



سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

گواهی نامه ثبت اختراع



۸۹/الف ۰۱۰۵۳۴

مشخصات مالک: پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ، ، نشانی: کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، کد پستی: ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵، تابعیت جمهوری اسلامی ایران

مشخصات مخترع: سمیر روشنفکر ، شماره ملی: ۴۲۶۹۶۲۶۵۴۲، نشانی: کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، کد پستی: ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵، تابعیت جمهوری اسلامی ایران
کوروش کبیری بامرادیان ، شماره ملی: ۰۴۵۲۸۶۲۴۹۳، نشانی: کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، کد پستی: ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵، تابعیت جمهوری اسلامی ایران

عنوان اختراع: فرایند تهیه میکروژل جاذب الکل بر پایه سدیم اکریلات -AMPS به روش امولسیون و وارون.

طبقه بندی بین المللی: C08F;C08C

حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی: محل ثبت:

مدت حمایت: ۲۰ سال از تاریخ	شماره و تاریخ ثبت اظهار نامه:	شماره و تاریخ ثبت اختراع:
۱۳۹۳/۰۷/۲۰ تا ۱۴۱۳/۰۷/۲۰	۱۳۹۳۰۰۷۶۶۷ - ۱۳۹۳۰۰۷/۲۰	۸۵۱۰۵ - ۱۳۹۳/۱۲/۰۴

اداره کل مالکیت صنعتی
رئیس اداره ثبت اختراعات
مهرداد الیاسی
تایخ: ۱۳۹۳/۱۰/۰۴
امضاء:

مدت حمایت اختراع 20 سال از تاریخ تسلیم اظهارنامه می باشد منوط به اینکه اقساط سالانه اختراع در مواعد مقرر توسط متقاضی پرداخت شود

* مناسبت گواهی نامه: توصیف اودا ، خلاصه توصیف و نقشه

* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب بشخص مندرج در گواهی نامه می باشد.

۵۵۰۰
ریال

۱ توصیف اختراع:

الف- عنوان اختراع: تهیه میکروژل جاذب الکلی بر پایه سدیم اکریلات -AMPS به روش امولسیون و ارون.

Synthesis of alcohol-absorbent microgels based on poly[sodium acrylate-AMPS] through inverse-emulsion polymerization.

ب- زمینه فنی اختراع: این اختراع در زمینه شیمی پلیمر است. در این اختراع جاذب های الکلی بر پایه سدیم اکریلات -AMPS به روش پلیمریزاسیون امولسیون و ارون تهیه شد.

ج- مشکل فنی و بیان اهداف اختراع:

الکوزل ها موادی هستند که توانایی جذب الکلی و نگهداری آن در ساختار شبکه ای خود حتی زمانی که تحت فشار هستند را دارا می باشند. تا به حال الکوزل ها اکثرا با روش های حلالی و توده ای سنتز شده اند که معایب فراوانی نسبت به روش محلولی سنتز الکوزل ها دارند در روش توده ای کنترل گرما به دشواری انجام پذیر است. در مراحل پایانی پلیمر شدن، منحنی توزیع وزن مولکولی گسترده و پهن می شود و چنانچه ذراتی با ابعاد کوچک مورد نیاز باشند، مشکلاتی بروز خواهد کرد. از همه مهم تر پلیمر را به سختی می توان از سامانه خارج کرد. محصول نهایی نیاز به خشک کردن و آسیاب کردن دارد که این مساله هزینه بر و زمان بر خواهد بود. از طرف دیگر در روش حلالی پلیمر شدن مونومر در یک حلال، بسیاری از نقایص فرآیند توده ای را بر طرف می سازد. حلال به صورت یک رقیق کننده عمل کرده و به انتقال گرمای پلیمر شدن کمک می کند. هم زدن مخلوط نیز به علت پایین بودن گرانشی آن، ساده تر بوده و کنترل گرمایی در پلیمر شدن محلولی در مقایسه با پلیمر شدن توده ای به مراتب آسان تر است. اما از طرف دیگر، حضور حلال خود مشکلات جدیدی را

می‌آفریند. جز در حالتی که حلال مناسبی انتخاب شده باشد، انتقال زنجیر به حلال مسئله ساز است. افزون بر این، مشکلاتی در جداسازی حلال وجود دارد که خود باعث می‌شود خلوص پلیمر تحت تأثیر قرار گیرد و از همه مهم‌تر آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از حلال می‌باشد.

بدین منظور در این اختراع برای سنتز الکوژل از روش پلیمر شدن امولسیون و ارون استفاده شد این امر مشکلات ذکر شده در دو روش قبلی را برطرف نمود به عبارت بهتر در این روش پلیمر شدن امولسیون و ارون به این دلیل که کنترل دمایی بهتر در طول پلیمر شدن، حداقل تمایل ذرات پلیمری به کلوخه شدن و ممانعت از تشکیل محصولات لاستیکی شکل و چسبناک، امکان افزودن ترکیبات دیگر در هر مرحله از پلیمر شدن، به منظور بهبود خواص محصول نهایی، امکان انجام کوپلیمر شدن کومونومرهایی که در روش‌های دیگر به سختی انجام می‌شود، امکان کنترل توزیع اندازه ذرات، دست‌یابی به درصد تبدیل بالا تا درصد تبدیل ۱۰۰ درصد، تهیه محصول به صورت لاتکس، است.

د- شرح وضعیت دانش پیشین:

به دلیل قابلیت جذب آب یا الکل، یکی از کاربردهای اصلی محصول این اختراع اصلاح کننده رئولوژی است. به طور کلی محصولات تجاری مختلفی برای اصلاح کننده‌های رئولوژی وجود دارد که در زمینه‌های مختلف آرایشی، رنگ و پوشش و غیره کاربرد دارند. از محصولات تجاری آنها می‌توان CARBOPOL™ و PEMULEN™ بر پایه پلی اکریلیک اسید، Aristoflex™ بر پایه پلیمر AMPS برای محیط‌های آبی (EP, EP ۸۱۶۴۰۳, EP ۱۱۱۶۷۳۳, EP ۱۰۶۹۱۴۲) که به روش پلیمریزاسیون رسوبی تهیه شده‌اند را نام برد. نمونه‌های تجاری Sepigel™ ۳۰۵, Simulgel™ ۶۰۰, Simulgel™ EG, Simulgel™ EPG,

Simulgel™ از نمونه‌های تجاری با کاربرد در محیط آلی هستند که اغلب کوپلیمرهایی از Sodium Acrylate و sodiumacryloyldimethylTaurateS هستند که به روش امولسیون و وارون تهیه شده‌اند.

اگرنگاهی به اختراعات در این زمینه انداخته شود، مشاهده می‌شود که بستگی به کاربرد نهایی اصلاح کننده رئولوژی، مواد اولیه تهیه آنها متفاوت است. در ضمن انتخاب این مواد به محیطی که قرار است استفاده شوند (اعم از آلی یا آبی) نیز بستگی دارد. در کاربردهای که نیاز به محیط آبی دارند نظیر ژل‌های مو؛ رنگ‌های پایه آبی، اغلب نمونه یک کوپلیمر یا ترپلیمر اکریلیکی و یا سلولوزی است که قابلیت جذب آب را دارد. نمونه-های این اختراعات A ۱۰۲۸۵۸۸۸۳ CN که در آن آمیزه‌ای از پلی ساکارید کاتیونی و پلیمری آنیونی نظیر پلی اکریلیک اسید و اختراع A ۱۸۳۸۳۷۸۱ US که کوپلیمری از اکریل آمید و اکریلیک اسید هستند. مثال اصلاح کننده‌هایی که قرار است در محیط آلی به کار برده شوند، نمونه تهیه شده طبق اختراع US A ۱۳۰۷۹۴۲۰ است که در آن کوپلیمری از مشتقات stearyl methacrylate و یک مونومر سنتزی که رادیکال دودسیل تولید می‌کند به روش پلیمریزاسیون رسوبی تهیه شده‌اند. اصلاح کننده دیگر محصول اختراع A ۱۲۰۶۱۱۴۷ WO با ترپلیمری از اکریل آمید، آلکیل اکریلات و ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید است که به روش پلیمریزاسیون پراکنشی به شکل نهایی پودری است.

در این راستا طبق مقالات، در اکثر نمونه‌های سنتز شده در کارهای قبلی این گروه پژوهشی و سایر محققان از مونومرهای سولفون از قبیل سدیم آلایل سولفونات (SAS)^۱، سدیم استایرن سولفونات (SSS) و AMPS استفاده شده و روش مورد استفاده، روش حلالی است که معایب فراوانی دارد که سعی شده در این اختراع آنها برطرف شوند. طبق مقایسه انجام شده، این نتایج حاصل شد که جذب الکترولیت در کوپلیمرهای سنتز شده با مونومر AMPS دارای جذب حلال بیشتری در مقایسه با سایر نمونه‌های سنتز شده از سایر مونومرهای سولفوندار است،

^۱Sodium AllylSulfonate

که دلیل انتخاب مونومر AMPS در اختراع حاضر است. ژل های پلیمری بر پایه ی آکریلیک اسید و سدیم استایرن سولفونات (SSS) به روش محلولی سنتز و خواص تورمی، حرارتی و مکانیکی آنها توسط دکتر کییری و همکارانش در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران مورد مطالعه قرار گرفته است.

ترکیب اولیه ی سنتز شده به دلیل تشکیل یون همراه (زوج یون) در الکلهای که در مقایسه با آب ثابت دی الکتریک خیلی پایین تری دارند، جذب الکلهای متوسط و نسبتاً پایینی را از خود نشان می دهد بعد از جایگزینی یون های سدیم موجود در نمونه ی اولیه با پروتون های اسیدی^۱، میزان جذب الکلهای متوسط نمونه ها به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد در این حالت میزان جذب حلال توسط نمونه ها افزایش یافته و به مقادیر ۸۰ و ۵۰ گرم بر گرم به ترتیب در متانول و اتانول می رسد. این کار علاوه بر مشکلاتی که قبلاً در مورد روش محلولی گفته شد، محصول دارای جذب الکلهای پایین تری نسبت به محصول این اختراع است. J. Appl. Polym. Sci., ۲۰۱۱, ۲۷۶۹-۲۷۵۹, ۱۱۹.

الکول های بر پایه ی کوپلیمر سنتز شده از آکریلیک اسید و AMPS با جذب بالای الکلهای پلیمر شدن محلولی دو مونومر در آب، در حضور پلی اتیلن گلیکول دی متاکریلات و پتاسیم پرسولفات به ترتیب به عنوان عامل شبکه ای ساز و آغازگر، توسط دکتر کییری و همکارانش تهیه شده است این ترکیبات توانائی خیلی زیادی برای جذب انواع الکلهای یک یا چند عاملی از خود نشان می دهند. برای مثال یک گرم از این الکول، ۵۳ گرم متانول، ۴۲/۳ گرم اتانول، جذب می کند. مقادیر جذب مشاهده شده در این نمونه از نمونه ی پلی آکریلیک اسید تجاری موسوم به کربوپل بالاتر است ولی باز هم این الکول های تهیه شده دارای جذب الکلهای پایین تر از محصول این اختراع است لازم به ذکر است که این روش باز حلالی بوده و مشکلات ذکر

شده را دارا است. J. Polym. Res., ۱۸, ۴۴۹-۴۵۸, ۲۰۱۱.

^۱ Acid treatment

Arshad -ulhaqchaudhry و همکارانش کوپلیمری از مونومرهای آکریلامید و AMPS به روش پلیمر شدن امولسیون و ارون تهیه کردند (U.S.patent P.N ۶,۰۵۱,۲۴۵) هدف اصلی از این سنتز تهیه کوپلیمری به عنوان غلظت دهنده در محیط آبی (PH متفاوت) است و کاربرد آن در مصارف بهداشتی از قبیل محافظ‌های پوست و مو است و هیچ گونه صحبتی در رابطه با جذب الکترولیت و غلظت دهنده در محیط آلی نظیر نشده است علاوه بر آن مونومر اکریلاتی نیز متفاوت با این اختراع است. به همین دلایل اختراع حاضر قابلیت استفاده به عنوان اصلاح کننده رئولوژی و جاذب الکترولیت در محیط‌های آلی به صورت لانتکس و در محیط‌های آبی به صورت پودر خشک شده را دارد.

