



B01D 67/00 (2006.01),

B01D 71/42 (2006.01),

C08F 8/00 (2006.01),

C08G 69/00 (2006.01),

C08G 81/02 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2004 00064**

(22) Data de depozit: **23.01.2004**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.01.2011** BOPI nr. 1/2011

(41) Data publicării cererii:

30.12.2005 BOPI nr. 12/2005

(73) Titular:

• **CENTRUL DE CERCETARE PENTRU
MATERIALE MACROMOLECULARE ȘI
MEMBRANE S.A.,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR. 202B,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

• **RADU MARIN, CALEA RAHOVEI, NR. 217,
BL. 12, SC. 1, AP. 1, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PASĂRE LILIANA, ȘOSEAUA IANCULUI,
NR. 19, BL. 106B, SC. A, ET. 1, AP. 8,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RADU FLORICA, CALEA RAHOVEI,
NR. 217, BL. 12, SC. 1, AP. 1, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **VIEZURE IOANA, STR. GHIDIGENI,
NR. 1, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RAȚĂ DANIELA, ALEEA PERIȘORU,
NR. 8-10, BL. 2, AP. 46, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

US 6180007 B1

(54) **MEMBRANĂ DIN COPOLIMERI ACRILICI ȘI
PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă o membrană din copolimeri acrilici și la un procedeu de realizare a acesteia, utilizată în microfiltrare și ultrafiltrare în industria berii, și la purificarea și sterilizarea apei. Membrana din copolimeri acrilici, conform invenției, este constituită din 89,5% acrilonitril și 10% acetat de vinil, are o masă moleculară de 47000 și 57000, o greutate specifică de 0,26 g/cm³, o temperatură de descompunere de 250°C și un indice de polidispersie de 5, și, pentru membrana de micro-

filtrare, o densitate a porilor de 1,24x10¹²...5,61x10¹² pori/cm², un diametru mediu al porilor de 0,124...0,273 μm, iar pentru membrana de ultrafiltrare, diametrul porilor este de 12...90 nm și este realizată printr-un procedeu specific acesteia.

Revendicări: 4

Figuri: 2



RO 123170 B1

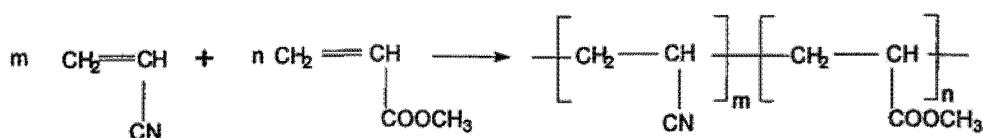
1 Inventția se referă la o membrană pe bază de copolimeri acrilici, și la un procedeu de
obținere a acesteia, utilizată în microfiltrare și ultrafiltrare, în industria berii, și la purificarea
3 și sterilizarea apei.

Se cunoaște, din cererea de brevet **JP 2003217554 A**, o compoziție pentru realizarea
5 unei membrane separatoare microporoase, sub formă de soluție, care este constituită din
5-70% polietilenă de masă moleculară ultraînaltă, cu masa moleculară de 50 mii - 2 milioane,
7 și 30-95% polietilenă de joasă densitate.

Este cunoscut un procedeu de obținere a unui polimer acrilonitrilic dintr-o soluție
9 apoasă, conținând minimum 30% tiocianat de sodiu și 2...25% dipropilen-glicol, pentru un
polimer acrilic ce conține 55...80% acrilonitril și 15...40% clorură de vinil, bromură de vinil,
11 clorură de viniliden sau/și acrilamidă, adăugat în soluție în proporție de 8...15%, pentru
tragere în fibre (brevet **US 3948840**). Membrana polimerică obținută prin acest procedeu
13 prezintă dezavantajul că este destul de costisitor de realizat.

Problema pe care o rezolvă invenția constă din aceea că se urmărește realizarea
15 unei membrane polimerice printr-un procedeu care să ducă la obținerea unor caracteristici
ale porozității care să o facă adecvată utilizării la filtrarea, sterilizarea și obținerea extractului
17 de hamei, în industria berii, și pentru purificarea și sterilizarea apei.

