



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00217**

(22) Data de depozit: **11.03.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.01.2013** BOPI nr. 1/2013

(41) Data publicării cererii:
30.09.2010 BOPI nr. 9/2010

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **DRĂGAN ECATERINA STELA,
ȘOS.NICOLINA NR.110, BL.1005 A, ET.9,
AP.33, IAȘI, IS, RO;**
• **MIHAI MARCELA, STR.TĂNĂSESCU
NR.23, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 6740633 (B2); RO 104256

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A COMPLECȘILOR
POLIELECTROLITICI CA DISPERSII COLOIDALE STABILE**



RO 125706 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de preparare a complexilor polielectrolitici,
2 nestoichiometrici, ca dispersii coloidale stabile în timp, având sarcini pozitive sau negative
3 în exces, în care o soluție apoasă de polianion sintetic cu densitate de sarcină variabilă,
4 controlată de conținutul în monomer neionic, este adăugată unei soluții apoase de polication
5 sintetic sau natural, cu debit constant, sub agitare continuă, până la un raport molar între
6 sarcinile negative și pozitive de 0,05...0,9, ordinea de adăugare a polielectrolitelor putând fi
7 inversată.

8 Este cunoscut faptul că, din interacțiunea macromoleculilor încărcate, rezultă
9 materiale noi, cunoscute sub denumirea de complecși polielectrolitici (**UK 1187123**).
10 Proprietățile specifice ale acestor sisteme depind de un număr mare de factori precum:
11 caracteristicile componentelor polielectrolitice, concentrația polielectrolitelor, raportul între
12 sarcini, modul de preparare și condițiile de mediu (pH, tărie ionică, temperatură). Astfel, din
13 interacțiunea chitinei sau a derivaților carboximetilați ai acesteia cu policationi sau polianioni,
14 s-au obținut complecși polielectrolitici stabili *in vivo*, fiind utilizați ca materiale pentru
15 microcapsule sau membrane pentru dializă și ultrafiltrare în organe artificiale și pentru
16 intervenții chirurgicale (**US 4301067**). Complecșii polielectrolitici au fost preparați și prin
17 amestecarea unor polimeri cationici de policondensare parțial reticulați, cu diferiți polianioni,
18 la rapoarte între polimerii anionici și cationici cuprinse între 0,01 și 20, complecșii fiind
19 obținuți ca două faze distincte sau ca sisteme omogene (**US 6740633 B2**). Astfel de
20 complecși polielectrolitici sunt destinați, în principal, utilizării ca auxiliari în finisări textile, în
21 vederea îmbunătățirii proprietăților țesăturilor precum intensificarea culorilor, mărirea
22 rezistenței și a flexibilității etc.

23 Din brevetul **RO 104256**, se cunosc polielectroliti cationici cu proprietăți floculante,
24 având o grupă de sare cuaternară de amoniu și o amină terțiară, cu o distribuție ordonată
25 a grupelor de sare cuaternară de amoniu, și un procedeu de preparare a acestora prin
26 reacția dintre o amină secundară și epiclorhidrină.

27 Complecșii polielectrolitici sub formă de dispersii coloidale sunt de mare interes,
28 datorită aplicațiilor potențiale în procese de separare a unor suspensii fine sau materiale
29 organice precum coloranții, detergenții, dar obținerea unor dispersii stabile la o concentrație
30 suficient de mare pentru a fi atractivi din punct de vedere aplicativ nu este semnalată.

31 Problema tehnică pe care își propune să o rezolvă invenția constă în obținerea unor
32 dispersii stabile, având o concentrație ridicată a complexului polielectrolitic.

33 Procedeu de preparare a complexilor polielectrolitici, nestoichiometrici, ca dispersii
34 coloidale cu stabilitate ridicată la păstrare, înlătură dezavantajele și rezolvă problema
35 menționată, prin aceea că o soluție apoasă de polianion tare cu grupe sulfonice, cu densitate
36 de sarcină variabilă cuprinsă în intervalul 0,35...1,0, controlată prin conținutul în comonomer
37 neionic și hidrofob, sau polication sintetic cu grupe de sare cuaternară de amoniu în catena
38 macromoleculară, sau polication natural, cu concentrația cuprinsă în intervalul 10^{-3} ... 5×10^{-2}
39 M, se adaugă, sub agitare continuă, unei soluții de polication sau polianion, cu concentrația
40 cuprinsă în intervalul 10^{-4} ... 5×10^{-3} M, cu un debit de 0,3...10 mL polianion (sau polication)/(mL
41 polication (sau polianion) x h), până la un raport molar între sarcini de 0,05...0,9, concentrația
42 totală a polielectrolitelor fiind de până la 9×10^{-3} M, nanoparticulele de complex polielectrolitic
43 astfel obținute având diametrul hidrodinamic, D_n , de 100...300 nm și o polidispersitate de
44 0,01...0,25, stabilitatea coloidală a dispersiilor astfel obținute fiind de minimum trei
45 săptămâni.

