



(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: **94-01215**

(22) Data de depozit: **19.07.1994**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
30.01.1995 BOPI nr. 1/1995

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.06.2000 BOPI nr. 6/2000

(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:
RO 114261; FR 2572413; US 3900378

(71) Solicitant: **DRĂGUȘIN I. MITICĂ, BUCUREȘTI, RO;**

(73) Titular: **DRĂGUȘIN I. MITICĂ, BUCUREȘTI, RO;**

(72) Inventatori: **DRĂGUȘIN I. MITICĂ, BUCUREȘTI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR
SUPERABSORBANȚI HIDROFILI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor superabsorbănți hidrofilii, prin polimerizare inițiată de radiații ionizante de Co-60 sau de fascicule de electroni accelerați, care constă în aceea că se inițiază reacția de polimerizare dintre 35...45% monomer acrilic, 0,02...0,04% persulfat de potasiu, 0,01% etilendiaminotetraacetat și până la 100% apă, cu radiații *gamma* generate de radioizotopi de Co-60

sau cu electroni accelerați, urmată de propagare termochimică a reacției, în mod în sine cunoscut, după care se adaugă 2...8% fosfat monopotasnic, 4...16% azotat de potasiu, 0,3...0,6% sulfat de magneziu, rezultând în final un produs superabsorbant, poliacrilic, sub formă de gel sau granule uscate, utilizat în agricultură, horticultură etc.

Revendicări: 6

RO 115805 B



Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor superabsorbantți hidrofilii polimerici, utilizând surse de radiații gamma furnizate de radioizotopii Cobalt -60 sau Cesium -137 sau electroni accelerați cu energii de 4...8 MeV.

Superabsorbantții obținuți sunt recomandați pentru ameliorarea, fertilizarea, creșterea umidității solului, afânarea solurilor, reducerea numărului de udări în horticultură, agricultură, în obținerea de soluri artificiale. Acești superabsorbantți mai pot fi folosiți la fabricarea scutecelor și saltelelor hidroabsorbante, a bandajelor igienice absorbante, la reducerea conținutului de cationi metalici toxici: Cu, Cr, U, Fe, Al, Pb, etc. în apele și noroaiele orășenești menajere și industriale, care, astfel, pot fi folosite ca îngrășământ agricol pentru spațiile verzi orășenești, parcuri etc.

Se cunoaște, din brevetele **FR 2572413** și **2572414**, că produsele gonflabile în apă și care păstrează umiditatea, obținute din poliacrilamidă micronizată, pot fi utilizate după amestecare fizică cu agenți fertilizantți și ca îngrășăminte, și se comercializează sub marca GRAIN D'EAU.

Se mai cunoaște un procedeu de obținere a flocculanților anionici, care folosește o sursă de radiații gamma emise de radioizotopul Co60, cu activitate totală de 10.000 Ci cu debite ale dozei de radiații absorbite de 3...10 KGy/h și o sursă de fascicule de electroni accelerați cu energii de 3...6 MeV și debite ale dozei de radiații absorbite de 0,3...3 kGy/s, pentru a induce polimerizarea în masă și obținerea de flocculanți anionici cu radiații ionizante, care aplică, în plus față de radiațiile ionizante, propagarea termochimică a reacției de polimerizare cu inițiatori din clasa persulfatilor de potasiu sau amoniu, în concentrații de 0,01...0,02% și microunde cu densități de energie de 30...80 W/cm³, cu posibilitatea de desprindere ușoară a plăcilor de gel din vasele de reacție.

Din brevetul **US 3900378** se cunoaște un procedeu de obținere a unui polimer hidrofilic pe bază de poliacrilamidă, de poliacrilamidă hidrolizată, hidroxiacrilat sau metacrilat, prin iradiere cu radiații ionizante.

Se cunoaște un procedeu de obținere a unor adevizi de presare prin copolimerizare radioindusă prin iradiere cu radiații gamma sau flux de electroni, care constă în aceea că se supune reacției de polimerizare și/sau de copolimerizare radioindusă, cu un debit al dozei de radiație de 0,5...50 KGy/h, un amestec lichid constituit din 10...30% monomeri, 50...70% apă, 10...25% solvent, reacția efectuându-se prin intermediul radicalilor de H și OH formați din radioliza apei conținută în sistem.

