



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00634

(22) Data de depozit: 13/09/2016

(41) Data publicării cererii:
30/03/2018 BOPI nr. 3/2018

(71) Solicitant:
• COSFEL ACTUAL S.R.L. BUCUREȘTI,
CALEA GRIVIȚEI NT. 95-97, MANSARDA,
CAMERA M4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:
• COSMULESCU SUSANA FELICIA,
STR. SERBOTA NR. 1, BL. V19, SC. 1,
AP. 159, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• DRAGOESCU MARIUS FLORIN,
STR. STICLARI NR. 23B,
BOLDEȘTI-SCĂENI, PH, RO;
• PENA CORNELIA ADRIANA,
STR. CAP. ILINA NR. 11, BL. 21, SC. 2,
ET. 3, AP. 27, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **PROCEDEU NECONVENȚIONAL DE FABRICARE ÎN STRAT
CONTROLAT A UNOR HIDROGELURI**

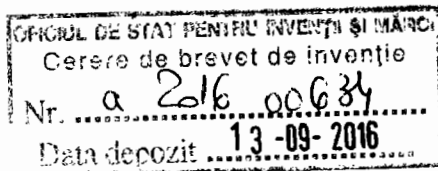
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor hidrogeluri permanente în stare solidă. Procedeu conform invenției constă în reacția de polimerizare radicalică într-o singură etapă, în strat controlat, a unor monomeri etilenici hidrosolubili, de tip acid acrilic, acrilat de sodiu sau acrilamidă, în prezență de 0,001...0,8% masic față de masa de monomeri, un inițiator radicalic, în mediu apos de tip amestec de apă și glicoli blocați la grupările hidroxil, precum și 0,005...0,6% masic față de

masa de monomeri, un agent de reticulare, într-un reactor cu microunde, la o frecvență de 2,450 GHz, o densitate de putere de 600...800 W microunde/kg amestec de reacție, timp de 10...15 min, hidrogelul sintetizat este uscat, rezultând o masă albă de hidrogel în stare solidă, având un conținut de substanță activă de 93...97%.

Revendicări: 5





TITLUL INVENTIEI: PROCEDEU NECONVENTIONAL DE FABRICARE IN STRAT CONTROLAT A UNOR HIDROGELURI

DESCRIEREA INVENTIEI:

Inventia de fata se refera la un procedeu neconventional de fabricare in stare solida a unor hidrogeluri, prin sinteza in strat controlat in camp de microunde.

Hidrogelurile sunt compuși macromoleculari cu structură tridimensională distinctă, care pot reține volume de apă de sute sau chiar mii de ori mai mari decât masa lor uscată. Hidrogelurile sunt insolubile în apă din cauza structurii reticulate (fizic sau chimic), a împiedicărilor sterice sau a zonelor cristaline. In contact cu soluții apoase hidrogelul manifesta comportament de gonflare. Importanta aplicativa a gelurilor polimerice este demonstrata prin utilizarea acestora in: elaborarea de sisteme de eliberare controlată a medicamentelor, obtinerea de senzori, realizarea unor materiale superabsorbante, purificarea apei.

Clasificarea hidrogelurilor se face in functie de diferitele aspecte caracteristice analizate. Clasificarea dupa modul de realizare a reticulării, incadreaza hidrogelurile in:

- a) hidrogeluri permanente sau chimice, când reticularea este chimică, prin legături covalente;
- b) hidrogeluri reversibile, când reticularea este fizică, în cele mai multe cazuri reversibilă, prin intermediul a diverse tipuri de interacțiuni fizice (ionice, legături de hidrogen, forte hidrofobe, interpenetrarea macromoleculor).

În funcție de compoziție, hidrogelurile se clasifică în hidrogeluri homopolimerice, hidrogeluri copolimerice respectiv hidrogeluri polimerice interpenetrante - se obțin atât prin prepararea unei rețele polimerice inițiale, care este apoi gonflată cu un al doilea monomer, polimerizat ulterior, cât și prin polimerizarea simultană a doi monomeri care nu copolimerizează, de exemplu polimerizare vinilică și respectiv policondensare sau poliadiție.

În funcție de încărcarea ionică, hidrogelurile se clasifică in hidrogeluri neutre - sunt rețele homopolimerice sau copolimerice care nu conțin grupări funcționale cu sarcină b) hidrogeluri ionice sau polielectroliți și sunt preparate din monomeri ce poartă sarcini electrice.