ه- ارائه راه حل برای مشکل فنی موجود در مرحله هاباشر حقیقی:

کوپلیمر شدن امولسیون و ارون ناپیوسته الکترولیت سدیم اکریلات - AMPS در راکتور شیشه‌ای چهار دهانه مجهز به مبرد، همزن مکانیکی، انجام گرفت.

در این سیستم فاز پیوسته را روغن و فاز پراکنده می‌تواند انواع مونومرهای دارای باند دوگانه که قابلیت پلیمریزه شدن به روش رادیکالی را دارند را تشکیل می‌دهند. در این اختراع ابتدا به منظور تهیه سدیم اکریلات، آکریلیک اسید را با هیدروکسید پتاسیم خنثی کرده سپس با روش امولسیون و ارون الکترولیت نهایی سنتز شد.

نحوه تهیه فاز آبی :

روش کار سنتز این الکترولیت این گونه است که در ابتدا مقدار مشخص عامل شبکه‌ساز متیل بیس آکریلامید (MBA) (۰/۵-۱/۵ درصد وزنی نسبت به کل مونومر) را درون ۲۰-۳۰ گرم آب مقطر حل کرده و در ادامه مقدار مشخص از محلول تهیه شده را به مقدار مورد نظر (۲-۵ گرم) سود NaOH اضافه شد و پس از آن که

سود کاملاً در آب حل شد به منظور تهیه سدیم آکریلات آن را به آکریلیک اسید تقطیر شده اضافه (۵-۱۰ گرم) می‌کنیم. چون واکنش خنثی کردن آکریلیک اسید گرمازا است پس برای از بین بردن این گرما عمل اضافه کردن سود به آکریلیک اسید در حمام آب یخ انجام گرفت. در ادامه مقدار محلول آبی اضافه مانده از مرحله قبل به مونومر AMPS (۵-۱۰ گرم) اضافه شد AMPS را درون آن حل و در نهایت هر دو مونومر محلول در آب به همدیگر اضافه شدند و به این صورت محلول آبی مونومرها آماده ورود به راکتور شدند.

نحوه تهیه فاز روغنی:

۵۰-۷۰ گرم پارافین مایع صنعتی را توسط ترازو توزین و سپس برای پایداری لاتکس‌های پلیمری سورفاکتانت‌های غیر یونی Tween۸۰ و Span۸۰ به مقدار ۳-۶ درصد وزنی نسبت به کل مواد سیستم به آن اضافه شد. بدین صورت فاز روغنی یا همان فاز پیوسته آماده ورود به راکتور شد.

شرایط انجام واکنش :

دمای واکنش ۶۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد ، زمان واکنش ۲-۴ ساعت ، سرعت همزن ۳۰۰-۴۰۰ دور بر دقیقه می-باشد.

نحوه اضافه کردن فازها و نحوه انجام واکنش:

ابتدا فاز روغنی توسط قیف شیشه‌ای وارد راکتور شد. سپس گاز نیتروژن به کمک یک لوله باریک به داخل راکتور به منظور خارج کردن اکسیژن اضافی دمیده شد. بعد از آن مونومرهای تهیه شده توسط پمپ تزریق به سامانه خورنده شد. بعد از آن هنگامی که دمای راکتور به دمای مورد نظر رسید آغازگر ۲و۲-آزو بیس-ایزو بوتیرونیتریل (AIBN) به سامانه اضافه شد. بعد از ۲-۴ ساعت واکنش به پایان رسیده تلقی می‌شود راکتور را باز

کرده و محصول که به شکل لاتکس است به دست می آید. سپس به منظور خارج کردن روغن پارافین و سایر مواد اضافی از قبیل امولسیون کننده ها از پلیمر، محصول در ضد حلال ریخته شد و بعد از تصفیه در آون خشک شد.

و- توضیح اشکال، نقشه نمودارها:

شکل (۱):

ساختار الکوژل سدیم آکریلات -AMPS به صورت ابتدایی توسط طیف سنجی FT-IR اثبات می شود. طیف IR کوپلیمر سدیم آکریلات -AMPS در شکل (۱) نشان داده شده است.