Din lucrarea de doctorat cu tema: "*Studiul obținerii hidrogelurilor cu proprietăți dirijate prin polimerizarea indusă de radiații gamma*", autor fiz. Mitică Drăgușin, București 1994, Biblioteca IFA- Măgurele, se mai cunosc procedee de obținere a superabsorbantților polimerici.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a stabili un procedeu optim de obținere a materialelor superabsorbante pe bază de polimeri acrilici.

Procedeu de obținere a unor superabsorbantți hidrofilii, conform invenției, prin polimerizare inițiată de radiații ionizante de Co-60 având o activitate radioactivă de 10 kCi, debitul dozei de radiații fiind de 3...10kGy/h, constă în aceea că se inițiază reacția de polimerizare dintre 35...45% monomer acrilic și 0,02...0,04% persulfat de potasiu, 0,01% etilendiaminotetraacetat și până la 100% apă, cu radiații gamma generate de radioizotopi de Co-60, cu debitul dozei de radiații de 3...10 kGy/h sau de 15...20 kGy, urmată de propagare termochimică a reacției de polimerizare în mod în sine cunoscut, după care se adaugă 2...8% fosfat monopotasic, 4...16% azotat de potasiu, 0,3...0,6% sulfat de magneziu, rezultând în final un produs superabsorbant poliacrilic sub formă de gel sau granule uscate.

- Procedeul analog, de obținere a unor superabsorbantți hidrofilii, conform invenției, prin polimerizare inițiată de fascicule de electroni accelerați la energii de 3...8 MeV și debite ale dozei de radiații de 0,3...3 kGy/s, constă în aceea că se inițiază reacția de polimerizare dintre 35...45% monomer acrilic și 0,02...0,04% persulfat de potasiu, 0,01% etilendiaminotetraacetat și până la 100% apă, cu electroni accelerați la energii de 4...8 MeV, urmată de propagarea termochimică a reacției de polimerizare în mod în sine cunoscut, după care se adaugă 2...8% fosfat mono-potasic, 4...16% azotat de potasiu, 0,3...0,6% sulfat de magneziu, rezultând în final un produs superabsorbant poli-acrilic sub formă de gel sau granule uscate. 50
- Monomerul acrilic este ales dintre acrilamide, acid acrilic, acid metacrilic și acrilat de sodiu. 60
- Homopolimerii reticulați poli-acrilamidici obținuți au o capacitate de absorbție a apei de 80...250 g/g polimer, o capacitate de retenție de 120...180 g/g polimer și o rezistență mecanică de 0,8...1,5 N/cm².
- Copolimerii tridimensionali acrilamidă-acrilat de sodiu obținuți au o capacitate de absorbție de 280...800 g/g polimer, o capacitate de retenție de 250...400 g/g polimer și o rezistență mecanică de 0,5...0,8 N/cm². 65
- Acidul poli-acrilic obținut are o capacitate de absorbție a apei de 400...1000 g/g polimer, o capacitate de retenție de 350...700 g/g polimer și o rezistență mecanică de 0,2...0,4 N/cm².
- Avantajele aplicării procedeului, conform invenției, constau în aceea că se pot obține produse cu utilizări multiple, polimeri cu structuri reticulate, tridimensionale, cu capacitate mare de absorbție de lichid. 70
- Polimerii obținuți prin procedeul conform invenției sunt din clasa polimerilor acrilici: poli-acrilamide, copolimeri: acrilamidă - acrilat de sodiu, acrilamidă-acid acrilic, acid poli-acrilic, acid poli-metacrilic etc. 75
- Procedeul constă în iradierea masei de reacție, radiochimic și termic sau cu fascicule de electroni accelerați, a unor soluții apoase de monomeri acrilici, cu compoziția prezentată, și polimerizarea soluției prin mecanisme cu preponderență radicalice, obținându-se geluri polimerice. Aceste geluri se granulează, se usucă, se regranulează, fiind astfel pregătite pentru utilizare. Superabsorbantții obținuți prin procedeul conform invenției se comercializează sub denumirea de "POLIRAD R", marcă de fabrică, înregistrată. 80
- Atât procedeele de obținere, cât și superabsorbantții polimerici, au aplicabilitate industrială. Reproducibilitatea, înalta eficiență economică și socială, și produsele din prezenta invenție au fost testate la scară pilot. 85
- Radiațiile gamma sunt emise din radioizotopii Co-60, cu activitate radioactivă de 10000 Ci, cu debitul dozei de 3...10 kGy/h. În procedeele de obținere prezentate în cadrul invenției, sursele de radiații gamma cu caracteristicile de mai sus echipează o instalație complexă, I.E.T.I.-10000, instalație pentru experimentarea tehnologiilor de iradiere care face obiectul brevetului de invenție **RO 97162/1988** și care a permis și testarea la fază pilot a procedeelelor expuse. 90
- Electronii accelerați, cu energii de 4...8 MeV, cu debite de radiații de 0,3...3 kGy/s, sunt furnizați de un accelerator liniar de electroni.
- Granularea gelurilor se realizează cu un granulator tip Kondux, cu cuțite orizontale, 3 fixe și 3 mobile, mărimea granulelor controlându-se prin alegerea corespunzătoare a sitei. 95

