

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 044**

51 Int. Cl.:

C08L 33/24 (2006.01)
C08F 2/10 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 220/54 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2019** **PCT/FR2019/050687**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2019** **WO19186055**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2019** **E 19719551 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024** **EP 3740534**

54 Título: **Nuevas soluciones basadas en una carga tixotrópica y nuevos materiales poliméricos obtenidos a partir de estas soluciones que pueden utilizarse para atrapar agentes químicos tóxicos**

30 Prioridad:

27.03.2018 FR 1852654

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2024

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D", 25 rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CADRA, STÉPHANE;
BLONDEL, BENOIT;
JAEGHERS, AXEL y
CHAMPION, AXELLE**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 974 044 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

Nuevas soluciones basadas en una carga tixotrópica y nuevos materiales poliméricos obtenidos a partir de estas soluciones que pueden utilizarse para atrapar agentes químicos tóxicos

Área técnica

- 5 La presente invención se refiere a soluciones que pueden usarse para atrapar agentes químicos tóxicos, tales como compuestos químicos organofosforados, así como a materiales poliméricos obtenidos a partir de estas soluciones que también pueden usarse para atrapar estos agentes.

Debido a sus propiedades atrapantes respecto de agentes tóxicos, tales como compuestos organofosforados, estas soluciones o materiales poliméricos pueden encontrar aplicación en la descontaminación de ambientes que comprenden compuestos químicos organofosforados, por ejemplo, en determinados ambientes, como la industria química, la agricultura o incluso en sectores que luchan contra los ataques con gases químicos.

De manera general, los compuestos organofosforados presentes en estos ambientes se presentan en forma de compuestos orgánicos de probada toxicidad para el organismo humano, pudiendo la concentración letal promedio por inhalación ser de al menos 10 mg.min.m.⁻³, como se describe en J.Org.Chem.1996, 61, 8407-8413. De hecho, estos compuestos pueden estar implicados en el mecanismo de inhibición de la acetilcolinesterasa impidiendo la relajación muscular y pudiendo provocar así la muerte por asfixia.

Estos compuestos pueden incluirse en la formulación de insecticidas, pesticidas o incluso agentes químicos de combate y clásicamente se presentan en forma de compuestos orgánicos oleosos hidrosolubles que, una vez dispersos en el medio ambiente, tienen una vida media en agua que puede oscilar entre 5 horas a 80 horas, con el riesgo de que los productos de degradación por hidrólisis en agua permanezcan tóxicos por un período de 30 a 60 días.

Dada su toxicidad, se han realizado numerosas investigaciones para desarrollar soluciones curativas a las amenazas relacionadas con los compuestos organofosforados, uno de los ejes de esta investigación tiene como objetivo encontrar sistemas que catalicen el procedimiento de degradación de estos compuestos, con el fin de volverlos inactivos rápidamente.

Estos sistemas descontaminantes se presentan generalmente en forma de líquidos o de polvos en forma de aspersión o incluso en forma de líquido que empapa una esponja, pudiendo los principios activos en el origen de la descontaminación ser de origen inorgánico u orgánico.

A título de ejemplos de principios activos inorgánicos podemos citar soluciones alcalinas, tales como soluciones de hidróxido de sodio (NaOH), soluciones de potasa (KOH), soluciones de hidróxido de amonio (NH₄OH), que fueron las primeras soluciones descontaminantes que se estudiaron a finales de los años 50, debido a su eficacia para combatir compuestos organofosforados, tal como el gas Sarín o el gas Somán, que entran en la categoría de neurotóxicos tipo G, tales sistemas siendo descritos en Act.Chem.Scand. 1957, 11, 1131-1142.

Desde el punto de vista del mecanismo de acción de estas soluciones alcalinas respecto a los compuestos organofosforados, se ha demostrado que permiten aumentar la cinética de hidrólisis de los gases sarín y somán aumentando el valor del pH del medio, reduciéndose la vida media a 8 minutos en un medio básico. Por otra parte, el uso de soluciones alcalinas resulta ineficaz contra compuestos organofosforados más persistentes, tales como los agentes nerviosos de tipo V (y más específicamente los agentes VX y VR-55).

Para estos agentes nerviosos tipo V, se han propuesto nuevas soluciones, como se describe en J.Org.Chem. 2009, 74, 329-338, donde, para mejorar la hidrólisis de estos agentes, se propone adsorberlos sobre una mezcla en polvo compuesta por fluoruro de potasio (KF) y alúmina (Al₂O₃), permitiendo esta mezcla, en presencia de agua, generar potasa (KOH), lo que induce un aumento del pH del medio.

A título de ejemplos de principios activos orgánicos, se ha propuesto utilizar compuestos orgánicos α -nucleófilos, es decir un compuesto que comprende un grupo nucleófilo adyacente a un átomo que porta un doblete electrónico, cuyo doblete tiene el efecto de reforzar el carácter nucleófilo del compuesto. Los compuestos que cumplen esta definición y son eficaces para la descontaminación de un entorno que comprende compuestos organofosforados tales como agentes de tipo G o V son compuestos oximatos, tales como 2,3-butanodiona monoxima.