با توجه به شکل (۱)، باند جذبی ناحیه ی $1192-1320\text{ cm}^{-1}$ در نمونه ی کوپلیمری سدیم آکریلات -AMPS مربوط به ارتعاش کششی پیوند $O=S=O$ است که این پیوند مربوط به گروه های سولفونات بخش AMPS می باشد. باند جذبی پهن ظاهر شده در ناحیه ی $2900-3500\text{ cm}^{-1}$ در نمونه ی کوپلیمری مربوط به ارتعاش کششی $O-H$ کربوکسیلیک اسید و تشکیل پیوند هیدروژنی است. ارتعاشات کششی گروه کربونیل اسید ($C=O$) در عدد موجی 1710 cm^{-1} ظاهر شد که مربوط به آکریلیک اسید می باشد. پیک ظاهر شده در 1563 cm^{-1} مربوط به یون کربوکسیلات (COO^-)، سدیم آکریلات است.

شکل (۲):

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی کوپلیمر سدیم آکریلات -AMPS را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از این تست را می توان با توجه به مکانیسم پلیمر شدن توجیه کرد.

آغازگر روغن دوست تجزیه شده و به رادیکال تبدیل می شود. سپس این رادیکال وارد میسل های مونومری سدیم آکریلات و AMPS شده و پلیمر شدن در میسل وارون شروع می شود. میسل های وارون بیشمار و دارای

سطح تماس بیشتری نسبت به قطرات امولسیون هستند که این امر موجب شده که مناسب ترین محل برای انجام واکنش باشند. در انتهای واکنش میکرو ذرات با ابعاد بزرگ تر از ذرات میسل اولیه^۱ به دلیل جذب مونومر و رشد آنها از قطرات امولسیون به دست می آید.

در نتیجه چون واکنش درون میسل اتفاق می افتد و میسل ها به شکل قطره هستند انتظار می رود که شکل نهایی ذرات پلیمری به شکل کروی باشند که نتایج به دست از تصاویر SEM شکل (۲) این مسئله را تأیید می کند. اندازه ذرات به دست آمده از نتایج SEM برابر ۲۰۰ نانومتر می باشد که این نتیجه ی مطلوبی است.

شکل (۳):

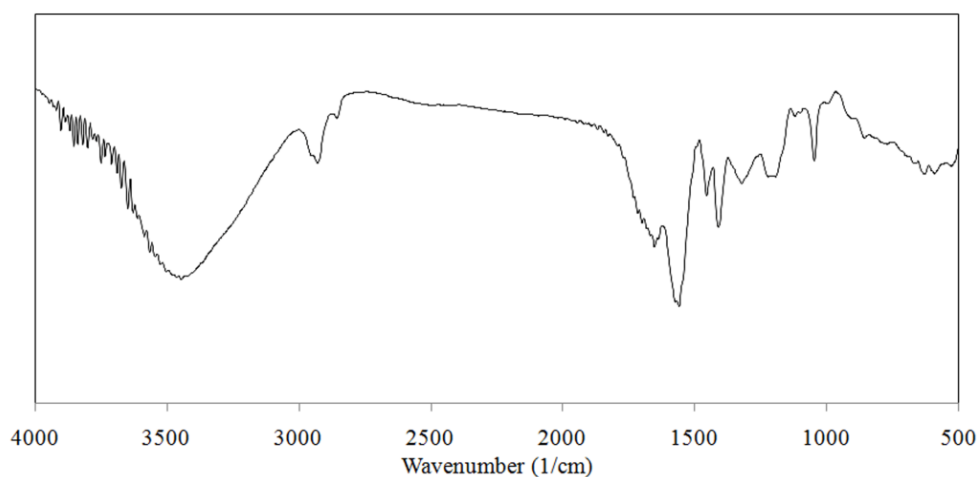
شکل (۳) تورم کوپلیمرهای (سدیم آکریلات-AMPS) در دو حلال اتانول و متانول به دست آمده در این مجموعه از سنتزها را نشان می دهد. همان طور که در شکل (۳) نشان داده شده است بیشترین میزان جذب الکترولیت در این مجموعه سنتزها در اتانول و متانول به ترتیب برابر ۵۰ و ۹۰ گرم بر گرم است. این میزان تورم بدست آمده نشان دهنده جذب الکترولیت بالای این الکترولیت ها می باشد. ادعای این اختراع به عنوان سنتز الکترولیت را برآورده می نماید. از طرفی تغییرات مشاهده شده در میزان تورم نمونه ها را می توان با توجه به ساختار مونومرهای به کار رفته، گروه های عاملی موجود در آنها و یا بر اساس ویژگی های شیمیایی و فیزیکی حلال ها مانند ثابت دی الکتریک حلال، نسبت OH/C، گرانی و تقارن ساختار حلال توجیه کرد.