Uscarea granulelor se realizează în cuptoare cu aer cald, la temperatura de 80°C, sau în cuptoare cu microunde, cu puteri de până la 3 kW, iar regranularea granulelor uscate se face cu o moară cu ciocănele tip FEPER București, sau MUT Moreni.

100 Se cau în continuare 6 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Se utilizează sursa de radiații gamma Co-60, cu parametrii prezentați în descriere, și instalația I.E.T.I. - 10 000. Se prepară 5,5 l soluție apoasă de monomeri acrilici cu următoarea compoziție:

- acrilamidă (propenamidă): 42%,
- 105 - EDTA - etilendiaminotetraacetic: 0,01%
- persulfat de potasiu: 0,02%
- apă, până la 100%

Această soluție se iradiază în regim de flux continuu, cantitatea de 5,5 l se toarnă în tăvi din inox sau tablă emailată, prevăzute cu capac, și în flux se constituie multiplii de 5,5 l, șarja de lucru fiind de 303 l. Doza de radiații absorbită este de 15...20 kGy. În câmp de radiații, prin mecanisme, cu preponderență, de tip radicalic, are loc polimerizarea urmată de reticulare. Producții finali sunt hidrogeluri cu viscozități de 10^8 ... 10^9 mPa.s, semisolide, transparente. Apoi se granulează în granulatorul cu cuțite orizontale tip Kondux, cu site cu ochiuri de 1,0...1,5 mm, apoi se usucă în strat de 1...3 ani în cuptoare electrice prevăzute cu ventilație cu aer cald la temperatura de 80°C, sau cu cuptoare cu microunde, static sau pe bandă. Polimerii uscați se granulează în moara cu ciocănele tip FEPER și sunt aduși la dimensiuni ale granulelor de 0,5...1,0 mm. Dacă inițial superabsorbantii au 45...50% apă, după uscare aceștia au 8...10 % apă. Capacitatea de absorbție în apă potabilă a superabsorbantilor obținuți este de 80...250 g apă/g polimer, iar capacitatea de retenție este de 120...180 g/g. Rezistența mecanică, testată pe un dispozitiv prevăzut cu sită de 800 μ m, este de 0,8...1,5 N/cm². Monomerul rezidual, determinat după agitarea gelurilor gonflabile și fierberea la temperatura de 100°C timp de o oră, este de 0,05% - metoda spectrofotometrică și polarografică.

125 **Exemplul 2.** Se folosește aceeași compoziție și doză de radiații ca în exemplul 1. Se utilizează pentru iradiere electroni accelerați. Datorită debitului mare de radiații, efectul de degradare radiolitică poate predomina în competiția cu efectul de reticulare. De aceea, se utilizează debite scăzute de 0,3...0,4 kGy/s și se recomandă o perioadă de inducție a polimerizării de 2,5...5 s. Se obțin superabsorbantii polimerici cu proprietăți descrise în exemplul 1 și sunt procesați în același mod.

130 **Exemplul 3.** Se utilizează sursa de radiații din exemplul 1, aceeași capacitate și aceleași proceduri de prelucrare ale produselor finale. Se prepară următoarea soluție apoasă de monomeri: 42 acrilamidă, 8% acrilat de sodiu, 0,01% EDTA, 0,02% persulfat de potasiu, 100% apă.

135 Se obțin superabsorbantii cu capacități de absorbție de 400...1000 g/g și de retenție de 350...700 g/g. Rezistența mecanică este de 0,2...0,4 N/cm², iar monomerul rezidual este de 0,01%.

