



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00312**

(22) Data de depozit: **22.04.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.12.2013** BOPI nr. **12/2013**

(41) Data publicării cererii:
28.11.2008 BOPI nr. **11/2008**

(73) Titular:
• **FITPOL S.R.L., STR.CARANSEBEȘ NR.1,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **MITITEANU LIVIU, STR.PIATRA MARE
NR.17, BRAȘOV, BV, RO;**

• **STANCA ANGELA, ALEEA BORCEA
NR.6, BL.16, SC.B, ET.2, AP.47, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BRÂNZOI IOAN VIOREL,
STR.BABA NOVAC NR.16, BL.23, SC.A,
AP.33, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BRÂNZOI FLORINA,
STR.BABA NOVAC NR.16, BL.23, SC.A,
AP.33, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5134207; US 4816605

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE DE COPOLIMERI
FOSFINOCARBOXILICI SAU DE SĂRURI ALE ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a (co)polimerilor fosfinocarboxilici sau a sărurilor acestora, cu masă moleculară mică. Procedeu conform invenției constă în (co)polimerizarea unei compoziții constituite din:

a. monomeri de tip acizi nesaturați mono- și/sau dicarboxilici, sau săruri hidrosolubile ale acestora, sau amestecuri de acizi nesaturați mono- și/sau dicarboxilici, cu unul sau mai mulți comonomeri hidrosolubili necarboxilici;

b. acid hipofosforos sau săruri hidrosolubile ale acestuia;

c. inițiator de tip peroxid anorganic, în câmp de microunde, la o frecvență de 2450 MHz și la o densitate de putere de 25...250 w/kg.

Revendicări: 5



RO 123577 B1

1 Inventția de față se referă la un procedeu neconvențional de obținere a copolimerilor
fosfinocarboxilici sau a sărurilor acestora, cu masa moleculară mică.

3 Sunt cunoscute procedee clasice de obținere a copolimerilor fosfinocarboxilici sau
a sărurilor acestora, cu masa moleculară mică. Astfel, în brevetul **US 7169742**, este descrisă
5 obținerea acizilor policarboxilici prin utilizarea, ca agenți de transfer de lanț, a compușilor pe
bază de fosfor, respectiv, a hipofosfitului de sodiu. Dezavantajele procedurii constau în
7 durată mare a procesului de polimerizare, de circa 4...6 h, respectiv, în existența unei faze
intermediare de neutralizare parțială a monomerului de tip acid carboxilic nesaturat.

9 În brevetul **US 5077361**, este descris un procedeu de obținere a copolimerilor pe
bază de acrilat de sodiu, cu masa moleculară mică, în prezența de acid hipofosforos, având
11 ca dezavantaj necesitatea alimentării continue, în vasul de reacție, a patru reactanți diferiți,
la un raport bine determinat, ceea ce complică atât instalația în care are loc reacția, cât și
13 procesul de fabricație propriu-zis.

Sunt cunoscute de asemenea procedee de obținere a copolimerilor acrilici cu masa
15 moleculară mare, brevetul **RO 112356**, respectiv, procedee de obținere a polielectrolitilor
biodegradabili, brevetul **RO 120913**, în care se utilizează energie neconvențională de tip
17 câmp de microunde. Ambele procedee necesită, pe de o parte, densități mari de energie tip
câmp de microunde (30...80 W/cm), iar pe de altă parte, prezența simultană a unor radiații
19 de tip gamă și/sau fascicule de electroni accelerate (care folosesc o sursă de radiații de tip
Co 60 cu debite ale dozei de radiații absorbite de 3...10 KGy/s), ceea ce implică existența
21 unor instalații costisitoare și măsuri de protecție corespunzătoare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu de
23 obținere a unor copolimeri fosfinocarboxilici sau de săruri ale acestora care au masa mole-
culară mică și care să corespundă necesităților utilizării în domeniul prelucrării polimerilor.

