



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00478

(22) Data de depozit: 03.06.2010

(41) Data publicării cererii:  
28.01.2011 BOPI nr. 1/2011

(71) Solicitant:

- ALDEA FLORIAN,  
STR. TUDOR VLADIMIRESCU, NR. 40,  
PUCIOASA, DB, RO;
- VOICU ȘTEFAN IOAN, STR. BODEȘTI,  
NR. 9, BL. 29A, SC. B, ET. 4, AP. 64,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- NECHIFOR AURELIA CRISTINA,  
ALEEA SLĂȚIOARA, NR. 4, BL. C2, SC. 2,  
ET. 1, AP. 19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO;
- NECHIFOR GHEORGHE,  
ALEEA SLĂȚIOARA, NR. 4, BL. C2, SC. 2,  
ET. 1, AP. 19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO

(72) Inventatori:

- ALDEA FLORIAN,  
STR. TUDOR VLADIMIRESCU, NR. 40,  
PUCIOASA, DB, RO;
- VOICU ȘTEFAN IOAN, STR. BODEȘTI,  
NR. 9, BL. 29A, SC. B, ET. 4, AP. 64,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- NECHIFOR AURELIA CRISTINA,  
ALEEA SLĂȚIOARA, NR. 4, BL. C2, SC. 2,  
ET. 1, AP. 19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO;
- NECHIFOR GHEORGHE,  
ALEEA SLĂȚIOARA, NR. 4, BL. C2, SC. 2,  
ET. 1, AP. 19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO

## (54) PROCEDEU DE PREPARARE A UNEI MEMBRANE POLIMERICE DIN SOLUȚII DILUATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unei membrane polimerice, pentru microfiltrarea și ultrafiltrarea unor solvenți organici. Procedeu conform invenției constă din formarea unei soluții de concentrație 1,5...7,5%, prin dizolvarea unei polietersulfone aromatice, cu greutate moleculară de 15.000 ...35.000, într-un solvent aprotic dipolar, conținând 1...8,5% în greutate nanoparticule magnetice, sub agitare la temperatura camerei, după care soluția se filtrează printr-o sită metalică, cu dimensiunea ochiurilor de 40 x 40 μm, se dezaerează și, din soluția rezultată, se formează o

peliculă cu o grosime de 100...500 μm, care se imersează în câmp magnetic artificial de 400...40000 Gs, la 30...80°C, într-un coagulant constituit dintr-o soluție apoasă de alcooli inferiori 5...50% în greutate, conținând 1,1...8,5% în greutate dioli, timp de 19 min, după care membrana astfel obținută se desprinde și apoi se tratează prin menținere într-un mediu apos sau alcoolic.

Revendicări: 1

Figuri: 5



83

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2010 00478
Data depozit 03-06-2010

## DESCRIEREA INVENȚIEI

### PROCEDEU DE PREPARARE A UNEI MEMBRANE POLIMERICE DIN SOLUȚII DILUATE

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei membrane din polietersulfonă, ce poate fi folosită în procesele de separare cum ar fi microfiltrarea și ultrafiltrarea solvenților organici.

Sunt cunoscute procedee de obținere a membranelor din soluții polimerice de tipul polietersulfonei, destinate operațiilor de separare ca: ultrafiltrarea, microfiltrarea și nanofiltrarea, constând în prepararea soluțiilor polimerice de concentrație 5...15% în greutate, la temperaturi de 25...55 °C, în solvenți aprotici polari, care sunt depuse sub forma unor pelicule pe plăci de sticlă, sunt introduse într-o baie de coagulare conținând apă sau soluții apoase de acid sulfuric, după care urmează detașarea de pe suportul de sticlă a membranelor formate.

Dezavantajele acestor procedee constau în aceea că solubilizarea polimerului se face la temperaturi mai mari ca cea ambiantă, soluțiile polimerice se destabilizează rapid, porii membranelor sunt distribuiți neuniform, iar membranele se formează numai din soluții de concentrații medii și ridicate.

Scopul invenției este de a obține printr-un procedeu simplu și economic, membrane cu permeabilitate uniform repartizată, care să fie adecvate utilizării la microfiltrarea și ultrafiltrarea solvenților organici.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a stabili parametrii optimi de lucru astfel încât repartiția porilor membranei să fie uniformă, utilizând soluții relativ diluate.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele arătate mai înainte prin aceea că, la temperatura ambiantă, polietersulfona aromatică, cu masa moleculară cuprinsă între 15.000 și 35.000 se solubilizează sub agitare în amestec 15:1, în greutate, conținând și 1,1...8,5 % în greutate nanoparticule magnetice și solvenți aprotici dipolari cum ar fi dimetil formamida, dimetilacetamida, dimetilsulfoxidul de concentrație 1,5...7,5 %, de preferință 2,8...4,6 % în greutate, după care soluția este filtrată pentru îndepărtarea eventualelor aglomerări de polimer, printr-o sită metalică cu dimensiunea ochiurilor de 40x40 μm și se dezaerează prin ședere la temperatura mediului ambiant timp de 6 ore.