Como alternativa, se ha propuesto también integrar estas funciones oximato directamente en un polímero, por ejemplo a partir de un polímero base del tipo poliacrilonitrilo. Los grupos amidoximato así generados tienen un alto carácter nucleófilo con un pKa del orden de 11 a 12 (frente a 8, para las oximas convencionales), como se describe en Ind.Eng.Chem.Res. 2009, 48, 1650-1659, exhibiendo los polímeros resultantes una alta eficiencia de dispersión en agua con vidas medias respectivas de 5 minutos y menos de 3 minutos para el gas VX y el gas sarín.

El documento WO2017129688 describe el uso de materiales de hidrogel para el secuestro de compuestos químicos organofosforados.

Asimismo, a la vista de lo existente, los inventores se propusieron desarrollar nuevos sistemas que puedan utilizarse para la descontaminación de agentes químicos tóxicos y, más particularmente, de compuestos organofosforados y que, además de su eficacia, sean sencillos de utilizar y adecuados para todo tipo de soportes sobre los que se puedan encontrar agentes químicos tóxicos.

5 Declaración de la invención

Por tanto, la invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas, se refiere a soluciones que pueden usarse para atrapar al menos un agente tóxico químico, tal como un compuesto organofosforado, comprendiendo dichas soluciones al menos un disolvente prótico, al menos un monómero que comprende un (un grupo alquil)acrílico, (alquil)acrilato o (alquil)acrilamida, al menos un agente reticulante que comprende al menos dos grupos elegidos entre los grupos (alquil)acrílico, (alquil)acrilato o (alquil)acrilamida, al menos un iniciador de fotopolimerización, en al menos una carga tixotrópica y al menos un agente seleccionado entre los haluros alcalinos, los fosfatos alcalinos, los sulfatos alcalinos y sus mezclas.

Por solución, especificamos que es una mezcla líquida homogénea de los ingredientes antes mencionados, lo que significa que todos se utilizan de manera que sean solubles en el disolvente prótico de la solución.

Por disolvente prótico se especifica que se entiende un disolvente polar que tiene al menos un átomo de hidrógeno capaz de implicarse en la formación de enlaces de hidrógeno, siendo un ejemplo de disolvente prótico particularmente ventajoso para la invención el agua, en cuyo caso las soluciones de la invención se puede describir como soluciones acuosas. El disolvente prótico, tal como agua, puede estar presente en la solución entre un 40 y un 60 % en volumen con respecto al volumen total de la solución.

Por grupo (alquil)acrílico, grupo (alquil)acrilato o grupo (alquil)acrilamida, especificamos que nos referimos respectivamente a:

- para el grupo (alquil)acrílico, un grupo acrílico o un grupo alquilacrílico (lo que significa que un grupo alquilo está presente en el carbono que lleva el doble enlace y el grupo -CO-);

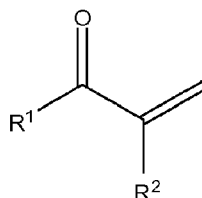
- para el grupo (alquil)acrilato, un grupo acrilato o un grupo alquilacrilato (lo que significa que un grupo alquilo está presente en el carbono que lleva el doble enlace y el grupo -CO-); y

- para el grupo (alquil)acrilamida, un grupo acrilamida o un grupo alquilacrilamida (lo que significa que un grupo alquilo está presente en el carbono que lleva el doble enlace y el grupo -CO-).

Un ejemplo de un grupo (alquil)acrílico, un grupo (alquil)acrilato o un grupo (alquil)acrilamida es un grupo (met)acrílico, un grupo (met)acrilato o un grupo (met)acrilamida, respectivamente.

Por carga tixotrópica se entiende una carga capaz de conferir a la solución, en la que está incluida, propiedades tixotrópicas, lo que significa que la solución tiene una viscosidad aparente elevada, que disminuye con el tiempo, cuando se somete a esfuerzos mecánicos, como agitación o cizallamiento. En otras palabras, la presencia de al menos una carga tixotrópica en la solución permite generar enlaces cohesivos de baja energía dentro de esta solución para darle propiedades de gel, como una alta viscosidad y, como resultado, un flujo limitado, estas conexiones, degradables durante esfuerzos mecánicos, se regenera espontáneamente una vez que la solución está en reposo. También se puede utilizar la expresión "carga reofluidificante" en lugar de "carga tixotrópica".

Como se mencionó anteriormente, las soluciones de la invención comprenden al menos un monómero que comprende un grupo (alquil)acrílico, un grupo (alquil)acrilato o un grupo (alquil)acrilamida, pudiendo corresponder dichos monómeros a la siguiente fórmula (I):



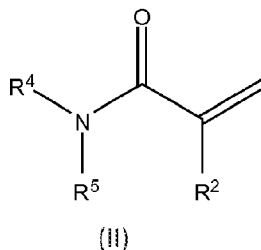
(I)

en la que:

- R¹ representa -OR' donde R' representa un átomo de hidrógeno o un elemento alcalino (tal como sodio o potasio); - OR³ con R³ que representa un grupo alquilo, que comprende preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono (tal como un grupo metilo, un grupo etilo); o -NR⁴R⁵ con R⁴ y R⁵ que representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, comprendiendo preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono (tal como un grupo metilo, un grupo etilo);

- R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, que comprende preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono (tal como un grupo metilo, un grupo etilo).

