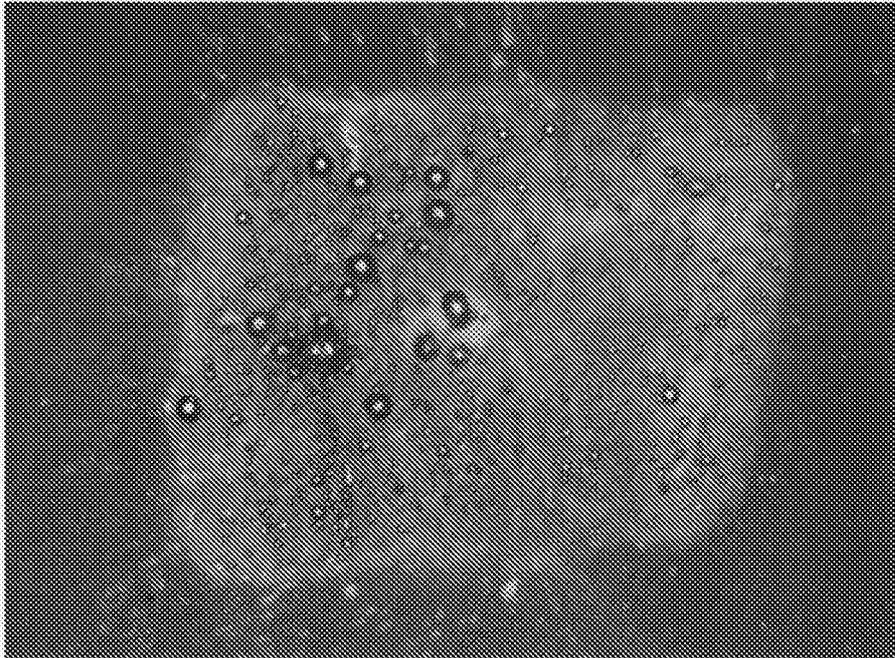


Figura 3



- ②① N.º solicitud: 201700112
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.01.2017
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 105839290 A (TAIWAN TEXTILE RES INST) 10/08/2016, párrafos [0028], [0043]-[0047], reivindicación 1.	1-7
X	JP 2015017346 A (KAO CORP) 29/01/2015, párrafos [0019], [0026], [0028], [0047]-[0053].	1-7
X	EP 1541155 A1 (NEOCHEMIR INC) 15/06/2005, párrafos [0038]-[0041], [0043]-[0045], [0057], ejemplo 14.	1
A	KR 20110039716 A (CHO YOUNG JAE) 20/04/2011, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 16/08/2018]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW201182 , Número de acceso 2011-E61406.	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.08.2018

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

D04H1/728 (2012.01)

D04H1/4309 (2012.01)

C01B32/50 (2017.01)

D01F2/00 (2006.01)

D01F6/50 (2006.01)

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

C08L, C01B, D04H, D01F

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

INVENES, EPODOC, WPI, Bases de datos de patentes de texto completo, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.08.2018

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CN 105839290 A (TAIWAN TEXTILE RES INST)	10.08.2016
D02	JP 2015017346 A (KAO CORP)	29.01.2015
D03	EP 1541155 A1 (NEOCHEMIR INC)	15.06.2005

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

El documento D01 divulga una membrana polimérica generadora de dióxido de carbono así como su método de preparación mediante electrohilado. La membrana comprende alcohol polivinílico y colágeno, ácido cítrico en un 10% y bicarbonato sódico en un 10% (reivindicación 1). Para su obtención se prepara inicialmente una solución de alcohol polivinílico (12g) y colágeno (1g) en agua (100 ml) con 10 g de ácido cítrico y otra solución de los mismos polímeros con bicarbonato sódico. Una vez obtenidas las soluciones se lleva a cabo el electrohilado de las mismas con un voltaje de 15kV, una velocidad de 3 ml/hr y una distancia al colector de 15 cm (párrafos [0043]-[0047]). Posteriormente, las fibras obtenidas se entrecruzan con una solución de glutaraldehído (párrafo [0028]).

A la luz de lo divulgado en el documento D01 las reivindicaciones 1 a 7 carecen de novedad (art. 6.1. Ley 11/1986 Patentes).

El documento D02 divulga una membrana generadora de dióxido de carbono formada por electrohilado de dos soluciones preparadas a partir de un polímero seleccionado entre diferentes celulosas, alcohol polivinílico, polióxido de etileno o sus combinaciones (párrafo [0019]), en un 40% preferentemente, y un compuesto carbonato tal como carbonato o bicarbonato de sodio o de potasio (párrafo [0028]) en la primera solución y el mismo tipo de polímeros con un compuesto de tipo ácido orgánico o inorgánico, entre los que se encuentran ácido cítrico, málico, tartárico o láctico, entre otros, en la segunda solución (párrafo [0026]). El documento también muestra realizaciones concretas con bicarbonato de sodio y ácido cítrico, así como las condiciones de electrohilado tales como el voltaje de 37 y 38 kV, la distancia al colector de 23 cm y las velocidades de descarga entre 0,5 y 1 ml/h (párrafos [0047]-[0053]).

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1, 2 y 5-7 no presenta novedad respecto a lo divulgado en el documento D02 (art. 6.1. Ley 11/1986).

El documento D03 divulga una membrana polimérica generadora de dióxido de carbono que comprende un polímero con una concentración entre 30 y 90% en peso, un ácido entre un 5 y un 40% en peso y carbonato entre 5 y 30% en peso. El polímero actúa como material viscoso y puede ser elegido entre polímeros naturales, sintéticos y semi-sintéticos tales como polisacáridos, colágeno, polímeros celulósicos, polialcohol vinílico, polióxido de etileno, etc. (párrafos [0038]-[0041]). Como ácidos pueden utilizarse de tipo inorgánico u orgánico, y entre estos últimos están el ácido tartárico, el ácido cítrico, el ácido láctico, etc. (párrafos [0043]-[0045]). El carbonato se selecciona entre carbonato o bicarbonato de potasio o de sodio y sus combinaciones (párrafo [0057]). El ejemplo 14 divulga la selección concreta de alcohol polivinílico, ácido cítrico y bicarbonato de sodio, entre otros componentes, para la formación de la membrana generadora de dióxido de carbono.

Por tanto, el objeto de la invención tal y como se define en la reivindicación 1 carece de novedad a la vista de lo divulgado en el documento D03 (art. 6.1. Ley 11/1986).

En consecuencia, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 7 no cumple con los requisitos de patentabilidad establecidos en el artículo 4.1. de la Ley 11/1986 de Patentes.