Membrana din copolimeri acrilici, realizată conform invenției, înlătură dezavantajele
19 aplicării realizării altor membranelor cunoscute prin aceea că este constituită din 89,5%
acrilonitril și 10% acetat de vinil, cu formula structurală:



în care $m \geq 2$, $n \geq 2$,

27 având o masă moleculară de 47000 și 57000 u.a., o greutate specifică de $0,26 \text{ g/cm}^3$, o
temperatură de descompunere de 250°C și un indice de polidispersie de 5, și, pentru
29 membrana de microfiltrare, o densitate a porilor de $1,24 \times 10^{12} \dots 5,61 \times 10^{12}$ pori/cm², un
diametru mediu al porilor de $0,124 \dots 0,273 \text{ }\mu\text{m}$, iar la membrana de ultrafiltrare diametrul
31 porilor este de $12 \dots 90 \text{ nm}$.

Procedeu de obținere a unei membrane din copolimeri acrilici, pentru microfiltrare
33 și ultrafiltrare, conform invenției, constă din etapele de:

- dizolvare a polimerului prin adăugarea, sub agitare continuă, a polimerului în solvent
35 la temperatura ambiantă, până la solubilizarea completă a acestuia,

- filtrare a soluției polimerice printr-o sită metalică, într-o celulă cu curgere tip piston,
37 la presiunea de 1 bar, pentru îndepărtarea impurităților mecanice,

- dezaerare prin menținerea soluției polimerice în repaus minimum 24 h, pentru
39 îndepărtarea bulelor de gaz formate în timpul solubilizării,

- depunere de polimer, prin tragerea filmului polimeric cu un trăgător special, pe
41 suport textil,

- obținerea membranei de microfiltrare sau de ultrafiltrare, prin procesul inversiei de
43 fază, la imersarea suportului cu polimer în baie de apă și coagulare,

- condiționare a membranelor cu glicerină,

45 în cadrul căroră se dizolvă 10...15% copolimer poli(acrilonitril-acetat de vinil), într-un solvent
constând din 1-metil-2-pirolidonă, după care se filtrează prin sită cu dimensiunea ochiurilor
47 de 0,1 mm, se trage polimerul printr-o fantă de 0,2 mm, pentru depunere, se coagulează la
o temperatură de $18 \dots 22^\circ\text{C}$, pentru a obține o membrană de microfiltrare, după care se
49 condiționează, prin menținerea membranei formate într-o soluție de 7...10% glicerină.

RO 123170 B1

Pentru obținerea unei membrane de ultrafiltrare, după faza de coagulare se tratează termic timp de 1 min la o temperatură de 80°C, iar condiționarea se realizează prin menținerea membranei polimerice formate într-o soluție de 7...10% glicerină.

Membrana obținută poate fi utilizată în tehnologia berii la filtrare, sterilizare, obținerea extractului de hamei sau/și la purificarea avansată, precum și la sterilizarea apei.

Membrana polimerică obținută conform invenției prezintă avantajul că este mai puțin costisitoare decât cele utilizate în comerț, putând fi utilizată atât la purificarea avansată și sterilizarea apei, cât și în tehnologia berii, pentru etapele de filtrare și sterilizare de la tehnologia obținerii extractului de hamei.

Membrana de microfiltrare prezintă fluxuri de apă comparabile cu cele ale membranelor cunoscute, realizate din polisulfonă. La membranele conform invenției, datorită scăderii gradului de colmatare, durata de viață crește cu 40%.

Membranele de ultrafiltrare, testate la sterilizarea berii și reducerea conținutului de alcool, au avut un flux de bere cu 20% mai mic decât cel de apă, datorită structurii ce reduce colmatarea, durata de viață a acestora crescând cu 60%. Cu aceste membrane se îndepărtează total drojdiile, mucegaiurile și germenii prezenți în bere.

