



(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: <b>92-200498</b>                                                                    | (61) Perfecționare la brevet:<br>Nr.                                                                                                                |
| (22) Data de depozit: <b>10.04.1992</b>                                                              | (62) Divizată din cererea:<br>Nr.                                                                                                                   |
| (30) Prioritate:                                                                                     | (86) Cerere internațională PCT:<br>Nr.                                                                                                              |
| (41) Data publicării cererii:<br><b>30.07.1993</b> BOPI nr. <b>7/1993</b>                            | (87) Publicare internațională:<br>Nr.                                                                                                               |
| (42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:<br><b>30.06.2000</b> BOPI nr. <b>6/2000</b> | (56) Documente din stadiul tehnicii:<br><b>Chemical Abstracts vol. 113:79537</b><br><b>(1990); US 4101461; 3959236;</b><br><b>4101461; 03959236</b> |
| (45) Data eliberării și publicării brevetului:<br>BOPI nr.                                           |                                                                                                                                                     |

(71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ PETRU PONI, IAȘI, RO;**  
(73) Titular: **INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ PETRU PONI, IAȘI, RO;**  
(72) Inventatori: **POINESCU IGNAT, IAȘI, RO; VLAD CRISTINA, IAȘI, RO; BARBU MARIA, IAȘI, RO;**  
(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A COPOLIMERILOR RETICULAȚI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de obținere a copolimerilor reticulați pe bază de acrilonitril și derivați de etilenglicol, care se utilizează pentru obținerea schimbătorilor de ioni. Procedeu conform invenției constă în aceea că se supune copolimerizării la o temperatură de 70°C, timp de 5 h, o suspensie apoasă, constituită dintr-un amestec de monomeri, format din acrilonitril, dintr-un compus vinilic, gelatină, o sare

de amoniu a copolimerului stiren-anhidridă maleică, clorură de sodiu, după care se ridică temperatura la 80°C, menținându-se constantă timp de 3 h, rezultând în final copolimeri reticulați cu structuri de tip acrilonitril-monoetilenglicol dimetacrilat, acrilonitril-dietilenglicol dimetacrilat sau acrilonitril-trietilenglicol dimetacrilat, având valori ale porozității de tip gel, direct proportionale cu lungimea catenei dintre două grupe vinilice.

Revendicări: 1

RO 115806 B



Invenția se referă la un procedeu de obținere a copolimerilor reticulați pe bază de acrilonitril și derivați de etilenglicol care se utilizează pentru obținerea schimbătorilor de ioni.

5 Se cunosc variate procedee de obținere a copolimerilor acrilonitrilului reticulați, în special, cu divinilbenzen (CA vol. 112, 159571, 1990). Alți autori au obținut copolimeri ternari pe bază de acrilonitril-stiren/acrilați-divinilbenzen având cele mai variate utilizări în industrie (**RO 111082**).

10 Copolimerii pe bază de acrilonitril servesc, în general, drept materie primă pentru prepararea schimbătorilor de ioni carboxilici, schimbători de ioni chelați și, în special, schimbători de ioni cu grupe amidoximice utilizați la extracția uraniului din apa mărilor și a oceanelor. Acest ultim tip de schimbători de ioni a fost studiat în detaliu de către cercetători din Japonia.

15 Se mai cunoaște sinteza unui copolimer pe bază de acrilonitril-tetraetilenglicol-dimetacrilat care a fost utilizat la obținerea unui schimbător de ioni macroporos cu grupări amidoximice selectiv pentru  $\text{Cr}^{2+}$ , sau  $\text{UO}_2^{+2}$  (**RO 111082**, CA vol. 113 : 79537).

20 Condițiile de obținere a copolimerului reticulat pot influența proprietățile scheletului și în final ale schimbătorului de ioni. De obicei copolimerizarea are loc în suspensie rezultând copolimeri sub formă de bile a căror dimensiuni sunt determinate de mediul de stabilizare și de viteza de rotație a agitatorului.

25 Se menționează utilizarea divinilbenzenului drept agent divinilic pentru reticulare obținându-se o rețea relativ rigidă care conferă scheletului schimbătorului de ioni o anumită porozitate. Aceasta limitează întrucâtva accesul ionilor voluminoși în interiorul granulei de schimbător ceea ce se reflectă prin creșterea timpului de difuzie în interiorul perlei a ionului de schimb, chiar dacă se variază gradul de reticulare prin modificarea cantității de divinilbenzen utilizată.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a elabora un nou procedeu de obținere a unor noi structuri reticulate de polimeri cu posibilitatea de reglare a porozității de structură și care să posede grupe funcționale reactive.