O altă clasificare o constituie hidrogelurile care pot fi proiectate astfel încât să-și modifice proprietățile sub acțiunea unui stimul din mediul înconjurător. Acest tip de hidrogeluri, cunoscute sub denumirea de hidrogeluri sensibile/cu răspuns la stimuli, se

definesc ca hidrogeluri care suferă o modificare drastică a volumului în stare gonflată, sub acțiunea unor stimuli din mediul înconjurător. Ele se utilizează mai ales la obținerea biosenzorilor și a sistemelor cu eliberare controlată.

Hidrogelurile sunt clasificate în trei clase. Prima clasă este reprezentată de polimerii pe bază de amidon natural. Ele sunt de obicei derivate din culturi de cereale cum ar fi porumb și grâu și utilizate în mod obișnuit în industria alimentară. O a doua clasă este reprezentată de SAP semi-sintetice. Ele sunt inițial derivate din celuloză și apoi combinate cu forme de produse petrochimice, care sunt de obicei modificate cationic sau anionic. A treia clasă se referă la polimerii sintetici, reticulați chimic pentru a împiedica dizolvarea în apă și considerată ca principalul tip utilizat în scopuri horticole. De obicei, în cazul acestor aplicații, cel mai frecvent se utilizează alcoolul polivinilic și poliacrilamida.

Sinteza propriu-zisă a hidrogelurilor poate avea loc în mediu omogen (soluție) sau în mediu heterogen (suspensie sau emulsie). Sinteza hidrogelurilor în soluție se poate realiza prin polimerizarea/reticularea unor monomeri, sau prin reacții de reticulare ale unor polimeri preformați. Reacția de polimerizare/reticulare în sistem dispers (suspensie sau emulsie) este procedeul preponderent utilizat pentru obținerea hidrogelurilor, deoarece materialul se obține sub formă de microparticule de hidrogel sferice, cu diametrul între 1 micron și 1 mm, ușor de separat din mediul de dispersie.

Sinteza hidrogelurilor permanente cu comportament de superabsorbant are la baza în general inițierea radicalică a reacției în soluția apoasă de monomer / monomeri. Sinteza se realizează în reactoare cu încălzire în sistem convențional: cu aburi, cu ulei sau cu rezistențe electrice.

În brevetul **DE 4207465 A1** se revendică un proces de producție a superabsorbantilor în cadrul cărui amestecul de reacție este adus în zona de reacție a unei benzi transportoare unde are loc inițierea polimerizării prin iradiere și, opțional și uscarea produsului de reacție. Ca energie de iradiere s-au utilizat radiații infraroșu, ultraviolet, microunde sau fascicul cu electroni. Superabsorbantii au fost sintetizați prin copolimerizarea acrilatilor și / sau acrilamidei cu produse naturale modificate cum ar fi amidon, celuloza sau proteine derivatizate. Gelatina hidrolizată poate fi derivatizată prin reacția grupărilor OH cu clorura de acrilil sau alil sau prin reacția unităților de aminoacizi cu epoxi-acrilati. Sintezele pot avea loc în regim discontinuu sau continuu, rezultând superabsorbanti cu biodegradabilitate îmbunătățită.

In brevetul US 2016/0175813 A1 este descrisa o metoda de preparare a unor superabsorbanti polimerici in mai multe etape: obtinerea unor hidrogeluri pe baza de monomeri etilenici, uscarea hidrogelului urmata de pulverizarea si separarea pe categorii de granulatie, amestecarea pulberii sub 180 μm cu polimerul aflat sub forma de pulbere de peste 300 μm si expunerea amestecului intr-o atmosfera controlata de aburi in vederea realizarii de agregate cu distributii dimensionale controlate si putere de agregare ridicata.

Se cunoaste ca, hidrogelurile polimerice sintetizate au la baza solutii apoase in care monomerii sunt in concentratii cuprinse in general intre 7 si 30 % masic. Pentru aplicatiile in care este necesara forma solida, hidrogelurile sunt supuse unor procese de transformare in material pulverulent. Metodele de uscare a unor materiale cu un grad de umiditate ridicat au la baza procese de crestere a energiei interne a solutiei prin aport energetic si evaporarea solventului – in general apa – din masa de produs. Printre aceste metode se cunosc: atomizarea cu ultrasunete conventionala, atomizarea cu doua fluide modulate, atomizarea prin centrifugare in camera de evaporare cu si fara fluid modulat etc.