Invenția este prezentată pe larg în continuare:

Procedeele conform invenției, de obținere a membranelor din polimeri acrilici, pentru microfiltrare și ultrafiltrare, utilizează, ca polimer acrilic, poliacrilonitril, în proporție de 10, 12, 15%, iar ca solvent - 1-metil-2-pirolidona, care sunt componenți mai puțin costisitori, și este realizat în etapele de:

1. dizolvare a polimerului, prin adăugarea, sub agitare continuă, a polimerului în solvent la temperatura ambiantă, până la solubilizarea completă a acestuia,

2. filtrare a soluției polimerice printr-o sită metalică cu dimensiunea ochiurilor de 0,1 mm, într-o celulă cu curgere tip piston, la presiunea de 1 bar, pentru îndepărtarea impurităților mecanice,

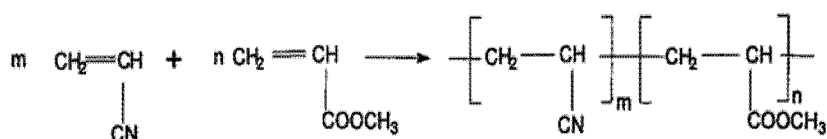
3. dezaerare prin menținerea soluției polimerice în repaus minimum 24 h, pentru îndepărtarea bulelor de gaz formate în timpul solubilizării,

4. depunere de polimer pe suport textil, prin tragerea filmului polimeric cu un trăgător special, cu fantă de 0,2 mm,

5. obținere a membranei de microfiltrare, prin procesul inversiei de fază, la imersarea suportului cu polimer în baia de apă, și coagulare la temperatura de 18-22°C, sau a unei membrane de ultrafiltrare, prin aceleași faze ca la cea de microfiltrare, dar cu tratare termică timp de 1 min, la 80°C,

6. condiționare a membranelor cu glicerina, prin menținerea membranei polimerice într-o soluție de 7...10% glicerină.

Membrana din polimeri acrilici astfel obținută conține 89,5% acrilonitril și 10% acetat de vinil, și are masa moleculară cuprinsă între 47000 și 57000 u.a., greutatea specifică: 0,26 g/cm³, temperatura de descompunere: 250°C, densitatea de pori între 1,24 x 10¹² și 5,61 x 10¹² la membrana de microfiltrare, diametrul mediu al porilor fiind de 0,124...0,273 μm, iar la membrana de ultrafiltrare diametrul porilor este de 12...90 nm la de ultrafilt de alb (față de BaSO₄: 90), și indice de polidispersie: 5. Structura unității de bază este:



2

în care m și n sunt mai mari sau egale cu 2.

RO 123170 B1

1 Se prezintă în continuare patru exemple de realizare a procedurii conform invenției:

2 **Exemplul 1.** În varianta preferată, pentru obținerea membranelor de microfiltrare s-au
3 preparat soluții polimerice de concentrații 10% și 12%, prin dizolvarea poliacrilonitrilului în
4 1-metil-2-pirolidonă. Soluțiile sunt depuse pe un suport textil și precipitate prin imersare într-o
5 baie de apă la 18- 22°C. Membrana se păstrează într-o soluție de condiționare de 7-10%
6 glicerină și este caracterizată din punct de vedere al dimensiunii porilor, utilizând aparatul
7 Coulter-Porometer, al structurii prin analiza SEM și al fluxului de apă prin membrană.

8 Membrana preparată din soluție polimerică de poliacrilonitril 10% prezintă
9 următoarele caracteristici:

- 10 • diametru minim (d_{\min}) = 0,171 μm
- 11 • diametru maxim (d_{\max}) = 0,276 μm
- 12 • diametru mediu (d_{med}) = 0,273 μm
- 13 • numărul total de pori = $1,24 \times 10^{12}$ pori/cm²
- 14 • fluxul de apă prin membrană este de 800 l/m² h la presiunea de 1 bar.

