(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA

(11) Nr. brevet: 116477 B
(51) Int.Cl.[7] C 08 F 222/08;
C 08 F 226/10;

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **96-01060**

(22) Data de depozit: **23.05.1996**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
28.11.1997 BOPI nr. **11/1997**

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.02.2001 BOPI nr. **2/2001**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4 297 237; 4 271 058; 5 879 436

(71) Solicitant: **ACADEMIA ROMÂNĂ-INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI", IAȘI, RO;**

(73) Titular: **INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI", IAȘI, RO;**

(72) Inventatori: **CHIȚANU GABRIELLE-CHARLOTTE, IAȘI, RO; ZAHARIA LĂCRĂMIOARA IRINA, IAȘI, RO; ANGHELESCU DOGARU ADINA GRAZIELLA, BISTRIȚA, RO; CARPOV ADRIAN, IAȘI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR SĂRURI ORGANICE ALE UNOR COPOLIMERI CU GRUPE CARBOXILICE

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor săruri organice ale unor copolimeri cu grupe carboxilice, care pot fi utilizate ca inhibitori de crustă și/sau coroziune, biocizi, floculanți, înlocuitori de fosfați în industria detergenților, constând în aceea că se supun hidrolizei cu apă, la temperatura ambiantă, timp de 2...10 h, copolimeri binari sau ternari ai anhidridei maleice cu acetat de vinil, stiren, metacrilat de metil, N-vinilpirolidonă și alți monomeri vinilici sau acrilici, după care se adaugă soluțiile apoase de amine sau săruri cuaternare de amoniu, la un raport molar grupări acide: grupări aminice sau cuaternare de amoniu de 1: 1. Se obțin soluții limpezi, cu concentrații adecvate pentru a fi utilizate direct în practică.

Revendicări: 1

RO 116477 B

Invenția de față se referă la un procedeu de obținere a unor săruri organice, ale unor copolimeri cu grupe carboxilice, care pot fi utilizate ca inhibitori de crustă și/sau coroziune, biocizi, floculanți, înlocuitori de fosfați în industria detergenților.

Sunt cunoscuți copolimeri binari sau ternari conținând anhidridă maleică și N-vinilpirolidonă, care pot fi folosiți ca atare sau ca precursori pentru inhibitori de crustă și/sau coroziune, în industria detergenților, în cosmetică și în formularea unor medicamente/substanțe biologic active (**US 4297237**).

Sunt cunoscute procedee de obținere a unor săruri anorganice ale homo- sau copolimerilor acidului acrilic sau metacrilic (**US 5879436**).

Sunt cunoscute, de asemenea, procedee de obținere a unor săruri anorganice ale copolimerilor ce conțin acizi dicarboxilici.

Se mai cunosc compoziții complexe, care conțin poli(acizi carboxilici), săruri anorganice, diverse amine și/sau săruri cuaternare de amoniu, recomandate ca agenți anticorosivi, precum și studii teoretice privind sărurile cuaternare de amoniu, ale copolimerilor acid maleic-stiren și acid maleic-eter etilvinilic (**US 4271058**).

Procedeele prezentate folosesc poli(acid maleic) cu masă moleculară joasă și numai doi copolimeri maleici. Puținele date existente în literatură nu indică un procedeu explicit, simplu reproductibil și economic de obținere a sărurilor anorganice ale unor copolimeri cu grupe carboxilice, evitând dificultățile legate de exotermia reacției, solubilitatea sărurilor, viscozitatea sistemului.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea componentelor și a condițiilor de reacție, astfel încât să se asigure randament optim, iar sărurile obținute să poată fi utilizate direct în practică.

Procedeul de obținere a unor săruri organice ale unor copolimeri cu grupe carboxilice, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că se supun hidrolizei cu apă, la temperatura ambiantă, timp de 2...10 h, copolimeri binari sau ternari ai anhidridei maleice cu acetat de vinil, stiren, metacrilat de metil, N-vinilpirolidonă și alți monomeri vinilici sau acrilici, după care se adaugă soluțiile apoase de amine sau săruri cuaternare de amoniu, la un raport molar grupări acide:grupări aminice sau cuaternare de amoniu de 1:1, în cazul sărurilor cuaternare de amoniu *p*H=5-6 fiind realizat cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu 20%.

În vederea diversificării proprietăților și aplicațiilor acestor derivați, a fost luată în considerație obținerea unor săruri organice ale unor copolimeri maleici binari sau ternari cu hidrofilie/hidrofobie diferită.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- hidroliza și interacția cu amine se realizează la temperatura ambiantă;
- sărurile organice se obțin sub formă de soluții apoase, evitându-se operațiile de scoatere din soluție și resolubilizare precum și problemele de agitare și spumare;
- reducerea consumurilor energetice;
- reducerea consumurilor materiale;
- lărgirea gamei de derivați cu proprietăți diversificate, care permit extinderea domeniului de aplicare.
- posibilitatea aplicării pe instalații fără dotări speciale;
- condiții de lucru simple și ușor de reprodus;

Se dau, în continuare, exemple de realizarea invenției.

Exemplul 1. Într-un balon de sticlă de 250 ml, prevăzut cu sistem de agitare și picurare, se introduc 30 g copolimer anhidridă maleică-acetat de vinil cu compoziția 1:1 (molar), masă moleculară medie vâscozimetrică 103.000 și indice de aciditate I_a=466 mg NaOH/g copolimer și 120 ml apă deionizată. Se agită timp de 6 h, la temperatura ambiantă, și se adaugă, treptat, sub agitare continuă, 40 g trietanolamină dizolvată în 80 ml apă deionizată. Se obțin 60 g sare de trietanolamină a copolimerului acid maleic-acetat de vinil, sub forma unei soluții limpezi cu concentrația 22,4% (g).