Ventajosamente, el o los monómeros de la invención comprenden un grupo (alquil)acrilamida, tal como los que corresponden a la siguiente fórmula (II):



en la que :

- R⁴ y R⁵ son como se definen anteriormente;

- R¹ es como se define arriba,

En particular, puede ser un monómero de fórmula (II), en la que R² es un átomo de hidrógeno y R⁴ y R⁵ representan un grupo metilo, correspondiendo tal monómero a N,N'-dimetilacrilamida.

El o los monómeros pueden estar presentes en la solución entre un 40 y un 60 % en volumen con respecto al volumen total de la solución. Por ejemplo, cuando el monómero es N,N'-dimetilacrilamida, puede estar presente en un 47,8 % en volumen con respecto al volumen total de la solución.

Las soluciones de la invención también comprenden al menos un agente reticulante que comprende al menos dos grupos seleccionados entre los grupos (alquil)acrílico, (alquil)acrilato, (alquil)acrilamida, lo que significa en otras palabras que se trata de un compuesto que comprende, por ejemplo :

- al menos dos grupos (alquil)acrílicos;

- al menos dos grupos (alquil)acrilato;

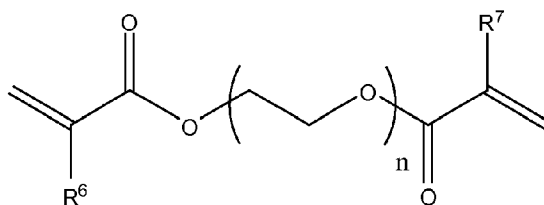
- al menos dos grupos (alquil)acrilamida;

- al menos un grupo (alquil)acrílico y al menos un grupo (alquil)acrilato;

- al menos un grupo (alquil)acrílico y al menos un grupo (alquil)acrilamida; O

- al menos un grupo (alquil)acrilato y al menos un grupo (alquil)acrilamida.

Ventajosamente, el o los agentes reticulantes son agentes que comprenden al menos dos grupos (alquil)acrilato, tales como los que corresponden a la siguiente fórmula (III):



(III)

en la que :

- R⁶ y R⁷ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, por ejemplo, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo);

n corresponde al número de apariciones del patrón entre paréntesis, este número oscila entre 1 y 15.

A modo de ejemplo, un agente reticulante que puede usarse en las soluciones de la invención es un agente de fórmula (III), en la que R⁶ y R⁷ son grupos metilo, correspondiendo este agente a un dimetacrilato de polietilenglicol.

Es completamente posible utilizar varios agentes reticulantes distintos que entren dentro del alcance de la definición de agentes de fórmula (III) definida anteriormente.

También se entiende que los agentes reticulantes son distintos de los monómeros usados en las soluciones de la invención.

5 En particular, se puede utilizar una mezcla de dimetacrilato de polietilenglicol con una masa molar promedio de 750 g/mol, lo que corresponde a una mezcla de varias moléculas de fórmula (III) definida anteriormente, con un número de aparición promedio del motivo de etilenglicol de 13,2. El o los agentes reticulantes pueden estar presentes en la solución en una cantidad del 1 al 5 % en volumen con respecto al volumen total de la solución.

10 Cuando se trata de la mezcla antes mencionada de dimetacrilato de polietilenglicol, esta mezcla puede estar presente en la solución en una cantidad del 1,6 % en volumen con respecto al volumen total de la solución.

15 Las soluciones también incluyen al menos un iniciador de fotopolimerización (que también puede denominarse fotoiniciador), cuyo iniciador es un compuesto capaz de generar radicales libres, cuando se somete a una radiación apropiada (por ejemplo, radiación UV entre 350 y 420 nm). Los radicales así formados reaccionarán así con los sitios reactivos de los compuestos presentes en la solución (en este caso, las funciones polimerizables de los monómeros y agentes reticulantes), conduciendo así a la polimerización de estos compuestos. Éste o estos iniciadores se solubilizan ventajosamente mediante al menos uno de los ingredientes constituyentes de la solución (por ejemplo, el disolvente prótico).

20 El o los iniciadores de fotopolimerización susceptibles de ser utilizados en las soluciones de la invención pueden ser iniciadores de la familia de las cetonas aromáticas, tales como 1-hidroxi-ciclohexilfenilcetona (también conocida con los nombres comerciales IRGACURE® 184 o CPK®) o (fenilfosforil)bis(mesitilmetanona) (conocido con el nombre de IRGACURE® 819) o una mezcla de estos dos fotoiniciadores.

El iniciador o los iniciadores de fotopolimerización pueden estar presentes en la solución a un nivel de 1 a 15 g/l. Por ejemplo, cuando el iniciador es el IRGACURE® 184, puede estar presente en un nivel de 11,5 g/L.

25 Además, las soluciones de la invención también incluyen una carga tixotrópica, que es una carga orgánica, una carga inorgánica o una mezcla de las mismas.

La carga tixotrópica orgánica se elige entre un alcohol polivinílico o copolímeros a base de unidades de acrilato y/o metacrilato.

30 La carga tixotrópica inorgánica se elige entre la sílice coloidal, la sílice pirógena y sus mezclas y, más específicamente, una sílice pirógena que tiene una superficie específica que oscila entre 100 y 500 m²/g y, por ejemplo, un diámetro medio de partícula inferior a 1 µm.

Ventajosamente, la carga tixotrópica puede consistir en una única carga inorgánica y, más específicamente, en sílice pirógena o puede consistir en una mezcla de una carga inorgánica y una carga orgánica, por ejemplo, una mezcla de sílice pirógena y alcohol polivinílico.

35 La o las cargas tixotrópicas pueden estar presentes en la solución en una cantidad del 1 al 10 % en peso de la masa total de la solución.

Finalmente, las soluciones de la invención comprenden al menos un agente seleccionado entre los haluros alcalinos, los fosfatos alcalinos, los sulfatos alcalinos y sus mezclas.

40 Los autores de la invención han comprobado que estos agentes contribuyen a neutralizar los compuestos organofosforados y, en particular, a combatir los compuestos organofosforados del tipo V, que son compuestos que comprenden un átomo de azufre, que está unido a un grupo fosfonato, siendo los agentes mencionados anteriormente capaces de cortar los enlaces fósforo-azufre para acelerar la hidrólisis.

Además, los agentes antes mencionados permiten aumentar la fuerza iónica de las soluciones que los contienen, lo que permite, entre otras cosas, aumentar el poder secuestrante de los compuestos organofosforados por presión osmótica.

45 El o los agentes pueden estar presentes en la solución en una cantidad de 1 a 15 g/l o de 1 a 5 % en peso con respecto a la masa total de la solución.

Más específicamente, el o los agentes pueden elegirse entre fluoruros alcalinos.

Un agente particularmente eficaz que puede usarse en las soluciones de la invención es el fluoruro de potasio, que puede estar, por ejemplo, presente en la solución a un nivel de 11,5 g/l.

50 A modo de ejemplo, las soluciones de la invención pueden estar compuestas exclusivamente por al menos un disolvente prótico, por al menos un monómero que comprende un grupo (alquil)acrílico, (alquil)acrilato o

(alquil)acrilamida, por al menos un agente reticulante que comprende al menos dos grupos seleccionados entre los grupos (alquil)acrílico, (alquil)acrilato o (alquil)acrilamida, al menos un iniciador de fotopolimerización, al menos una carga tixotrópica y al menos un agente seleccionado entre los haluros alcalinos, los fosfatos alcalinos, los sulfatos y mezclas de los mismos.

5 Una solución según la invención es una solución que comprende o consiste exclusivamente en los siguientes ingredientes:

- como disolvente prótico, agua;

- como monómero, N,N'-dimetilacrilamida;

- como agente reticulante, un dimetacrilato de polietilenglicol o una mezcla de los mismos;

10 - como iniciador de fotopolimerización, 1-hidroxi-ciclohexilfenilcetona (también conocida con el nombre comercial IRGACURE® 184);

- como carga tixotrópica, sílice pirógena o una mezcla de sílice pirógena y alcohol polivinílico; y

- como agente, fluoruro de potasio.

15 Las soluciones de la invención constituyen formulaciones líquidas aplicables a una amplia gama de objetos contaminados por compuestos organofosforados debido a la buena compatibilidad de estas soluciones con respecto a una amplia gama de superficies (tal como una superficie metálica como una superficie de aluminio, una superficie cubierta con una capa de pintura, una superficie esmaltada o una superficie de material plástico).

20 Se precisa que, por buena compatibilidad, se entiende que ninguna degradación (tal como fenómeno de corrosión, coloración, hinchamiento, descamación o alteración perceptible a simple vista) es visible después de 1 hora de contacto con las soluciones de la invención.

Una vez aplicadas sobre dicha superficie, por ejemplo mediante recubrimiento, inyección o pulverización, las soluciones de la invención, gracias a la presencia de las cargas tixotrópicas, permanecen estables sobre la superficie a tratar sin el fenómeno de escurrimiento, incluso incluso si la superficie a tratar es una superficie inclinada. Además, las soluciones, por sus propiedades intrínsecas ligadas a la naturaleza de los ingredientes antes mencionados, podrán
25 integrar, por difusión natural y miscibilidad natural, agentes químicos tóxicos, tal como los compuestos organofosforados inicialmente presentes en la superficie. Las soluciones que han capturado estos agentes tóxicos pueden luego gelificarse bajo la influencia de radiación natural o artificial (lo que implica la aplicación de radiación distinta de la radiación de la luz natural). Más específicamente, bajo el efecto de la radiación adecuada, el o los iniciadores de fotopolimerización se activan y provocan el inicio de la polimerización del o de los monómeros y del o
30 de los agentes reticulantes de la solución. También cabe señalar que, a través de un efecto sinérgico inesperado entre las cargas tixotrópicas y los iniciadores de polimerización, los tiempos de fraguado del gel se redujeron drásticamente en comparación con las soluciones sin carga tixotrópica. Al final de la polimerización, esto da como resultado una congelación de la solución en forma de un material polimérico, que se encuentra en forma de un gel cohesivo (que puede describirse como un hidrogel cuando el disolvente prótico es agua), en el que los agentes tóxicos quedan físicamente atrapados en la solución restante, que a su vez está completamente atrapada en la red polimérica del gel. Este gel cohesivo constituye una membrana de contención, intacta y manipulable, que luego puede eliminarse mecánicamente, por ejemplo, simplemente despegándose de la superficie del sustrato, dejando así un sustrato descontaminado. Como resultado, los agentes tóxicos así atrapados son evacuados de la superficie contaminada sin
35 necesidad de utilizar dispositivos específicos de enjuague, recuperación o tratamiento de efluentes. El material polimérico constituye un material de contención de los agentes químicos tóxicos inicialmente presentes en la superficie a descontaminar.