25 Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea
că se supune unui proces de polimerizare în câmp de microunde, la frecvență de 2450 MHz
27 și la un nivel al densității de putere în microunde de 25...250 W/kg, de preferință,
100...150 W/kg, în mediu apos, o compoziție constituită din:

29 a) 10...60%, de preferință, 25...50% gravimetrice, în raport cu compoziția supusă
polimerizării, din monomeri de tip acizi nesaturați mono- și/sau dicarboxilici sau săruri
31 hidrosolubile ale acestora sau amestecuri de 20...95%, de preferință, 20...80%, monomeri
de tip acizi nesaturați mono- și/sau dicarboxilici sau săruri hidrosolubile ale acestora cu
33 80...5%, de preferință, 80...20% gravimetrice în raport cu amestecul de monomeri, din unul
sau mai mulți alți comonomeri hidrosolubili necarboxilici;

35 b) 5...40%, de preferință, 10...20% gravimetrice, în raport cu cantitatea totală de
monomeri, din acid hipofosforos sau săruri hidrosolubile ale acestuia;

37 c) 0,2...20%, de preferință, 1...15% gravimetrice, în raport cu cantitatea totală de
monomeri, de inițiator de tip peroxid anorganic.

39 Monomerii de tip acizi nesaturați monocarboxilici sunt aleși dintre acid acrilic, acid meta-
crylic, acid vinilacetic și acid acriloxipropionic. Monomerii de tip acizi nesaturați dicarboxilici
41 sunt aleși dintre acid maleic, acid fumaric, acid itaconic, acid citraconic sau anhidridă maleică.

43 Alți comonomeri solubili necarboxilici sunt aleși dintre acrilamida, N-vinilpirolidonă,
acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic sau sărurile hidrosolubile ale acestuia, vinilsulfonat
de sodiu, (met)alilsulfonat de sodiu și stirensulfonat de sodiu.

45 Inițiatorii de tip peroxid anorganic sunt aleși dintre persulfat de sodiu, persulfat de
potasiu, persulfat de amoniu sau peroxid de hidrogen.

47 Prin aplicarea procedurii conform invenției, se obțin următoarele avantaje:

49 - creșterea productivității, ca urmare a creșterii vitezei de reacție cu până la un ordin
de mărime;

RO 123577 B1

- obținerea unor produși cu caracteristici controlabile și reproductibile;	1
- reducerea consumurilor energetice;	
- utilizarea unei surse de energie neconvenționale cu impact redus asupra mediului.	3
Sunt prezentate, în continuare, 3 exemple de realizare a invenției.	
Exemplul 1. Într-un vas de reacție de 75 l, prevăzut cu agitator tip ancoră, termometru, condensator de reflux și două guri de alimentare, echipat cu un generator de microunde cu putere reglabilă, se introduc 20 l apă și 3,5 l amestec de reacție, rezultat prin amestecarea a 21 l acid acrilic glacial cu 5 l hipofosfit de sodiu de concentrație 50% apoasă. Separat, se prepară soluția de inițiator prin dizolvarea a 0,250 kg persulfat de amoniu în 5 l de apă.	5
Se pornește iradierea cu microunde cu frecvența de 2450 MHz cu o putere de 150 mW/kg, iar când temperatura din interior atinge 95°C, se începe alimentarea simultană a restului de 22,5 l amestec de reacție, respectiv, a soluției de inițiator cu debite care să asigure epuizarea lor în 45 min. Se mai continuă iradierea încă 15 min, pentru definitivarea reacției, după care se răcește și se descarcă. Se obține un produs fosfinopoliacrilic sub formă de soluție apoasă de concentrație 52,3%.	7
	9
	11
	13
	15
Exemplul 2. În instalația descrisă anterior, se introduc 22,5 l de apă și 11,25 kg anhidridă maleică. Se pornește agitarea și iradierea cu microunde cu o putere de 100 W/kg. Separat, se prepară o soluție de inițiator, dizolvându-se 1,8 kg persulfat de amoniu în 7,5 l apă. Când temperatura atinge valoarea de 60°C, se introduc 30 g bromură de potasiu și 0,31 l soluție de inițiator, pentru a se realiza transformarea acidului maleic în acid fumaric prin izomerizare.	17
	19
	21
După 10 min, se introduc în vasul de reacție 11,5 l hipofosfit de sodiu de concentrație 50% apoasă și se începe dozarea restului soluției de inițiator cu un debit care să asigure epuizarea ei în 90 min. Pentru definitivarea reacției, se mai continuă reacția încă 15 min, după care se răcește și se descarcă.	23
	25
Se obține un oligomer fosfinosuccinic sub formă de soluție apoasă de concentrație 40%.	27
Exemplul 3. În instalația descrisă în exemplul 1, se introduc 10 l apă și 5 l amestec de reacție rezultat prin amestecarea a 40 l soluție apoasă de concentrație 40% acrilat de sodiu, 10 l soluție apoasă de concentrație 50% sare de sodiu a acidului 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic și 5 l hipofosfit de sodiu soluție 50% apoasă.	29
	31
Separat, se prepară o soluție de inițiator, prin dizolvarea a 300 g persulfat de amoniu în 6 l apă.	33
Se pornește iradierea cu microunde cu o putere de 150 W/kg, iar când temperatura din interior atinge 90°C, se introduce 1 l soluție de inițiator. Se așteaptă 10 min, pentru declanșarea reacției de polimerizare, după care se începe alimentarea simultană a restului de 50 l amestec de reacție, respectiv, a restului de soluție de inițiator, cu debite care să asigure consumarea lor în 60 min. Se mai continuă iradierea 15 min, după care se răcește și se descarcă.	35
	37
	39
Se obține o soluție apoasă de copolimer fosfinoacrilic sub formă de sare de sodiu de concentrație 38%.	41