46 Procedeu de preparare a complexilor polielectrolitici, nestoichiometrici, ca dispersii
47 coloidale, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

48 - utilizarea, drept polication, în prepararea complexilor nestoichiometrici, a
49 chitosanului, polication provenit din resurse regenerabile, cunoscut pentru proprietățile de
biocompatibilitate și biodegradabilitate, și disponibil comercial;

RO 125706 B1

- atât policationii sintetici, cât și polianionii utilizați în prepararea complexelor nestoichiometrice ca dispersii coloidale sunt polimeri cu toxicitate redusă; 1
- prepararea dispesiilor coloidale de complecși polielectrolitici, conform invenției, este rapidă, nu necesită instalații complicate, și utilizează ca mediu de dispersie apa. 3
- Se dau, în continuare, 10 exemple de realizare a invenției. 5
- Exemplul 1.** La 40 ml soluție de polication obținut prin polimerizarea condensativă a epichlorhidrinei cu un amestec de dimetilamină și N,N-dimetil-1,3-diaminopropan, la un raport molar de 0,95/0,05 (PCA), cu concentrația de 5×10^{-4} M, s-au adăugat 1,6 ml poli[(2-acrilamido-2-metilpropansulfonat de sodiu)₅₄-co-(terț-butilacrilamidă)₄₆][P(AMPS₅₄-co-TBA₄₆)], cu masa moleculară de 175 kDa și concentrația de 5×10^{-3} M, cu un debit de 3,8 ml polianion/(ml polication x h), sub agitare magnetică la aproximativ 500 rpm, la o temperatură de aproximativ 25°C, realizând astfel un raport molar, între sarcinile negative și pozitive ale polielectroliților, de 0,4. Dispersia astfel obținută a fost agitată cu aceeași viteză, încă 60 min, și caracterizată după 24 h, prin măsurarea densității optice la lungimea de undă $\lambda = 500$ nm (OD_{500}) și difuzia dinamică a luminii, obținându-se următoarele rezultate: $OD_{500} = 0,0026$, diametrul hidrodinamic, D_h , 130 nm, indicele de polidispersitate, IP, 0,149. Dispersia coloidală de complex polielectrolitic nestoichiometric a fost caracterizată după diferite perioade de păstrare, obținându-se următoarele rezultate: după 7 zile: $OD_{500} = 0,0026$, $D_h = 131$ nm, IP = 0,146; după 14 zile: $OD_{500} = 0,0024$, $D_h = 130$ nm, IP = 0,15. 7 9 11 13 15 17 19
- Exemplul 2.** La 40 ml soluție de polication PCA, cu concentrația de 5×10^{-4} M, s-au adăugat 2,8 ml P(AMPS₅₄-co-TBA₄₆) cu masa moleculară de 175 kDa și concentrația de 5×10^{-3} M, cu un debit de 0,6 ml polianion/(ml polication x h), sub agitare magnetică la aproximativ 500 rpm, realizând astfel un raport molar, între sarcinile negative și pozitive, de 0,7. Dispersia de complex a fost agitată cu aceeași viteză, încă 60 min, și caracterizată după 24 h, obținându-se următoarele rezultate: $OD_{500} = 0,0482$, $D_h = 132$ nm, IP = 0,126. Dispersia coloidală de complex polielectrolitic nestoichiometric a fost caracterizată după diferite perioade de păstrare, obținându-se următoarele rezultate: după 7 zile: $OD_{500} = 0,049$, $D_h = 125,5$ nm, IP = 0,132; după 14 zile: $OD_{500} = 0,052$, $D_h = 120$ nm, IP = 0,145. 21 23 25 27
- Exemplul 3.** La 40 ml soluție de poli(clorură de dialildimetilamoniu) (PDADMAC), cu concentrația de 5×10^{-4} M, s-au adăugat 2,8 ml P(AMPS₃₇-co-TBA₆₃) cu concentrația de 5×10^{-3} M, cu un debit de 3,8 ml polianion/(ml polication x h), sub agitare magnetică la aproximativ 500 rpm, realizând astfel un raport molar, între sarcinile negative și pozitive, de 0,7. Dispersia de complex a fost agitată cu aceeași viteză, încă 60 min, și caracterizată după 24 h, obținându-se următoarele rezultate: $OD_{500} = 0,1125$, $D_h = 134$ nm, IP = 0,12. Dispersia coloidală de complex polielectrolitic a fost caracterizată după diferite perioade de păstrare, obținându-se următoarele rezultate: după 7 zile: $OD_{500} = 0,1112$, $D_h = 134,9$ nm, IP = 0,125; după 14 zile: $OD_{500} = 0,1092$, $D_h = 135,8$ nm, IP = 0,124. 29 31 33 35 37
- Exemplul 4.** La 40 ml soluție de polication PCA, cu concentrația de 5×10^{-4} M, s-au adăugat 2,4 ml poli(2-acrilamido-2-metilpropansulfonat de sodiu) (PAMPS), cu masa moleculară de 170 kDa, cu concentrația de 5×10^{-3} M, cu un debit de 0,6 ml polianion/(ml polication x h), sub agitare magnetică la aproximativ 500 rpm, realizând un raport molar, între sarcinile negative și pozitive, de 0,6. Dispersia de complex a fost agitată cu aceeași viteză, încă 60 min, și caracterizată după 24 h, obținându-se următoarele rezultate: $OD_{500} = 0,0159$, $D_h = 96$ nm, IP = 0,13. Dispersia coloidală de complex polielectrolitic a fost caracterizată după diferite perioade de păstrare, obținându-se următoarele rezultate: după 7 zile: $OD_{500} = 0,0158$, $D_h = 96$ nm, IP = 0,13; după 14 zile: $OD_{500} = 0,016$, $D_h = 97$ nm, IP = 0,133. 39 41 43 45
- Exemplul 5.** La 40 ml soluție de polication PCA, cu concentrația de 10^{-3} M, s-au adăugat 2,4 ml poli(2-acrilamido-2-metilpropansulfonat de sodiu) (PAMPS), cu masa moleculară de 170 kDa, cu concentrația de 10^{-3} M, cu un debit de 0,3 ml polianion/(ml polication x h), sub agitare magnetică la aproximativ 500 rpm, realizând un raport molar, între sarcinile negative și pozitive, de 0,7. Dispersia de complex a fost agitată cu aceeași viteză, încă 47 49 51