40 También hay que señalar que, debido a la reactividad de la solución con respecto a los compuestos organofosforados, más particularmente a las toxinas de combate o a cualquier otro compuesto organofosforado que tenga un enlace fósforo-halógeno, un enlace fósforo-azufre o un enlace hidrolizable, los compuestos organofosforados quedan atrapados en el gel se puede degradar naturalmente *in situ*.

Por tanto, la invención se refiere también a un material polimérico que puede obtenerse mediante polimerización de una solución según la invención, comprendiendo dicho material un polímero resultante de la polimerización del o de los monómeros y del o de los agentes reticulantes definidos a continuación (en otras palabras, el polímero comprende unidades repetidas resultantes de la polimerización de los monómeros y los agentes reticulantes atrapando, en su
50 interior, una fase líquida (por ejemplo, una fase que comprende un disolvente prótico, tal como agua) que comprende al menos una carga tixotrópica y al menos un agente seleccionado entre los haluros alcalinos, los fosfatos alcalinos, los sulfatos alcalinos y sus mezclas.

Cuando la fase líquida comprende agua como disolvente prótico, el material polimérico mencionado anteriormente puede describirse como un material de hidrogel.

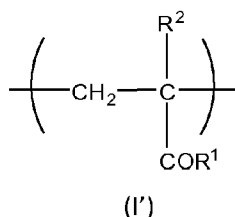
Por material de hidrogel se especifica que es un material en forma de gel constituido por un polímero en el que se retiene una fase acuosa, que convencionalmente corresponde al medio de polimerización (es decir, el medio en el que tuvo lugar la polimerización para formar el polímero que constituye el material del hidrogel), que absorbió, en nuestro caso, los compuestos organofosforados. Debido a la flexibilidad de la red polimérica que constituye el hidrogel, un material de este tipo es clásicamente capaz de absorber una masa de agua que puede superar 100 veces la masa del edificio polimérico y, en nuestro caso, al menos 5 veces la masa del edificio de polímero.

Por polímero se entiende, clásicamente, en el sentido de la invención, un compuesto constituido por la secuencia de una o más unidades repetitivas.

Por unidad repetitiva se entiende, convencionalmente, en el sentido de la invención, un grupo orgánico bivalente (es decir, un grupo formador de puentes) resultante de un monómero después de su polimerización, correspondiendo la fórmula de la unidad repetitiva a la del monómero cuyo doble enlace ha sido reemplazado por dos átomos de hidrógeno transportados por los átomos de carbono que llevan el doble enlace en el monómero.

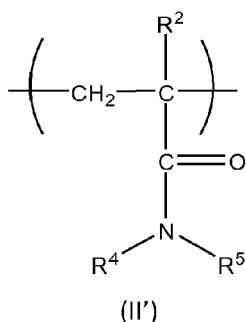
El polímero comprende unidades repetitivas resultantes de la polimerización de los monómeros y los agentes reticulantes, lo que significa en otras palabras, que este polímero es un polímero reticulado, que puede comprender varias cadenas que comprenden una o más unidades repetitivas resultantes de la polimerización de los monómeros unidos entre sí por una o más unidades repetitivas (que pueden así calificarse de unidades reticulantes) resultantes de la polimerización de los agentes reticulantes.

A modo de ejemplo, el polímero puede comprender una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un monómero de fórmula (I) tal como se define anteriormente, correspondiendo así esta unidad repetitiva a la siguiente fórmula (I'):

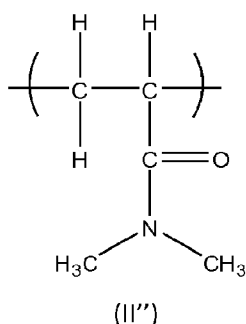


con R^1 y R^2 siendo como se define anteriormente, y

aún más específicamente, el polímero puede comprender una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un monómero de fórmula (II) tal como se define anteriormente, correspondiendo así esta unidad repetitiva a la siguiente fórmula (II'):

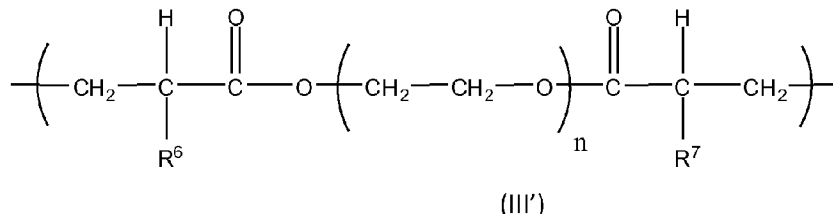


en la que la R^2 , R^4 y R^5 son como se definen anteriormente, y más particularmente, R^2 es un átomo de hidrógeno y R^4 y R^5 representan un grupo metilo, en cuyo caso la unidad repetitiva corresponde a la siguiente fórmula (II''):



esta unidad repetitiva resulta de la polimerización del monómero de N,N'-dimetilacrilamida.

A modo de ejemplo, el polímero puede comprender además una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un agente reticulante de fórmula (III) tal como se define anteriormente, correspondiendo este patrón repetitivo a la siguiente fórmula (III'):



en la que la R^6 , R^7 y n son como se definen anteriormente y, más particularmente, R^6 y R^7 son grupos metilo.