30 Procedul, conform invenției, înlătură dezavantajul menționat anterior prin aceea că se supune copolimerizării la o temperatură de 70°C, timp de 5 h, o suspensie apoasă constituită dintr-un amestec de monomeri format din 50...99 părți în greutate acrilonitril și 1...50 părți în greutate dintr-un compus vinilic ales dintre, etilenglicol, dimetacrilat, dietilenglicol, dimetacrilat, sau trietilenglicol dimetacrilat, la care se adaugă 0,1...0,5 părți în greutate gelatină, 0,2...1,0 părți în greutate sare de amoniu a copolimerului stiren-anhidridă maleică și 3...5 părți în greutate clorură de sodiu, se ridică temperatura, la 80°C menținându-se constantă, timp de 3 h, rezultând în final, copolimeri reticulați cu structuri de tip, acrilonitril-monoetilenglicol dimetacrilat, acrilonitril-dietilenglicol dimetacrilat sau acrilonitril-trietilenglicol dimetacrilat, având valori ale porozității de tip gel direct proporționale cu lungimea catenei dintre două grupe vinilice.

45 Procedul, conform invenției, prezintă avantajul că se pot obține copolimeri a căror porozitate structurală (tip gel) poate fi modificată nu numai prin varierea densității de reticulare ci și prin întrebuițarea de compuși divinilici a căror distanță dintre cele două grupe vinilice poate fi schimbată. Aceasta permite accesul ionilor voluminoși în interiorul granulei cu o viteză de difuzie mărită.

Se dau, în continuare, trei exemple de realizare a procedului, conform invenției.

**Exemplul 1.** Într-un vas cilindric de capacitate 1 l prevăzut cu capac, agitator, tip ancoră, termometru și refrigerent, termostatat la temperatura de 60°C se introduce: 500 ml apă, 2 g sare de amoniu a copolimerului anhidridă maleică-stiren, 0,5 g gelatină și 15 g NaCl. După solvirea completă a stabilizatorului se adaugă sub agitare cu 200 rot/min amestecul de copolimerizare format din 92 g acrilonitril, 8 g etilenglicol dimetacrilat și 2 g peroxid de benzoil, după care temperatura amestecului se ridică la 70°C și se menține un timp de 5 h, apoi la 80°C menținându-se încă alte 3 h. Perlele de copolimer se spală pe sită cu apă caldă, la temperatura de 40...50°C culegându-se fracțiunea de 0,25...1,25 mm. Media a trei experimente a arătat un procent de circa 91% perle având diametrul de 0,25...1,25 mm.

**Exemplul 2.** Într-o instalație ca aceea prezentată în exemplul 1 și care conține același amestec al fazei apoase se introduce, la temperatura de 60°C, sub agitare, la 200 rot/min. un amestec de copolimerizare format din: 92 g acrilonitril, 8,88 g dietilenglicol dimetacrilat de puritate 96% și 2 g peroxid de benzoil, pentru care temperatura se urcă la 70°C, menținându-se timp de 5 h, apoi, se continuă copolimerizarea la 80°C, încă 3 h. După terminarea procesului perlele se spală cu apă caldă și se sortează, reținându-se fracțiunea având 0,25...1,25 mm.

**Exemplul 3.** Într-o instalație, ca cea prezentată în exemplul 1 și 2, care conține același amestec al fazei apoase se introduce la 60°C sub agitare la 200 rot/min. un amestec de copolimerizare format din: 92 g acrilonitril și 8,88 g trietilenglicol dimetacrilat și 2 g peroxid de benzoil. Temperatura se ridică la 70°C și se menține 5 h, după care temperatura se ridică la 80°C și se mai menține încă 3 h. Apoi, perlele se spală cu apă caldă pe sită și se culege fracțiunea de perle având diametrul 0,25 ...1,25 mm.

### Revendicare

Procedeu de obținere a copolimerilor reticulați pe bază de acrilonitril și derivați de etilenglicol, **caracterizat prin aceea că** se supune copolimerizării la o temperatură de 70°C, timp de 5 h, o suspensie apoasă constituită dintr-un amestec de monomeri format din 50...99 părți în greutate acrilonitril și 1...50 părți în greutate dintr-un compus vinilic ales dintre etilenglicol dimetacrilat, dietilenglicol dimetacrilat sau trietilenglicol dimetacrilat, la care se adaugă 0,1...0,5 părți în greutate gelatină, 0,2 ...1,0 părți în greutate sare de amoniu a copolimerului stiren-anhidridă maleică și 3 ...5 părți în greutate clorură de sodiu, se ridică temperatura la 80°C, menținându-se constantă timp de 3 h, rezultând în final copolimeri reticulați cu structuri de tip: acrilonitril-monoetilenglicol dimetacrilat, acrilonitril-dietilenglicol dimetacrilat sau acrilonitril-trietilenglicol dimetacrilat, având valori ale porozității de tip gel direct proporționale cu lungimea catenei dintre două grupe vinilice.

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

Examinator: **ing. Teodorescu Daniela**