RO 125706 B1

1 60 min, și caracterizată după 24 h, obținându-se următoarele rezultate: $OD_{500} = 0,08$, $D_h =$
2 120 nm, $IP = 0,05$. Dispersia coloidală de complex polielectrolitic a fost caracterizată după
3 7 zile de păstrare, obținându-se următoarele rezultate: $OD_{500} = 0,08$, $D_h = 119$ nm, $IP =$
4 0,049.

5 **Exemplul 6.** La 40 ml soluție de $P(AMPS_{54}\text{-co-TBA}_{46})$, cu masa moleculară de
6 175 kDa și concentrația de 5×10^{-4} M, s-au adăugat 2,0 ml polication PCA, cu concentrația
7 de 5×10^{-4} M, cu un debit de 3,8 ml polication/(ml polianion x h), sub agitare magnetică la
8 aproximativ 500 rpm, realizând un raport molar, între sarcinile pozitive și negative, de 0,5.
9 Dispersia de complex a fost agitată cu aceeași viteză, încă 60 min, și caracterizată după
10 24 h: $OD_{500} = 0,0237$, $D_h = 126$ nm, $IP = 0,126$. Dispersia coloidală de complex polielectrolitic
11 a fost caracterizată după diferite perioade de păstrare, obținându-se următoarele rezultate:
12 după 7 zile: $OD_{500} = 0,0229$, $D_h = 128$ nm, $IP = 0,129$; după 14 zile: $OD_{500} = 0,0235$, $D_h =$
13 130 nm, $IP = 0,125$.

14 **Exemplul 7.** La 40 ml soluție de chitosan, cu masa moleculară de 670 kDa și gradul
15 de deacetilare de 80%, cu concentrația de 5×10^{-4} M, s-au adăugat 2,0 ml soluție de $P(AMPS_{54}\text{-}$
16 $co-TBA_{46})$, cu masa moleculară de 175 kDa și concentrația de 5×10^{-3} M, cu un debit de 3,8 ml
17 polianion/(ml polication x h), sub agitare magnetică la aproximativ 500 rpm, realizând astfel
18 un raport molar, între sarcinile negative și pozitive ale polielectrolitilor, de 0,5. Dispersia de
19 complex a fost agitată cu aceeași viteză, încă 60 min, și caracterizată după 24 h: $OD_{500} =$
20 0,0211, $D_h = 313,3$ nm, $IP = 0,233$. Dispersia coloidală de complex polielectrolitic a fost
21 caracterizată și după 7 zile de păstrare: $OD_{500} = 0,0161$, $D_h = 320,5$ nm, $IP = 0,217$.