140 **Exemplul 4.** Se utilizează fascicule de electroni accelerați, cu caracteristicile din exemplul 2, și se obțin superabsorbantii cu proprietăți conform celor prezentate în exemplul 2.

Exemplul 5. Se lucrează în același mod ca în exemplele 1 și 2.

145 Pentru a colora superabsorbantii se folosesc coloranți organici, care se introduc în compoziția inițială din exemplele 1, 2, 3 și 4. Gelurile la utilizatori nu prezintă fenomene de sinerezis (pierderi de apă de gonflare, colorant, au stabilitate dimensională și în timp).

Cantitățile de coloranți nu depășesc 0,02% și nu perturbă polimerizarea, reticularea și celelalte procese de condiționare și proprietățile superabsorbantilor. De asemenea, pentru o prelungire a timpului de utilizare, se folosesc complexanți pentru substanțele clorurate și produsele de oxidare.

Exemplul 6. Utilizând compozițiile și procedeele din exemplul 1, 2, 3, 4 și 5, se adaugă și fertilizanți din categoria fosfaților, azotaților, sulfatilor care permit obținerea de superabsorbanti care se utilizează ca sol artificial, astfel: 2...8% fosfat monopotasic, 4...16% azotat de potasiu, 0,3...0,6% sulfat de magneziu și până la 100% apă, în completare. 150

Obținerea fertilizanților superabsorbanti are loc simultan cu polimerizarea și reticularea. La gonflare în apă, fertilizanții superabsorbanti prezintă o ușoară creștere a capacității de absorbție și de retenție. 155

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unor superabsorbanti hidrofilii, prin polimerizare inițiată de radiații ionizante de Co-60 având o activitate radioactivă de 10 kCi, debitul dozei de radiații fiind de 3...10 kGy/h, **caracterizat prin aceea că** se inițiază reacția de polimerizare dintre 35...45% monomer acrilic, 0,02...0,04% persulfat de potasiu 0,01% etilendiaminotetraacetat și până la 100% apă, cu radiații gamma generate de radioizotopi de Co-60, cu debitul dozei de radiații de 3...10 kGy/h sau de 15...20 kGy, urmată de propagarea termochimică a reacției în mod în sine cunoscut, după care se adaugă 2...8% fosfat monopotasic, 4...16% azotat de potasiu, 0,3...0,6% sulfat de magneziu, rezultând în final un produs superabsorbant poliacrilic sub formă de gel sau granule uscate. 160 165 170

2. Procedeu de obținere a unor superabsorbanti hidrofilii prin polimerizare inițiată de fascicule de electroni accelerați la energii de 3...8 MeV și debite ale dozei de radiații de 0,3...3 kGy/s, **caracterizat prin aceea că** se inițiază reacția de polimerizare dintre 35...45% monomer acrilic și 0,02...0,04% persulfat de potasiu, 0,01% etilendiaminotetraacetat și până la 100% apă, cu electroni accelerați la energii de 4...8 MeV, urmată de propagarea termochimică a reacției în mod în sine cunoscut, după care se adaugă 2...8% fosfat monopotasic, 4...16% azotat de potasiu, 0,3...0,6% sulfat de magneziu, rezultând în final un produs superabsorbant poliacrilic sub formă de gel sau granule uscate. 175

3. Procedeu conform revendicărilor 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** monomerul acrilic este ales dintre acrilamide, acid acrilic, acid metacrilic și acrilat de sodiu. 180

4. Procedeu conform revendicărilor 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** homopolimerii reticulați poliacrilamidici obținuți au o capacitate de absorbție a apei de 80...250 g/g polimer, o capacitate de retenție de 120...180 g/g polimer și o rezistență mecanică de 0,8...1,5 N/cm². 185

5. Procedeu conform revendicărilor 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** copolimerii tridimensionali acrilamidă-acrilat de sodiu obținuți au o capacitate de absorbție de 280...800 g/g polimer, o capacitate de retenție de 250...400 g/g polimer și o rezistență mecanică de 0,5...0,8 N/cm². 190

6. Procedeul conform revendicărilor 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** acidul poliacrilic obținut are o capacitate de absorbție a apei de 400...1000 g/g polimer, o capacitate de retenție de 350...700 g/g polimer și o rezistență mecanică de 0,2...0,4 N/cm².

Președintele comisiei de examinare: **ing. Florea Stela**

Examinator: **ing. Teodorescu Daniela**