En particular, un polímero capaz de entrar ventajosamente en la constitución de la invención es un polímero reticulado que comprende varias cadenas que comprenden una unidad repetitiva de fórmula (II) tal como se define anteriormente (o más específicamente una unidad repetitiva de fórmula (II') o (II'')), dichas cadenas están unidas entre sí por una unidad repetitiva de fórmula (III'), constituyendo así dicha unidad repetitiva una unidad de reticulación.

Desde un punto de vista estructural, el material de hidrogel se presenta ventajosamente en forma de una membrana, por ejemplo una membrana plana que tiene un espesor que puede oscilar entre 1 mm y 2 cm, pudiendo cumplir la membrana una función de parche.

Como se mencionó anteriormente, las soluciones y los materiales poliméricos de la invención son, en virtud de sus ingredientes, capaces de secuestrar o atrapar compuestos organosforados.

Además, la invención también se refiere a:

- el uso de una solución o un material polimérico de acuerdo con la invención para atrapar al menos un agente tóxico químico, tal como un compuesto organosfósforo; y

- un procedimiento para atrapar un agente tóxico químico, tal como un compuesto organofosforado, presente en una superficie contaminada por dicho agente tóxico químico, siendo dicho agente tóxico químico, por ejemplo, un compuesto organofosforado.

Más específicamente, este procedimiento incluye las siguientes etapas:

- una etapa de poner en contacto la solución según la invención con la superficie contaminada;

- una etapa de formación de un material polimérico como se define anteriormente mediante polimerización de los monómeros y los agentes de reticulación presentes en la solución;

- una etapa de eliminación del material polimérico así formado de dicha superficie, por lo que dicha superficie queda así agotada o incluso desprovista de dicho agente tóxico químico.

La etapa de contacto se puede llevar a cabo recubriendo la superficie a descontaminar con la solución o rociando la solución sobre la superficie a descontaminar.

La etapa de formar el material polimérico se puede realizar mediante la aplicación de radiación para iniciar la fotopolimerización gracias a la acción de los iniciadores de fotopolimerización.

Esta radiación puede pertenecer ventajosamente al campo de la radiación ultravioleta, es decir, una radiación que tiene al menos una longitud de onda en el rango ultravioleta, es decir, una longitud de onda comprendida entre 350 nm y 420 nm.

La intensidad de la radiación puede estar entre 1000 y 10 000 W/m².

El origen de la radiación puede ser natural (por ejemplo, exposición a la luz solar natural) o artificial, como, por ejemplo, la radiación de una lámpara UV. A modo de ejemplo, una fuente de luz artificial utilizable en el contexto de la invención puede ser una lámpara UV que emite una longitud de onda de 405 nm con una potencia de 9000 W/m².

La invención se describirá ahora a la luz de los ejemplos siguientes, que se proporcionan únicamente a modo de ilustración de la invención y de ningún modo constituyen una limitación.

Descripción detallada de modos de realización particulares

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de una solución según la invención.

En un frasco de pastillas opaco de 30 mL se colocan 11,0 mL de agua destilada y 1,1 g de sílice pirógena marca Cabot® (referencia CAB-O-SIL® M-5), cuyo diámetro medio de partícula está comprendido entre 0,2 y 0,3 μm y la superficie específica es de 200 m^2/g . Se homogeneiza el conjunto mediante agitación en un aparato tipo Speedmixer a 2000 rpm durante 45 segundos.

A continuación se añaden a la solución 10,4 mL de N,N'-dimetilacrilamida, 0,35 mL de dimetacrilato de poli(etilenglicol) con una masa molar media de 750 g/mol, 0,25 g de IRGACURE® 184 y 0,25 g de fluoruro de potasio. Se mezcla el conjunto mediante agitación magnética durante 45 minutos.

La solución obtenida al final de este ejemplo comprende una carga tixotrópica (sílice) al 4,8 % de la masa total de la solución y fluoruro de potasio al 1,09 % de la masa total de la solución.

Ejemplo 2

En este ejemplo, el procedimiento es similar al descrito en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de sílice pirógena introducida es 0,92 g en lugar de 1,1 g.

La solución obtenida al final de este ejemplo comprende una carga tixotrópica (sílice) al 4,0 % de la masa total de la solución y fluoruro de potasio al 1,1 % de la masa total de la solución.

Ejemplo 3

En este ejemplo, el procedimiento es similar al descrito en el Ejemplo 1, excepto que la sílice pirógena se reemplaza por una mezcla tixotrópica que consiste en 0,7 g de sílice pirógena como se define en el Ejemplo 1 y 1,1 g de alcohol polivinílico (PVA).

La solución obtenida al final de este ejemplo comprende una carga tixotrópica (sílice + PVA) al 7,6 % de la masa total de la solución y fluoruro de potasio al 1,05 % de la masa total de la solución.

Ejemplo 4

En este ejemplo, el procedimiento es similar al descrito en el Ejemplo 1, con la diferencia de que no se ha añadido ninguna carga tixotrópica.

La solución obtenida al final de este ejemplo contiene fluoruro de potasio al 1,14 % de la masa total de la solución.

Ejemplo 5

En este ejemplo, las soluciones preparadas en los ejemplos anteriores se prueban para determinar:

- fraguado del gel;

- fluencia; y

- eficacia descontaminante.

a) Evaluación del fraguado del gel.