Dezavantajele pe care le prezinta tehnologiile conventionale de obtinere a unui hidrogel superabsorbant sunt:

- produsul final in stare solida se obtine practic folosind doua etape, cu doua tehnologii diferite si costuri ridicate ce insotesc echipamentele utilizate,
- intretinerea si consumurile energetice asociate
- manipularea unor volume mari de solvent
- cheltuieli ridicate cu purificarea solventilor utilizati.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in utilizarea unui procedeu neconventional de sintetizare a in vederea fabricarii unor hidrogelurilor permanente in stare solida, folosind un camp cu microunde in care este amplasat un strat controlat de solutie de monomeri si alti reactanti (initiator, agent de transfer de lant). Prin aplicarea acestei metode neconventionale pentru obtinerea, in stare solida, a unor hidrogeluri permanente, se obtin urmatoarele avantaje:

- sinteza are loc intr-o singura etapa utilizand un singur echipament
- durata de sinteza se reduce de la ore la zeci de minute
- incalzirea masei de reactie se produce instantaneu in intreaga masa
- ponderea de substanta activa in masa de produs final este de 93 – 97%.

Pentru sinteza polimerilor conform acestei descrieri de brevet se poate folosi un reactor cu microunde tip multimod in regim static sau dinamic, cu termostatare. Sistemul de generare de microunde al reactorului lucreaza in domeniul de frecventa 2,450 GHz, putand avea o densitate de putere in microunde de 15 – 6500 W/kg amestec de reactie, de preferinta intre 50 si 3500 W/kg. Durata de atingere a temperaturii de lucru este de 30 pana la de 200 secunde. Pentru realizarea polimerizarii si obtinerea masei solide de hidrogel, se mentine masa de reactie la temperatura de lucru pe durata a 5 – 65 minute, in campul de microunde. Asigurarea evacuarii vaporilor se face cu ajutorul unui exhaustor (ventilator) montat la incinta reactorului cu microunde si conectat in continuare cu un scruber.

Pentru sinteza in strat controlat se utilizeaza vase cu suprafata mare sub forma unor tavi care pot avea in sectiune diferite forme geometrice: rotunde, patrute, dreptunghiulare, eliptice. Materialele din care pot fi confectionate aceste tavi pot fi transparente la microunde sau nu. Se pot utiliza tavi din metal acoperite cu film siliconic sau teflon, tavi din silicon, din teflon, din cuarț sau sticle anorganice.

Obtinerea de hidrogeluri conform descrierii de brevet s-a facut prin reactia de polimerizare radicalica in mediu apos. Initiatorii radicalici utilizati pentru mediul apos sunt din categoria compusilor organici peroxidici tip persulfat, peroxid de hidrogen, compusi tip azo. Pentru exemplificare se pot utiliza persulfatul de amoniu ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), persulfatul de potasiu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), persulfatul de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), dar si 2,2'-azobis (izobutironitril), 2,2'-azobis (2-metilpropionitril). Concentratiile de initiator radicalic utilizate pentru activarea reactiei sunt situate in domeniul 0,001 – 0,8% masic fata de masa totala de monomeri. Copolimerii sintetizati au la baza monomeri care, in structura polimerica prezinta o dispunere statistica a unitatilor monomere. Distributia unitatilor monomere este determinata de concentratia si de reactivitatea relativa a monomerilor. Monomerii folositi conform propunerii de brevet sunt din categoria monomerilor etilenici hidrosolubili de tip anionic respectiv de tip neionic. Monomerii etilenici hidrosolubili de tip anionic utilizati fac parte din grupul de acid (met)acrilic, anhidrida maleica, acidul itaconic, 2 – (met)acrilamida, acidul acrilic si acidul 2-(metil)acrilamido 2 – metil propan sulfonic. Pentru a obtine superabsorbanti cu proprietati fizice superioare este de preferat sa se utilizeze acidul acrilic sau o sarea a acestuia cum ar fi acrilatul de sodiu. Monomerii etilenici hidrosolubili neutri sunt reprezentati prin acrilamida, (met) acrilamida, izopropil acrilamida, N – hidroximetil acrilamida, N – hidroxietyl acrilamida. Raportul masic monomer anionic / monomer neionic este cuprins intre 7/1 si 1/7, de preferinta in domeniul 6/1 – 1/5, folosind ca solvent mediul apos.