شکل (۴):

گرانی ظاهری یکی از روش های اولیه تعیین میزان غلظت دهندگی نمونه های سنتز شده است. شکل (۴) تغییرات گرانی ظاهری الکترولیت های تهیه شده از مونومر سدیم آکریلات - AMPS که به صورت متورم در

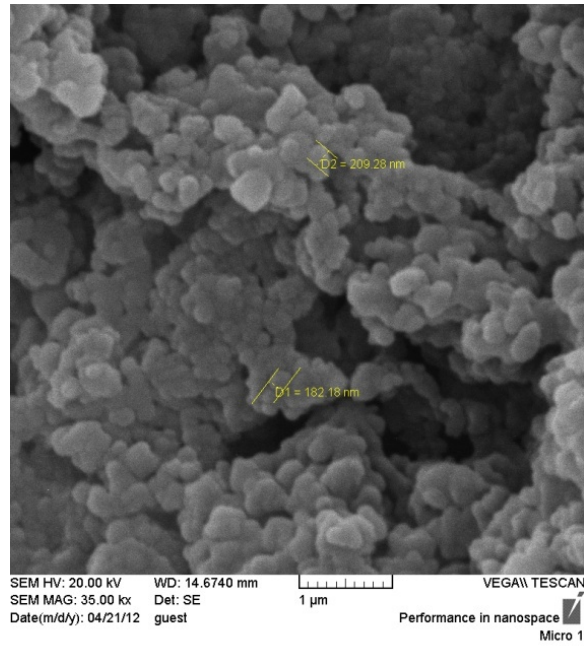
^۱primary micelle

اتانول و متانول (محلول ۲٪) می‌باشند را بر حسب سرعت برشی^۱ نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود با افزایش سرعت برشی گرانیوی الکوژل سنتز شده روند کاهشی دارد. این امر به دلیل شبه پلاستیک بودن کوپلیمرهای سنتز شده است. نکته مهم این است که بیشینه ویسکوزیته الکوژل سنتز شده در اتانول و متانول به ترتیب ۱۷۰۰۰ و ۱۹۰۰۰ سنتی پواز می‌باشد که این امر حاکی از غلظت دهنده‌گی بالای این الکوژل می‌باشد.