Las soluciones antes mencionadas fueron polimerizadas por exposición artificial en un horno UV equipado con bombillas LED de longitud de onda 405 nm y una potencia de 9000 Watts/ m^2 y por insolación natural indirecta (simple depósito de la solución de la invención en una habitación provista de ventana). Una solución de interés es una solución para la cual, en el contexto definido anteriormente, el tiempo de fraguado del gel es inferior a 1 minuto.

En diferentes intervalos de tiempo, el fraguado de gel se determina mediante palpación. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

Solución	Tiempo aparente de fraguado del gel	
	Insolación artificial	Insolación natural
Ejemplo 1 (1,1 g de sílice)	< 30 segundos	Entre 12 minutos y 1 hora*
Ejemplo 2 (0,92 g de sílice)	< 30 segundos	Entre 12 minutos y 1 hora*
Ejemplo 3 (0,7 g de sílice + 1,1 g de PVA)	≤ 1 minuto	No determinado
Ejemplo 4 (0 g de sílice)	4 minutos	> 1,5 horas

*: variaciones observadas dependiendo de las condiciones climáticas

Se ha comprobado que, por un efecto inesperado, la incorporación de una carga tixotrópica permite mejorar drásticamente la velocidad de fraguado del gel de los compuestos de la invención con respecto a una formulación similar desprovista de dichas cargas.

b) Evaluación de la fluencia

- 5 Se tomó 1 mL de cada solución descrita anteriormente y se depositó mediante jeringa sobre una placa de vidrio, a su vez colocada sobre un soporte metálico inclinado a 40°. El movimiento de las gotas de solución se midió durante un período de 30 minutos. Cabe señalar que una solución eficaz es aquella con una fluencia mínima, que corresponde a una velocidad de flujo inferior a 1 mm/minuto durante un período de 30 minutos.

Solución	Cambio	Tasa de fluencia
Ejemplo 1 (1,1 g de sílice)	1 a 2 mm	0,06 mm/min
Ejemplo 2 (0,92 g de sílice)	< 1 mm	< 0,03 mm/min
Ejemplo 3 (0,7 g de sílice + 1,1 g de PVA)	10 mm	0,33 mm/min
Ejemplo 4 (0 g de sílice)	> 50 mm	> 1,6 mm/min

- 10 Por lo tanto, las soluciones de la invención tienen un desplazamiento de fluencia significativamente reducido en comparación con la solución comparativa sin carga tixotrópica (Ejemplo 4). Cabe señalar, sin embargo, que estos resultados provienen de un efecto combinado con el fraguado del gel, que puede producirse a partir de 12 minutos después de depositar la solución.

c) Evaluación de la eficacia descontaminante

- 15 Se obtienen 10 muestras de ensayo, planos y de dimensiones 2,5 cm x 2,5 cm, cortando una placa de aluminio en bruto y una placa de loza, a razón de 5 muestras de aluminio y 5 muestras de loza. Cada muestra se enjuaga con agua y etanol y luego se seca.

- 20 Sobre cada una de las muestras se depositan 10 µL del simulante metilmetilfosfonato (DMMP). Se especifica que un simulante es un compuesto que tiene propiedades fisicoquímicas similares a los compuestos organofosforados de combate (por ejemplo, en términos de morfología, solubilidad, temperatura de ebullición) siendo poco o nada nocivo para el organismo humano.

Para acercarse a las condiciones reales de funcionamiento, se respeta un tiempo de espera de 10 minutos para permitir que el simulante penetre en las porosidades de la muestra.

- 25 Al final de este tiempo de espera, se recoge una muestra de cada material y se enjuaga con 2 x 0,5 mL de etanol absoluto. Se realiza una muestra de prueba de cada una de las soluciones de enjuague y luego se analiza mediante cromatografía de gases junto con espectrometría de masas GC-MS. Se anota el área de la señal correspondiente al DMMP en el cromatograma y constituirá el valor comparativo.

- 30 Al mismo tiempo, se depositan 200 µL de la solución de la invención descrita en el Ejemplo 2 sobre cada zona contaminada con DMMP de las otras muestras. Luego se colocan inmediatamente dos muestras de cada material en un horno UV y luego se irradian a 405 nm a una velocidad de 9000 vatios/m² durante un minuto, mientras las 4 muestras restantes (2 muestras de aluminio + 2 muestras de loza) se mantienen tal cual en la habitación (exposición a luz natural indirecta). Una hora después de poner en contacto la solución de la invención con las muestras, el material resultante, que luego adoptó la apariencia de una membrana flexible para las 8 muestras, se eliminó mediante pelado manual con unas pinzas.

- 35 Cada soporte se enjuaga con 2 x 0,5 mL de etanol absoluto. Se toma una muestra de prueba de cada solución de enjuague. Estos son analizados por GC-MS, luego se divide el área de cada señal correspondiente a DMMP por el valor comparativo obtenido previamente para cada material respectivo para así calcular el porcentaje de DMMP residual. Para cada material se calcula un valor medio por modo de insolación para cada par de muestras.

- 40 Durante estos ensayos, no se detectó ninguna traza de DMMP en ninguno de los soportes tratados con el compuesto de la invención, lo que significa que la cantidad de DMMP está por debajo del umbral de detección del dispositivo.