Mediul apos este constituit dintr-un amestec de apa si glicoli blocati la gruparile hidroxil cum ar fi etilenglicol dimetileter, dietilenglicol dimetileter, trietilenglicol dimetileter, tetraetilenglicol dimetileter, etilenglicol dietileter, dietilenglicol dietileter. Acestia se pot utiliza in sisteme binare sau in alte amestecuri superioare de combinatii si rapoarte masice de amestecare pentru a asigura o evaporare adecvata in etapa de uscare a hidrogelului. Pentru sinteza este de preferat ca temperatura de fierbere a amestecului apa – glicoli blocati la gruparile hidroxil sa fie situata intre 100°C si 180°C, de preferinta intre 105°C si 150°C.

O categorie importanta de reactant pentru reactia de polimerizare reticulanta o constituie agentul de reticulare interna care poate fi reprezentata de N,N'- metilen bis acrilamida, etilenoxi(met)acrilat, glicerin diacrilat, glicerin triacrilat, trimetiloltriacrilat domeniul de concentratie utilizat fiind cuprins intre 0,005 si 0,6 procente masice fata de masa de monomeri, de preferinta intre 0,015 si 0,2 procente masice fata de masa de monomeri.

In continuare se prezinta trei exemple de realizare a hidrogelurilor in stare solida conform inventiei si rezultatele testarii ca superabsorbanti.

Exemplul 1. Obtinerea unui hidrogel in stare solida in camp de microunde.

Intr-un vas de amestecare cu agitator se prepara o solutie de hidroxid de sodiu de concentratie 50 % masic. Dupa racirea solutiei la temperatura camerei, se iau 500 g de solutie si se adauga sub agitare peste 450 ml solutie concentrata de acid acrilic (solutie 85% masic). Reactia de neutralizare a acidului acrilic se realizeaza intr-un vas prevazut cu manta de racire cu apa. Se adauga 1000 g apa distilata peste solutia de acid acrilic neutralizat si se raceste pana la 30°C, iar pH-ul se regleaza la $6,5 \pm 0,1$. Dupa racire se adauga 450 ml acid acrilic concentrat iar dupa omogenizare, solutia finala are pH-ul de $4,2 \pm 0,2$. Se adauga 2 ml solutie 0,5% de bis – acrilamida si 10% masic dipropilenglicol dimetileter. Dupa omogenizarea solutiei timp de 5 minute la temperatura camerei, se adauga 20 g solutie 10% de persulfat de amoniu ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) si se continua agitarea pentru inca 5 minute.

Solutia rezultata se transvazeaza intr-o tava de silicon pentru sinteza in strat controlat, care se plaseaza in incinta unui reactor cu microunde prevazut cu un exhaustor si un scrubler. Se porneste iradierea cu microunde cu frecventa de 2,450 GHz, utilizand o densitate de putere de 800 W microunde/ kg de amestec de reactie. Iradierea se mentine pana cand amestecul de reactie ajunge la temperatura de 60°C dupa care se intrerupe iradierea cu microunde. Odata

inițiată reacția de copolimerizare, aceasta fiind o reacție exotermă, reacția de propagare se dezvoltă în întreaga masă de reacție. După 5 minute se pornește iradierea cu microunde pentru a usca proba de hidrogel sintetizată. Uscarea se realizează pe durata a 15 minute după care rezultă o placă albă, poroasă de hidrogel în stare solidă. Placa se macină la o granulatie cuprinsă între 400 – 600 μm .

Exemplul 2. Obținerea unui hidrogel în stare solidă în câmp de microunde.

Într-un vas de amestecare cu agitator se pun 1500 ml soluție acid acrilic – acrilat de sodiu cu pH-ul de 4,2, preparată ca în exemplul 1, peste care se adaugă 75 ml de dietilenglicol dimetileter. După omogenizare timp de 5 minute, se adaugă 75 ml dintr-o soluție de 5 % de persulfat de potasiu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$). După o omogenizare de 5 minute se transvazează soluția într-o tavă de silicon care se introduce în încălta unui reactor cu microunde. Se iradiază proba cu microunde cu frecvență de 2,450 GHz timp de 10 minute, utilizând o densitate de putere de 600 W microunde/ kg de amestec de reacție. În urma iradierii se obține o placă solidă de reacție de propagare se dezvoltă în întreaga masă de reacție. După 5 minute se pornește iradierea cu microunde pentru a usca proba de hidrogel sintetizată. Uscarea se realizează pe durata a 15 minute după care rezultă o placă albă, poroasă de hidrogel în stare solidă. Placa se macină la o granulatie cuprinsă între 400 – 600 μm .

Exemplul 3. Obținerea unui hidrogel în stare solidă în câmp de microunde.