15 Din analiza curbei de distribuție se observă că porii sunt uniform repartizați pe
16 suprafața membranei și maximul distribuției dimensiunii porilor se încadrează într-un interval
17 foarte îngust, dimensiunea medie a porilor fiind de 0,273 μm .

18 Din analiza SEM s-a observat că membrana are structură asimetrică, cu strat activ
19 și substrat poros, grosime totală 130 μm .

20 Spectrul IR al copolimerului confirmă existența unui vârf la 2940 cm⁻¹, corespunzător
21 vibrației C-H, un pic la 2244 cm⁻¹, corespunzător vibrației CN, un pic la 1739, corespunzător
22 vibrației CO, așa cum se prezintă în fig. 1.

23 Diagrama TGA, de analiză termică, a dus la stabilirea temperaturii de descompunere
24 a membranei ca fiind la 310°C (fig. 2).

25 Membrana a fost utilizată în procesul de separare a extractului hidroalcoolic de
26 hamei, fluxul prin membrană fiind de 400 l/m²h, în regim de curgere tangențială.

27 **Exemplul 2.** Se reia procedeul de la exemplul 1, dar cu o concentrație de 12% de
28 soluție polimerică de poliacrilonitril.

29 Membrana preparată din soluție polimerică de poliacrilonitril 12% are următoarele
30 caracteristici:

- 31 • diametru minim (d_{\min}) = 0,101 μm
- 32 • diametru maxim (d_{\max}) = 0,132 μm
- 33 • diametru mediu (d_{med}) = 0,124 μm
- 34 • numărul total de pori = $5,61 \times 10^{12}$ pori/cm²
- 35 • fluxul de apă prin membrană este de 600 l/m²h la presiunea de 1 bar.

36 Curba de distribuție a porilor membranei arată faptul că membrana are pori de
37 dimensiuni specifice domeniului de microfiltrare, cu o distribuție uniformă pe suprafața
38 membranei și dimensiunea porilor cuprinsă într-un interval foarte îngust (0,101-0,132 μm).

39 Din analiza SEM se constată că membrana prezintă tot o structură asimetrică, dar
40 cu substrat poros mult mai dens, grosimea membranei fiind de 120 μm .

41 Prin microfiltrare (MF) se pot separa dintr-un mediu fluid particule cu dimensiuni mai
42 mari de 0,1 μm , în acest scop utilizându-se membrane cu diametrul mediu al porilor cuprins
43 între 0,1-10 μm . Separarea microparticulelor este nu numai eficientă, dar și economică, și
44 membrana s-a utilizat cu rezultate foarte bune la filtrarea berii, obținându-se clarificarea berii.
45 Fluxul de bere prin membrană a fost de 350 l/m² h, în regim de curgere tangențială.

46 **Exemplul 3.** Prin reluarea procedurii de la exemplul 1, pentru ultrafiltrare s-a
47 preparat o soluție polimerică de concentrație 15%, din poliacrilonitril în 1-metil 2-pirolidonă,
din care s-au obținut două tipuri de membrane de ultrafiltrare.