22 **Exemplul 8.** La 40 ml soluție de chitosan, cu masa moleculară de 670 kDa și gradul
23 de deacetilare de 80%, cu concentrația de 5×10^{-4} M, s-au adăugat 3,4 ml $P(AMPS_{54}\text{-co-}$
24 $TBA_{46})$, cu masa moleculară de 175 kDa și concentrația de 5×10^{-3} M, cu un debit de 3,8 ml
25 polianion/(ml polication x h), sub agitare magnetică la aproximativ 500 rpm, realizând un
26 raport molar, între sarcinile negative și pozitive, de 0,85. Dispersia de complex a fost agitată
27 cu aceeași viteză, încă 60 min, și caracterizată după 24 h: $OD_{500} = 0,0548$, $D_h = 306,9$ nm,
28 $IP = 0,209$. Dispersia coloidală de complex polielectrolitic a fost caracterizată și după 7 zile
29 de păstrare: $OD_{500} = 0,054$, $D_h = 306,2$ nm, $IP = 0,2$.

30 **Exemplul 9.** La 40 ml soluție de polication natural, chitosan, cu masa moleculară de
31 470 kDa și gradul de deacetilare de 80%, cu concentrația de 5×10^{-4} M, s-au adăugat 3,2 ml
32 $P(AMPS_{54}\text{-co-TBA}_{46})$, cu masa moleculară de 175 kDa și concentrația de 5×10^{-3} M, cu un
33 debit de 3,8 ml polianion/(ml polication x h), sub agitare magnetică la aproximativ 500 rpm,
34 la o temperatură de aproximativ 25°C, realizând astfel un raport molar, între sarcinile
35 negative și pozitive ale polielectrolitilor, de 0,8. Dispersia de complex a fost agitată cu
36 aceeași viteză, încă 60 min, și caracterizată după 24 h: $OD_{500} = 0,0465$, $D_h = 220,9$ nm, IP
37 $= 0,182$. Dispersia coloidală de complex polielectrolitic a fost caracterizată și după 7 zile de
38 păstrare: $OD_{500} = 0,0467$, $D_h = 221,2$ nm, $IP = 0,186$.

39 **Exemplul 10.** La 40 ml soluție de polication PCA, cu concentrația de 5×10^{-4} M, s-au
40 adăugat 2,8 ml $P(AMPS_{54}\text{-co-TBA}_{46})$, cu masa moleculară de 175 kDa și concentrația de $5 \times$
41 10^{-3} M, cu un debit de 0,6 ml polianion/(ml polication x h), sub agitare magnetică la
42 aproximativ 500 rpm, realizând astfel un raport molar, între sarcinile negative și pozitive, de
43 0,7. Dispersia de complex a fost agitată cu aceeași viteză, încă 60 min, și caracterizată după
44 24 h, obținându-se următoarele rezultate: $OD_{500} = 0,045$, $D_h = 120$ nm, $IP = 0,12$. Dispersia
45 coloidală de complex polielectrolitic nestoichiometric a fost caracterizată după diferite
46 perioade de păstrare, obținându-se următoarele rezultate: după 7 zile: $OD_{500} = 0,044$, $D_h =$
47 120 nm, $IP = 0,125$; după 14 zile: $OD_{500} = 0,045$, $D_h = 120$ nm, $IP = 0,126$.

	1
Procedeu de preparare a unor complecși polielectrolitici, nestoichiometrici, ca dispersii coloidale stabile, având sarcini pozitive sau negative în exces, caracterizat prin aceea că o soluție apoasă de polianion tare cu grupe sulfonice, cu densitate de sarcină variabilă cuprinsă în intervalul 0,35...1,0, controlată prin conținutul în comonomer neionic și hidrofob, sau polication sintetic cu grupe de sare cuaternară de amoniu în catena macromoleculară, sau polication natural, cu concentrația cuprinsă în intervalul 10^{-3} ... 5×10^{-2} M, se adaugă, sub agitare continuă, unei soluții de polication sau polianion, cu concentrația cuprinsă în intervalul 10^{-4} ... 5×10^{-3} M, cu un debit de 0,3...10 mL polianion (sau polication)/(mL polication (sau polianion) x h), până la un raport molar între sarcini de 0,05...0,9, concentrația totală a polielectroliților fiind de până la 9×10^{-3} M, nanoparticulele de complex polielectrolitic astfel obținute având diametrul hidrodinamic, D_h , de 100...300 nm și o polidispersitate de 0,01...0,25, stabilitatea coloidală a dispersiilor astfel obținute fiind de minimum trei săptămâni.	3 5 7 9 11 13 15