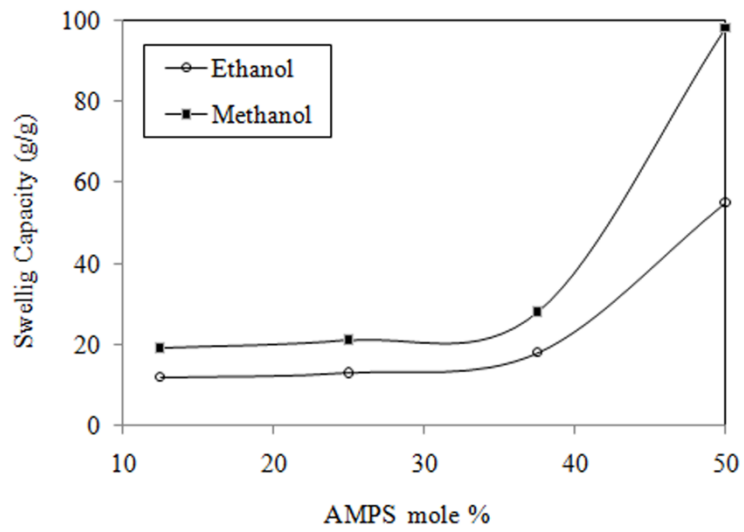


شکل ۱

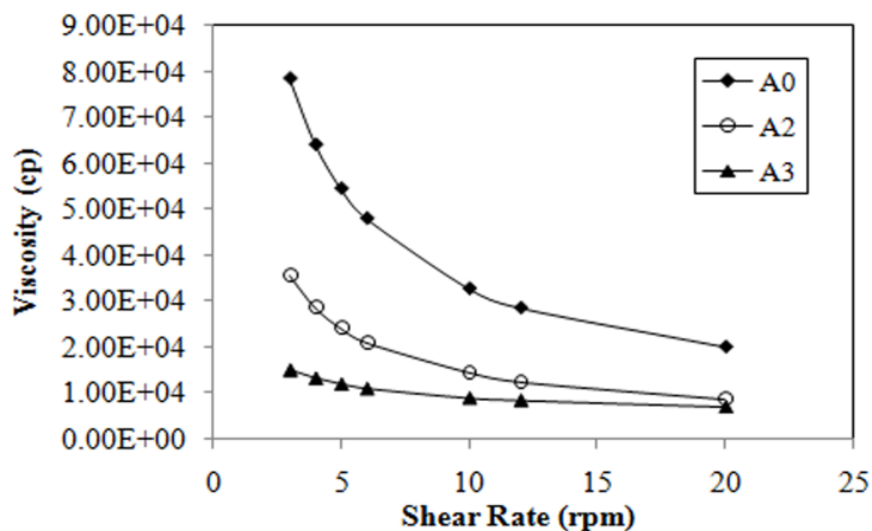
Shera Rate (rpm)



شکل ۲



شکل ۳



شکل ۴

ز- مزایای اختراع:

- ۱- الکوژل‌های تهیه شده در این اختراع هم به صورت لاتکس بوده هم پودری.
- ۲- الکوژل‌های سنتز شده در این روش دارای جذب الکل بالاتر از روش‌های دیگر است.
- ۳- دست یابی به درصد تبدیل بالا تا درصد تبدیل ۱۰۰ درصد.
- ۴- این روش نیاز به ابزارهای پیچیده‌ای ندارد.
- ۵- استفاده از پارافین به جای حلال‌های آلی مضر برای محیط زیست.
- ۶- امکان اضافه کردن ترکیبات دیگر در هر مرحله از پلیمر شدن.
- ۷- کنترل بهتر دما در هر مرحله از انجام پلیمر یزاسیون.

ح- یکرو شاجرایبیرایبهارگیریاختراع:

مثال ۱: ابتدا فاز آلی شامل روغن پارافین ، $\text{span} 80$ و $\text{Tween} 80$ توسط قیف شیشه‌ای وارد راکتور شده، مخلوط به مدت ۵ دقیقه با سرعت 350 rpm همزده شد. سپس گاز نیتروژن به کمک یک لوله باریک به داخل راکتور به منظور خارج کردن اکسیژن اضافی دمیده شد (اکسیژن یک عمل بازدارنده برای این سامانه است). بعد از آن مونومرهای تهیه شده شامل AMPS ، سدیم اکریلات و عامل شبکه‌ای کننده متیل بیس آکریلامید (MBA) توسط پمپ تزریق به سامانه خورانده شد در حالی که همزن مکانیکی روشن بود. بعد از آن هنگامی که دمای راکتور به 70°C رسید آغاز گر AIBN به سامانه اضافه شد. زمان آغاز واکنش از لحظه اضافه کردن آغاز گر به سامانه محاسبه شد. بعد از ۳ ساعت که واکنش به پایان رسیده تلقی می‌شود راکتور را باز کرده و محصول که به شکل لاتکس است به دست می‌آید.

مثال ۲: همان مثال ۱ فقط میزان AMPS تغییر کرد و شروع کننده ابتدا در اتیل استات حل شد.

مثال ۳: همان مثال ۲ فقط شروع کننده در دو مرحله به سامانه خورانده شد در همان لحظه که دما به 70°C درجه سلسیوس رسید و ۲ ساعت بعد از آن و زمان واکنش ۴ ساعت شد.

ت- کاربرد:

الکوژل‌های سنتز شده در این اختراع را می‌توانند در زمینه‌های گوناگون علمی و صنعتی مورد استفاده قرار گیرند. ژل‌های جاذب الکترولیت که ارگانوژل‌هایی با توانایی جذب الکترولیت‌ها هستند، می‌توانند به صورت ژل‌های سوختی در کاربردهای بیرون از خانه برای گرم کردن، آشپزی، به عنوان آغازکننده‌های آتش و یا برای شستن دست‌ها بدون نیاز به آب و به عنوان بهبودکننده خواص رئولوژیکی، پزشکی، دارو رسانی و غیره استفاده شوند.