Exemplul 2. Într-un balon de sticlă de 250 ml, ca în exemplul 1, se introduc 15 g copolimer anhidridă maleică-acetat de vinil cu compoziția 1:1 (molar), masă moleculară medie vâscozimetrică 24.000 și indice de aciditate I_a=450 mg NaOH/g copolimer. Se aduaga 60 ml apă deionizată, se agită timp de 3 h, la temperatura ambiantă, și se adaugă, treptat, sub agitare continuă, 20 g trietanolamină dizolvată în 30 ml apă deionizată. Se obțin 36 g sare de trietanolamină a copolimerului acid maleic-acetat de vinil sub forma unei soluții limpezi cu concentrația 15,3% (g).

Exemplul 3. Într-un balon de sticlă de 250 ml, ca în exemplul 1, se introduc 40 g copolimer anhidridă maleică - N-vinilpirolidonă cu compoziția 1:1 (molar), masă moleculară medie vâscozimetrică 15.000 și indice de aciditate I_a=365 mg NaOH/g copolimer si 160 ml apă deionizată. Se agită ca în exemplul 2 și se adaugă treptat, sub agitare continuă, 40 g trietanolamină dizolvată în 50 ml apă deionizată. Se obțin 67 g sare de trietanolamină a copolimerului acid maleic-N-vinilpirolidonă sub forma unei soluții limpezi cu concentrația 23% (g).

Exemplul 4. Într-un balon de sticlă de 250 ml, ca în exemplul 1, se introduc 15 g copolimer anhidridă maleică-acetat de vinil ca în exemplul 1 și 60 ml apă deionizată.Se agită ca în exemplul 1, apoi se adaugă treptat, sub agitare continuă, o soluție apoasă conținând 30 g clorură de benziltrimetilamoniu și 30 ml apă deionizată. Soluția rezultată se tratează, sub agitare, cu 34 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu cu concentrația de 20%. Se obține o soluție limpede a sării de benziltrimetilamoniu a copolimerului acid maleic-acetat de vinil, cu *p*H=5,5 si concentrație 24% (g).

Exemplul 5. Într-un balon de sticlă, conform exemplului 1, se introduc 15 g copolimer anhidridă maleică - N-vinilpirolidonă ca în exemplul 3 si 50 ml apă deionizată. Se agită ca în exemplul 3 și se adaugă, treptat, sub agitare continuă, 17 g clorură de benziltrimetilamoniu solvită în 62 ml apă deionizată. Se adaugă, sub agitare, 10 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu cu concentrația 20%. Se obține o soluție limpede a sării de benziltrimetilamoniu a copolimerului acid maleic-N-vinilpirolidonă cu pH=5,5 și concentrația 17,5% (g).

Exemplul 6. Într-un balon de sticlă, conform exemplului 1, se introduc 20 g copolimer ternar anhidridă maleică (AM) - acetat de vinil (AV) - stiren (St) cu compoziția AM:AV:St:1:0,34:0,68 (moli) si I_a=404 mg NaOH/g copolimer.Se adaugă 100 ml apă deionizată si se agită, conform exemplului 1.Se adaugă treptat, sub agitare energică, 30 g trietanolamină solvită în 90 ml apă deionizată. Se obțin 52 g sare de trietanolamină a copolimerului ternar acid maleic - acetat de vinil - stiren sub forma unei soluții limpezi de concentrație 21,6% (g).

Exemplul 7. Într-un balon de sticlă, conform exemplului 1, se introduc 15 g copolimer ternar anhidridă maleică - acetat de vinil - metacrilat de metil (MAM) cu compoziția AM:AV:MAM=1:0,72:0,53 (moli) si I_a=381 mg NaOH/g copolimer. Se adaugă 60 ml apă deionizată și se agită timp de 4 h, la temperatura camerei. Se

adaugă, ca în exemplul 6, 14,8 g dietanolamină solvită în 70 ml apă deionizată.Se obțin 31 g sare de dietanolamină a copolimerului ternar acid maleic - acetat de vinil - metacrilat de metil sub forma unei soluții limpezi de concentrație 18,7% (g).

Exemplul 8. Într-un balon de sticlă, conform exemplului 1, se introduc 30 g copolimer ternar anhidridă maleică - acetat de vinil- N -vinilpirolidonă (NVP) cu compoziția AM:AV:NVP 1:0,5:0,72(moli) si I_a=361 mg NaOH/g copolimer.Se adaugă 120 ml apă deionizată și se agită timp de 4 h, ca în exemplul 7. Se adaugă, ca în exemplul 6, 39,5g trietanolamină solvită în 125 ml apă deionizată.Se obțin 72 g sare de trietanolamină a copolimerului acid maleic - acetat de vinil - N - vinilpirolidonă sub forma unei solutii limpezi cu concentrația 23% (g).

Revendicare

Procedeu de obținere a unor săruri organice, ale unor copolimeri cu grupe carboxilice, **caracterizat prin aceea că** se hidrolizează cu apă, la temperatura ambiantă, timp de 2...10 h, copolimeri binari sau ternari ai anhidridei maleice cu acetat de vinil, stiren, metacrilat de metil, N-vinilprolidonă și alți monomeri vinilici sau acrilici, după care se adaugă soluțiile apoase de amine sau săruri cuaternare de amoniu, la un raport molar grupări acide:grupări aminice sau cuaternare de amoniu de 1:1.

Președintele comisiei de examinare: **ing.Georgescu Mirela**
Examinator: **ing.Ioanițescu Cezarina**

Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci