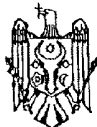




MD 2241 C2 2003.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2241** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C 08 F 8/42

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

|                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2002 0026<br>(22) Data depozit: 2001.12.27                                                                                                                                                                                      | (45) Data publicării hotărârii de<br>acordare a brevetului:<br>2003.08.31, BOPI nr. 8/2003 |
| (71) Solicitanți: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD; UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD<br>(72) Inventatori: GUȚANU Vasile, MD; DRUȚĂ Raisa, MD<br>(73) Titulari: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD; UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD |                                                                                            |

(54) **Procedeu de modificare cu Al(III) a polimerilor ionogeni reticulați ce conțin grupe R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>**

(57) Rezumat:

1

2

Invenția se referă la un procedeu de obținere a rășinilor schimbătoare de ioni, modificate cu compuși metalici și poate fi utilizată în procesele de sorbție, separare a substanțelor și în cataliză.

Procedeul constă în aceea că polimerii se tratează cu o soluție de alauni sau sulfat de aluminiu ce conține 13,0...17,0 g/L Al(III) cu pH 3,4...3,5, în

5 raport de 0,2...0,5 g de polimer/100 mL de soluție, la temperatura de 80...90°C, timp de 16...18 ore.  
Revendicări: 1

10

MD 2241 C2 2003.08.31

## MD 2241 C2 2003.08.31

3

### Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a rășinilor schimbătoare de ioni, modificate cu compuși metalici și poate fi utilizată în procesele de sorbție, separare a substanțelor și în cataliză.

5 Este cunoscut procedeu de sorbție a ionilor de Al(III) din soluțiile de HCl, de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, din amestecurile de HCl cu HF de către schimbătorii de anioni [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că sorbția ionilor Al(III) este foarte mică și se neglijează.

Cel mai apropiat de procedeu propus este procedeu de modificare a schimbătorilor de anioni (AV-16, AN-2F, EDE-10P, AN-31) cu compuși de Al (III) [2].

10 Procedeu constă în aceea că soluția de Al<sup>3+</sup> cu concentrația 0,033M se filtrează prin coloana cu schimbător de anioni, sau la contactarea soluției de 0,033M Al(III) și 0,5...5M NaOH în condiții statice.

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că conținutul ionilor de Al(III) în faza polimerilor este foarte mic, de circa 0,2...0,6 mg Al/g.

15 Problema pe care o rezolvă invenția este posibilitatea modificării schimbătorilor de anioni puternic bazici (care conțin grupe R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) cu un conținut sporit de Al în faza polimerilor.

Rezultatul constă în posibilitatea de modificare cu compuși policristalini de Al(III) a polimerilor ionici reticulați ce conțin grupe R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, pentru a obține sorbenți selectivi.

20 Esența invenției constă în aceea că polimerii se tratează cu o soluție de alauni sau sulfat de aluminiu ce conține 13,0...17,0 g/L Al(III) cu pH 3,4...3,5, în raport de 0,2...0,5 g de polimer/100 ml de soluție, la temperatura de 80...90°C, timp de 16...18 ore.

Condițiile de modificare a polimerilor cu compuși de Al(III) au fost determinate în felul următor.

1. Determinarea concentrației optime a soluției de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> în soluție pentru modificarea polimerilor

25 Probe a câte 0,2 g de polimeri AV-17 și Varion-AD ce conțin grupe funcționale de tipul R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> au contactat cu 100 ml soluție de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O de diferite concentrații cu pH=3,45...3,50 la temperatura de 90°C timp de 24 ore. După aceasta probele au fost filtrate, spălate cu puțină apă distilată. Conținutul de Al(III) în probe a fost determinat fotocolorimetric după desorbția lui cu soluția de 2 M HCl. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

|                                                                                                     |      |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Concentrația soluției de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18 H <sub>2</sub> O, g/L | 7,99 | 10,66 | 11,99 | 13,32 | 16,65 | 19,98 |
| Conținutul de Al(III) în polimerul AV-17, mg/g                                                      | 4,12 | 6,70  | 7,84  | 12,03 | 15,59 | 15,59 |
| Conținutul de Al(III) în polimerul Varion-AD, mg/g                                                  | 9,21 | 10,42 | 12,18 | 12,40 | 12,94 | 12,90 |

Din tabelul 1 rezultă că pentru modificarea polimerilor este rațional de utilizat soluția care conține 13,0...17,0 g/L de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O.

2. Determinarea temperaturii optime de modificare a polimerilor cu compuși de Al(III)

35 Probe a câte 0,2 g de polimeri AV-17 și Varion-AD au contactat cu 100 ml soluție ce conținea 13,3 g/L Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O cu pH=3,5 la diferite temperaturi timp de 24 ore. După contactare probele au fost filtrate, spălate cu puțină apă distilată, supuse desorbției ionilor de Al(III) cu ajutorul soluției de 2 M HCl și determinării conținutului de Al(III) în probe.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

|                                                    |      |      |      |       |       |
|----------------------------------------------------|------|------|------|-------|-------|
| Temperatura, °C                                    | 50   | 60   | 70   | 80    | 90    |
| Conținutul de Al(III) în polimerul AV-17, mg/g     | 5,84 | 7,06 | 7,85 | 10,50 | 15,60 |
| Conținutul de Al(III) în polimerul Varion-AD, mg/g | 3,20 | 3,60 | 5,03 | 9,74  | 14,70 |

Rezultatele din tabelul 2 demonstrează că cu cât este mai mare temperatura soluției, cu atât mai mare este și conținutul de Al(III) în polimer. Procesul de modificare a polimerilor cu compuși de Al(III) este rezonabil să aibă loc la temperatura de 80...90°C.

45 3. Determinarea pH-ului optim al soluției de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O pentru modificarea polimerilor cu compuși de Al(III)

## MD 2241 C2 2003.08.31

4

Probe a câte 0,2 g de polimeri AV-17 și Varion-AD au contactat cu 100 ml soluție ce conținea 13,3 g/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  cu diferite valori ale pH-ului la temperatura de 90°C timp de 24 ore. După contactare a fost determinat conținutul de Al(III) în polimeri procedând ca în punctul 1. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

|                                                    |      |      |      |      |       |
|----------------------------------------------------|------|------|------|------|-------|
| pH-ul soluției                                     | 2,50 | 2,85 | 3,10 | 3,40 | 3,50  |
| Conținutul de Al(III) în polimerul AV-17, mg/g     | 2,80 | 2,90 | 3,35 | 5,02 | 16,14 |
| Conținutul de Al(III) în polimerul Varion-AD, mg/g | 2,44 | 2,89 | 3,20 | 4,30 | 16,60 |

Rezultatele din tabelul 3 demonstrează că pH-ul soluției este limitat de procesul de formare a precipitatului de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Condițiile de modificare sunt optime la pH=3,4...3,5.

4. Determinarea duratei optime de contactare a soluției de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  cu polimerul

Probe a câte 0,2 g de polimeri AV-17 și Varion-AD au contactat diferite perioade de timp cu 100 ml soluție ce conținea 13,3 g/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , cu pH=3,4 la temperatura de 90°C. După expirarea duratei de contactare, probele au fost tratate ca în punctul 1, determinându-se conținutul de Al(III) în ele. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

|                                                    |      |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Durata contactării polimerului cu soluția, ore     | 8    | 10    | 12    | 14    | 16    | 18    | 20    |
| Conținutul de Al(III) în polimerul AV-17, mg/g     | 8,67 | 10,35 | 11,80 | 12,45 | 13,20 | 13,80 | 14,00 |
| Conținutul de Al(III) în polimerul Varion-AD, mg/g | 7,03 | 8,05  | 9,00  | 9,80  | 10,20 | 10,40 | 10,62 |

Datele din tabelul 4 demonstrează că procesul de modificare a polimerilor cu compuși de Al(III) trebuie să dureze 16...18 ore de contactare a soluției cu polimerul.

5. Determinarea raportului masei polimerului către volumul soluției de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$

Probe de polimeri AV-17 și Varion-AD cu masa diferită au contactat cu 100 ml soluție ce conținea 13,3 g/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , cu pH=3,5 la temperatura de 90°C timp de 16 ore. După aceea probele au fost prelucrate ca în punctul 1, determinându-se conținutul de Al(III) în probe. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

|                                                    |       |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|
| Masa polimerului, g                                | 0,2   | 0,5  | 1,0  | 2,0  | 3,0  |
| Conținutul de Al(III) în polimerul AV-17, mg/g     | 15,59 | 8,98 | 5,63 | 3,96 | 2,00 |
| Conținutul de Al(III) în polimerul Varion-AD, mg/g | 14,57 | 6,24 | 4,19 | 3,20 | 2,00 |

Datele din tabelul 5 demonstrează că pentru modificarea polimerilor cu compuși de Al(III) raportul masei (m) polimerului către volumul (v) al soluției de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  trebuie să fie  $m : V = 0,2...0,5 \text{ g} : 100 \text{ ml}$ .

Exemple de efectuare a procedurii de modificare a polimerilor cu compuși de Al(III)

Probe a câte 0,2 g de polimeri AV-17 și Varion-AD au contactat cu 100 ml soluție ce conținea 13,3 g/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  cu pH=3,5 la temperatura de 90°C timp de 16 ore. După contactarea cu soluțiile probele au fost filtrate, spălate cu puțină apă distilată, apoi supuse desorbției cu ajutorul soluției de 2 M HCl. Conținutul ionilor de Al(III) după desorbție a fost determinat fotocolorimetric.

Rezultatele au arătat că polimerul AV-17 conține Al(III) 15,60 mg/g, iar polimerul Varion-AD – 14,52 mg/g.

Aceste rezultate demonstrează că procedeul propus permite modificarea polimerilor reticulați puternic bazici de tipul (I) și de tipul (II) cu compuși de Al(III).

## MD 2241 C2 2003.08.31

5

### (57) Revendicare:

- 5      Procedeu de modificare cu Al(III) a polimerilor ionogeni reticulați ce conțin grupe  $R_4N^+$ , caracterizat prin aceea că polimerii se tratează cu o soluție de alauni sau sulfat de aluminiu ce conține 13,0...17,0 g/L Al(III) cu pH 3,4...3,5, în raport de 0,2...0,5 g de polimer/100 mL de soluție, la temperatura de 80...90°C, timp de 16...18 ore.

10

### (56) Referințe bibliografice:

1. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Ч. II, Москва, Мир, 1985, с. 212
2. Казанцев Е. И., Смирнов А. Л., Балакин В. М., Ларин В. Г., Изв. ВУЗ, Цветная металлургия, 1974, nr. 4, с. 55

Director-adjunct  
Departament Invenții:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

## RAPORT DE DOCUMENTARE

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2002 0026                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| (22) Data depozit: 2001.12.27                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| (51) <sup>7</sup> : C 08 F 8/42<br>Alți indici de clasificare:<br>(54) <b>Titlul</b> : Procedeu de modificare cu Al(III) a polimerilor ionogeni reticulați ce conțin grupe R <sub>4</sub> N <sup>+</sup><br>(71) Solicitantul : <b>UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD; UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD</b><br>Termeni caracteristici :<br>a) limba română: : Procedeu de modificare cu Al(III) a polimerilor ionogeni reticulați ce conțin grupe R <sub>4</sub> N <sup>+</sup><br>b) limba engleză: Process for modification with Al(III) of the reticulate ionogenic polymers containing R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> groups |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| I. Minimul de documente consultate ( sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Int. Cl. / C 08 F 8/42<br>1. baza de date națională 1993-2001<br>2. colecția de revistă EA 1994-2001<br>3. colecția de certificate de autor 1973-1991                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 1. Мархол М. Ионобменники в аналитической химии. Ч. II, Москва, Мир, 1985, с. 212<br>2. Казанцев Е. И., Смирнов А. Л., Балакин В. М., Ларин В. Г., Изв. ВУЗ, Цветная металлургия, 1974, nr. 4, с. 55                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 1. Bazele de date internaționale:<br>BD FIBS (RU)<br>Oficiul European de Brevete (ep. espacenet. com)<br>SUA ( <a href="http://www.uspto.gov">www.uspto.gov</a> )<br>Romania ( <a href="http://www.osim.ro">www.osim.ro</a> )<br>2. CD-rom (Rusia, SUA)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| IV. Documente considerate ca relevante                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Categoria*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente | Numărul revendicării vizate                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV <input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| * categoriile speciale ale documentelor consultate:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                | P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate                                                                                                                                                                                            |
| A - document care definește stadiul anterior general                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                | T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția                                                    |
| E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                | X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur                                                                                                           |
| L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres ( se va indica motivul)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                | Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate |
| O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                | & - document care face parte din aceeași familie de documente                                                                                                                                                                                                                |
| Data finalizării documentării                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                | 2003.06.11                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Examinatorul                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                | EGOROVA Tamara                                                                                                                                                                                                                                                               |