Într-un vas de amestecare cu agitator se pun 1180 g soluție acid acrilic – acrilat de sodiu cu pH-ul de 4,2, preparată ca în exemplul 1, peste care se adaugă 190 g de soluție 50% masică de acrilamidă și 100 ml dietilenglicol dimetileter. După omogenizare timp de 5 minute, se adaugă 20 ml soluție 0,5% de bis – acrilamidă urmată de 30 ml dintr-o soluție de 5 % de persulfat de amoniu ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$). După o omogenizare de 5 minute se transvazează soluția într-o tavă de silicon care se introduce în încălta unui reactor cu microunde. Se iradiază proba cu microunde cu frecvență de 2,450 GHz timp de 15 minute, utilizând o densitate de putere de 600 W microunde/ kg de amestec de reacție. A rezultat o masă solidă de hidrogel.

Exemplul 4.

Intr-o prima etapa s-a testat solubilitatea hidrogelurilor obtinute in stare solida. Pentru aceasta s-a prelevat cate un esantion din masele de hidrogeluri uscate si macinate, preparate conform cu descrierea de brevet. S-au preparat probe de cate 1% masic hidrogel in apa deionizata si s-au lasat timp de 16 ore la hidratat. Fractia de gel s-a determinat utilizand ecuatia:

$$\text{Fractia de gel (\% hidrogel)} = (W_d / W_i) * 100 \quad (1)$$

unde

W_i reprezinta greutatea initiala a probei uscate, g

W_d reprezinta greutatea partii insolubile uscata a probei dupa extractia cu apa, g.

Dupa filtrarea probelor, masele de hidrogel au fost uscate in vid la 105°C pana au fost aduse la masa constanta. Valorile masuratorilor sunt prezentate in Tabelul 1.

Tabelul 1. Determinarea fractiei de gel prin metoda solubilizarii

Proba	W_i , g	W_d , g	% hidrogel
Exemplul 1	1.020	1.043	97.73
Exemplul 2	1.102	1.129	97.58
Exemplul 3	1.153	1.173	98.23

Din evaluarea datelor prezentate in Tabelul 1 se observa ca hidrogelurile obtinute conform propunerii de brevet prezinta pierderi reduse de material prin solubilizare. Acest fapt demonstreaza ca hidrogelurile sintetizate prezinta structuri reticulate stabile.

REVENDICARI

1. Procedeu neconventional de fabricare in stare solida a hidrogelurilor caracterizat prin aceea ca se realizeaza in camp de microunde la o frecventa de 2,45 GHz si la un nivel al densitatii de putere in microunde de 15-6000 W/kg amestec de reactie, de preferinta 50-3500 W/kg amestec de reactie, folosind un reactor multimod.

2. Procedeu conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca fabricarea hidrogelurilor in stare solida se realizeaza in strat controlat, grosimea stratului fiind un parametru ce depinde de natura chimica si de concentratia solutiei de reactanti precum si de parametrii functionali ai reactorului cu microunde.

3. Procedeu conform revendicarilor 1 si 2 caracterizat prin aceea ca hidrogelurile permanente se obtin folosind monomeri etilenici hidrosolubili de tip anionic, cu grupari carboxil si / sau sulfonic precum si saruri ale acestora, respectiv de tip neionic cu grupari amidice si sau N – hidroxiialchil amidice, la un raport masic monomer anionic / monomer neionic cuprins intre 7/1 si 1/7, de preferinta in domeniul 6/1 – 1/5, folosind ca solvent mediul apos.

4. Procedeu conform revendicarilor 1, 2 si 3 caracterizat prin aceea ca mediul apos este constituit dintr-un amestec de apa si glicoli blocati la gruparile hidroxilice cum ar fi etilen glicol dimetileter, dietilenglicol dietileter; mediul apos este reprezentat prin sisteme binare sau alte combinatii superioare de componenti pentru care temperatura de fierbere a amestecului apa – glicoli blocati la gruparile hidroxil sa fie situata intre 100°C si 180°C, de preferinta intre 105°C si 150°C.

5. Procedeu conform revendicarilor 1, 2 si 3 caracterizat prin aceea ca hidrogelurile permanente obtinute prin initiere radicalica sunt reticulate total, reticularea totala fiind realizata utilizand un agent de reticulare cu duble legaturi terminale, de preferinta N,N'-metilen bis acrilamida, domeniul de concentratie utilizat fiind cuprins intre 0,005 si 0,6 procente masice fata de masa de monomeri, de preferinta intre 0,015 si 0,2 procente masice fata de masa de monomeri