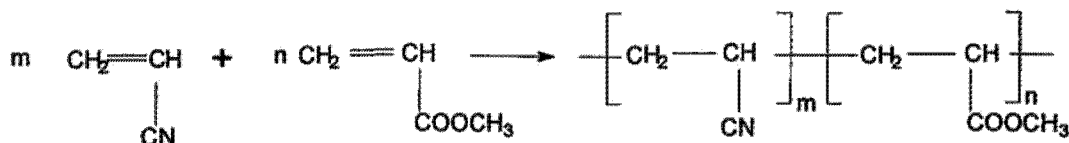
RO 123170 B1

Primul tip de membrană a fost obținută în aceleași condiții prezentate anterior și prezintă următoarele caracteristici:	1
- diametral mediu al porilor 90 nm;	3
- fluxul apei prin membrană este de: 153,85 l/m h la presiunea de 1 bar;	
- 555,5 l/m ² h la presiunea de 3 bar;	5
- 1515,5 l/m ² h la presiunea de 5 bar;	
- cut-off membranei 40000-50000 Da.	7
Determinarea de cut-off efectuată indică faptul că membrana poate fi utilizată pentru reținerea compușilor cu masa moleculară mai mare de 40000 Da, testarea fiind efectuată cu albumină (M=69000 Da) al cărei grad de retenție a fost de 94,5%.	9
Exemplul 4. Cel de-al doilea tip de membrană de ultrafiltrare a fost obținut cu procedeul conform exemplului 3, prin coagulare în apă la 20°C și tratare suplimentară timp de 1 min, în apă la 80°C, și prezintă următoarele caracteristici:	11
- diametrul mediu al porilor 12 nm;	
- fluxul apei prin membrană este de: 62,5 l/m ² h la presiunea de 5 bar;	15
- 83,33 l/m ² h la presiunea de 10 bar;	
- 83,33 l/m ² h la presiunea de 15 bar;	17
- cut-off membranei 20000 Da.	
Determinarea de cut-off efectuată indică faptul că membrana poate fi utilizată pentru reținerea compușilor cu masa moleculară mai mare de 20000 Da, testarea fiind efectuată cu polietilen glicol (M = 20000 Da), al cărei grad de retenție a fost de 96,5%.	19
Ultrafiltrarea este procedeul prin care se îndepărtează dintr-un amestec compușii cu mase moleculare cuprinse între 500-50.000 Da (zaharuri, biomolecule, polimeri, particule coloidale, microorganisme etc.), ceea ce corespunde la un diametru mediu al porilor cuprins între 0,1-1 nm (10-1000 Å). Membranele de ultrafiltrare au fost utilizate în procesul de sterilizare a berii, realizându-se îndepărtarea microorganismelor, fluxul prin membrană fiind de 250 l/m ² h, în regim de curgere tangențială.	21
Operația de inversie de fază reprezintă înlocuirea periodică a solventului cu apa și invers, la suprafața membranei, sub acțiunea diferențelor de densitate și de solubilitate dintre apă și solvent.	23
Operația de condiționare a membranelor reprezintă o operație de mărire a rezistenței și stabilității polimerului pe suport.	25
	27
	29
	31

RO 123170 B1

Revendicări

1. Membrană din copolimeri acrilici, **caracterizată prin aceea că** este constituită din 89,5% acrilonitril și 10% acetat de vinil, cu formula structurală:



în care $m \geq 2$, $n \geq 2$,

având o masă moleculară de 47000 și 57000 u.a., o greutate specifică de $0,26 \text{ g/cm}^3$, o temperatură de descompunere de 250°C și un indice de polidispersie de 5, și, pentru membrana de microfiltrare, o densitate a porilor de $1,24 \times 10^{12} \dots 5,61 \times 10^{12}$ pori/cm², un diametru mediu al porilor de $0,124 \dots 0,273 \text{ }\mu\text{m}$, iar la membrana de ultrafiltrare, diametrul porilor este de $12 \dots 90 \text{ nm}$.

2. Procedeu de realizare a unei membrane din copolimeri acrilici, pentru microfiltrare și ultrafiltrare, care constă din etapele de:

- dizolvare a polimerului, prin adăugarea, sub agitare continuă, a polimerului în solvent la temperatura ambiantă, până la solubilizarea completă a acestuia,

- filtrare a soluției polimerice printr-o sită metalică, într-o celulă cu curgere tip piston, la presiunea de 1 bar, pentru îndepărtarea impurităților mecanice,

- dezaerare, prin menținerea soluției polimerice în repaus minimum 24 h, pentru îndepărtarea bulelor de gaz formate în timpul solubilizării,

- depunere de polimer, prin tragerea filmului polimeric cu un trăgător special, pe suport textil,

- obținere a membranei de microfiltrare sau de ultrafiltrare, prin procesul inversiei de fază la imersarea suportului cu polimer în baie de apă și coagulare,

- condiționare a membranelor cu glicerină,

caracterizat prin aceea că se dizolvă 10...15% copolimer poli-acrilonitril-acetat de vinil într-un solvent constând din 1-metil-2-pirolidonă, după care se filtrează prin sită cu dimensiunea ochiurilor de 0,1 mm, se trage polimerul printr-o fantă de 0,2 mm pentru depunere, se coagulează la o temperatură de $18 \dots 22^\circ\text{C}$, pentru a obține o membrană de microfiltrare, după care se condiționează prin menținerea membranei formate într-o soluție de 7...10% glicerină.