RO 123577 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a copolimerilor fosfinocarboxilici sau a sărurilor acestora cu masa moleculară mică, **caracterizat prin aceea că** se supune unui proces de polimerizare în câmp de microunde, la frecvență de 2450 MHz și la un nivel al densității de putere în microunde de 25..250 W/kg, de preferință, 100...150 W/kg, în mediu apos, o compoziție constituită din:

5

7

a) 10...60%, de preferință, 25...50% gravimetrice, în raport cu compoziția supusă polimerizării, din monomeri de tip acizi nesaturați mono- și/sau dicarboxilici sau săruri hidrosolubile ale acestora sau amestecuri de 20...95%, de preferință, 20...80%, monomeri de tip acizi nesaturați mono- și/sau dicarboxilici sau săruri hidrosolubile ale acestora cu 80...5%, de preferință, 80...20% gravimetrice în raport cu amestecul de monomeri, din unul sau mai mulți alți comonomeri hidrosolubili necarboxilici;

9

11

13

b) 5...40%, de preferință, 10...20% gravimetrice, în raport cu cantitatea totală de monomeri, din acid hipofosforos sau săruri hidrosolubile ale acestuia;

15

17

c) 0,2...20%, de preferință, 1...15% gravimetrice, în raport cu cantitatea totală de monomeri, de inițiator de tip peroxid anorganic.

19

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** monomerii de tip acizi nesaturați monocarboxilici sunt aleși dintre acid acrilic, acid metacrilic, acid vinilacetic și acid acriloxipropionic.

21

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** monomerii de tip acizi nesaturați dicarboxilici sunt aleși dintre acid maleic, acid fumaric, acid itaconic, acid citraconic sau anhidridă maleică.

23

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** comonomeri solubili necarboxilici sunt aleși dintre acrilamidă, N-vinilpirolidonă, acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic sau sărurile hidrosolubile ale acestuia, vinilsulfonat de sodiu, (met)alilsulfonat de sodiu și stirensulfonat de sodiu.

25

27

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** inițiatorii de tip peroxid anorganic sunt aleși dintre persulfat de sodiu, persulfat de potasiu, persulfat de amoniu sau peroxid de hidrogen.

29



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 1132/2013