No se ve ninguna degradación visual en las muestras. Las medidas tomadas se resumen a continuación:

Solución : Ejemplo 2 (0,92 g de sílice)	% de DMMP residual después de 1 hora de contacto	
	Insolación artificial (1 min a 405 nm/9000 W/m ²)	Insolación natural (1 hora, exposición indirecta)
Sobre aluminio	< 0,1 %	< 0,1 %

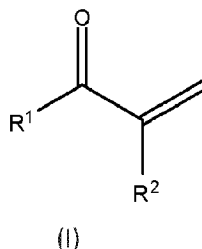
Solución : Ejemplo 2 (0,92 g de sílice)	% de DMMP residual después de 1 hora de contacto	
	Insolación artificial (1 min a 405 nm/9000 W/m ²)	Insolación natural (1 hora, exposición indirecta)
Sobre loza	< 0,1 %	< 0,1 %
**: Límite de detección del dispositivo GCMS estimado en 1000 ppm para el procedimiento de medición utilizado.		

Para todos los casos estudiados, el tratamiento de superficies contaminadas mediante la invención permite reducir los niveles de contaminantes residuales (DMMP) a valores especialmente bajos (inferiores al 0,1 %). Esto significa que un litro de la solución de la invención es capaz de eliminar aproximadamente 50 mL de organofosforado de una superficie contaminada, lo que demuestra el alto nivel de eficacia del compuesto de la invención.

5

REIVINDICACIONES

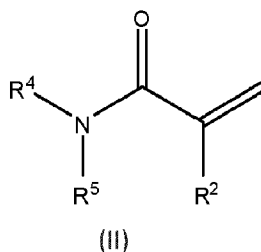
1. Solución utilizable para atrapar al menos un agente tóxico químico, comprendiendo dicha solución al menos un disolvente prótico, al menos un monómero que comprende un grupo (alquil)acrílico, (alquil)acrilato o (alquil)acrilamida, al menos un agente reticulante que comprende al menos dos grupos elegidos entre los grupos (alquil)acrílico, (alquil)acrilato o (alquil)acrilamida, al menos un iniciador de fotopolimerización, al menos una carga tixotrópica y al menos un agente elegido entre los haluros alcalinos, los fosfatos alcalinos y sus mezclas, siendo dichos grupos la carga tixotrópica una carga inorgánica elegida entre sílice coloidal, sílice pirógena y sus mezclas; una carga orgánica seleccionada entre un alcohol polivinílico y copolímeros a base de unidades de acrilato y/o metacrilato; y mezclas de los mismos.
2. Solución según la reivindicación 1, en la que el disolvente prótico es agua.
3. Solución según la reivindicación 1 o 2, en la que el disolvente prótico está presente en una cantidad del 40 al 60 % en volumen con respecto al volumen total de la solución.
4. Solución según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un monómero que comprende un grupo (alquil)acrílico, un grupo (alquil)acrilato o un grupo (alquil)acrilamida corresponde a la siguiente fórmula (I):



en la que:

- R¹ representa -OR' con R' que representa un átomo de hidrógeno o un elemento alcalino; -OR³ con R³ representando un grupo alquilo; o -NR⁴R⁵ con R⁴ y R⁵ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;
- R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

5. Solución según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un monómero es un monómero que corresponde a la siguiente fórmula (II):

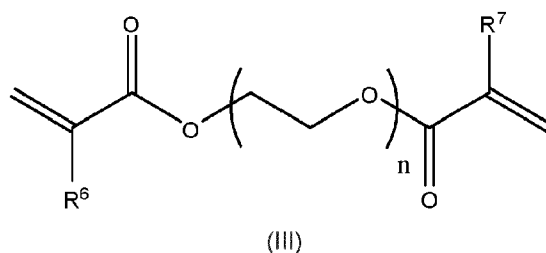


en la que :

- R⁴ y R⁵ son como se definen en la reivindicación 4;
- R² es como se define en la reivindicación 4.

6. Solución según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un agente reticulante comprende al menos dos grupos (alquil)acrilato.

7. Solución según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un agente reticulante corresponde a la siguiente fórmula (III):



en la que:

- R^6 y R^7 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;
- n corresponde al número de apariciones del patrón entre paréntesis, este número oscila entre 1 a 15.

- 5 8. Solución según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un agente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 5 % en volumen con respecto al volumen total de la solución.
9. Solución según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un iniciador de fotopolimerización es un iniciador de la familia de las cetonas aromáticas.
10. Solución según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente es fluoruro de potasio.
- 10 11. Material polimérico capaz de obtenerse mediante polimerización de una solución tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo dicho material un polímero resultante de la polimerización de los monómeros y los agentes de reticulación según una cualquiera de reivindicaciones 1 a 10 y atrapando, dentro de ella, una fase líquida que comprende al menos una carga tixotrópica y al menos un agente como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 15 12. Uso de una solución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o de un material polimérico según la reivindicación 11 para atrapar al menos un agente tóxico químico.
13. Uso según la reivindicación 12, en el que el tóxico químico es un compuesto organofosforado.
14. Procedimiento para atrapar un agente tóxico químico presente en una superficie contaminada por dicho agente tóxico químico que comprende las siguientes etapas:
- 20 - una etapa de poner en contacto la solución definida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 con la superficie contaminada;
- una etapa de formación de un material polimérico como se define en la reivindicación 11 mediante polimerización de los monómeros y los agentes de reticulación presentes en la solución;
- una etapa de eliminación del material polimérico así formado de dicha superficie, por lo que dicha superficie queda así agotada o incluso desprovista de dicho agente tóxico químico.
- 25 15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que el agente tóxico químico es un compuesto organofosforado.