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, pentru obținerea unei membrane de ultrafiltrare, după faza de coagulare se tratează termic timp de 1 min, la o temperatură de 80°C , iar condiționarea se realizează prin menținerea membranei polimerice formate într-o soluție de 7...10% glicerină.

4. Utilizarea unei membrane din copolimeri poli-acrilonitril-acetat de vinil, definită în revendicarea 1, pentru filtrare, sterilizare, obținerea extractului de hamei în industria berii, și pentru purificare avansată și sterilizarea apei.

(51) Int.Cl.

B01D 67/00 (2006.01),

B01D 71/42 (2006.01),

C08F 8/00 (2006.01),

C08G 69/00 (2006.01),

C08G 81/02 (2006.01)

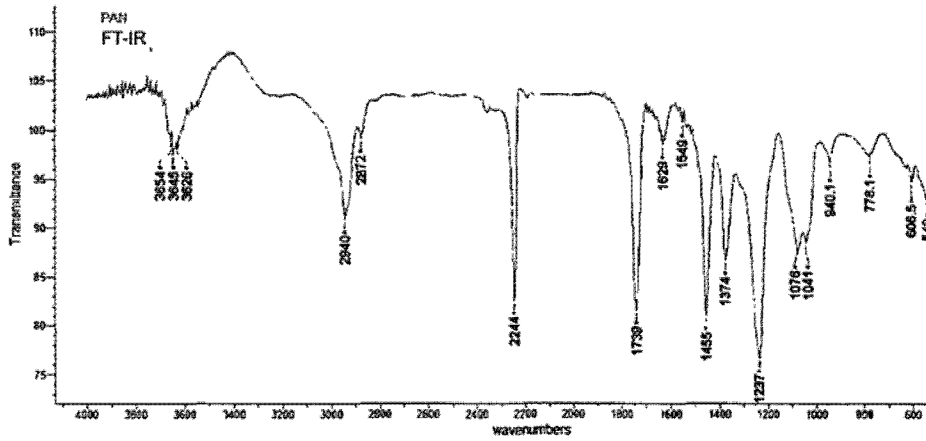


Fig. 1

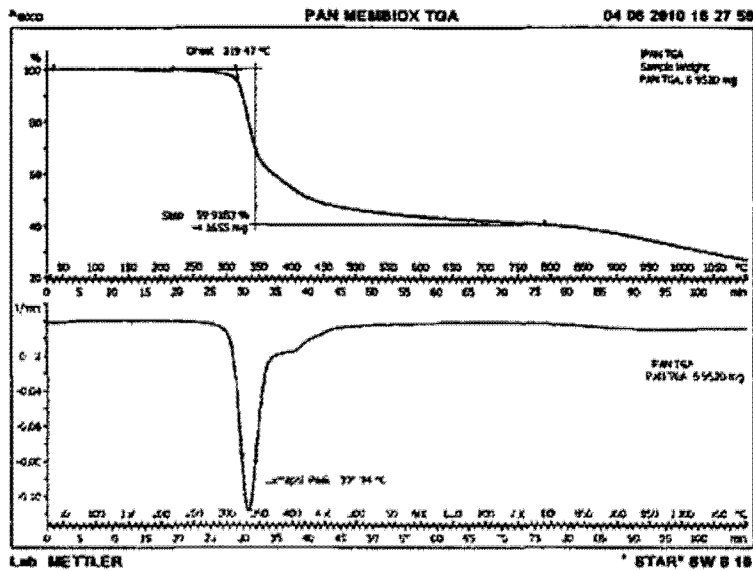


Fig. 2