Din soluția astfel obținută se formează o peliculă de grosime 100...500 μm care este imersată, în câmp magnetic artificial de 400 – 40000 Gs, de preferință 4000-10000 Gs, într-un coagulant constituit din soluție apoasă de alcooli inferiori 5...50 % în greutate, de preferință 7...27 %, conținând și 1,1...8,5 % în greutate dioli la 30...80 °C, de preferință 30...60 °C și apoi se desprinde menținându-se într-un mediu lichid apos sau alcoolic.

Se dau, în continuare, 4 exemple de realizare a procedurii conform invenției în legătură cu figura 1...5 care reprezintă:

Fig.1 a, secțiunea transversală realizată la microscopul electronic cu baleaj cu o mărire de x 500, printr-o membrană polimerică din polietersulfonă solubilizată în dimetilformamida și coagulată conform exemplului 1;

Fig.1 b, vedere realizată la microscopul electronic cu baleaj cu o mărire de x 500, printr-o membrană polimerică din polietersulfonă solubilizată în dimetilformamida și coagulată conform exemplului 1;

Fig. 2, graficul dependenței volumului porilor de diametrul porilor, pentru o membrană din polietersulfonă solubilizată în dimetilformamida și coagulată conform exemplului 1;

Fig. 3, graficul dependenței volumului porilor de diametrul porilor, pentru o membrană din polietersulfonă solubilizată în solubilizată în N-metil pirolidona și coagulată conform exemplului 2;

Fig 4, graficul dependenței volumului porilor de diametrul porilor, pentru o membrană din polietersulfonă solubilizată solubilizată în dimetilacetamida și coagulată conform exemplului 3;

Fig. 5, graficul dependenței volumului porilor de diametrul porilor, pentru o membrană din polietersulfonă solubilizată în dimetilsulfoxid și coagulată conform exemplului 4.

Exemplul 1. Într-un vas, tip autoclavă din sticlă de 50 cm<sup>3</sup>, prevăzut cu agitator, se introduc 24 g dimetilformamida și 1 g polietersulfonă cu masă moleculară 20.000 și se agită, la temperatura camerei, până la completa dizolvare a polimerului. Se adaugă apoi 0,2 g nanoparticule magnetice, se continuă agitarea, și după obținerea unei soluții omogene se filtrează printr-o sită metalică cu dimensiunea ochiurilor de 40x40 μm pentru îndepărtarea eventualelor aglomerări de polimer, după care se lasă în repaus 6 ore pentru

dezaerare. Din soluția obținută se formează pe o placă de teflon, cu ajutorul unui raclor, o peliculă de 250  $\mu\text{m}$ , care se imersează într-o cuvă de coagulare conținând 100g soluție alcool metilic 15 % în greutate și 15 g propilenenglicol, în câmp magnetic artificial de 7000 Gs, timp de 10 minute. Membrana astfel obținută se desprinde și se trece la post tratare, respectiv extragerea coagulantelor și urmelor de solvent, cu apă la 50°C. După uscare membrana se vizualizează la microscopul electronic cu baleiaj pentru stabilirea microstructurii conform figurii 1. La o mărire de x500 se evidențiază o structură asimetrică cu grosimea stratului activ mai mică de 0,5  $\mu\text{m}$  și grosimea stratului poros de 50  $\mu\text{m}$ , compactitatea suprafeței superioare active indicând posibilitatea folosirii membranei, datorită dimensiunii relativ reduse a porilor, în procesul de ultrafiltrare a solvenților. În figura 2 se evidențiază o repartiție uniformă a dimensiunilor de pori, ceea ce asigură o separare înaintată a mediului fluid trecut prin membrană, în condițiile menținerii unui gradient de presiune relativ constant.

Exemplul 2. Într-un vas, tip autoclavă din sticlă de 250  $\text{cm}^3$ , prevăzut cu agitator, se introduc 145 g N-metil pirolidona și 5 g polietersulfonă cu masă moleculară 25.000 și se agită, la temperatura camerei, până la completa dizolvare a polimerului. Se adaugă apoi 1 g nanoparticule magnetice, se continuă agitarea, și după obținerea unei soluții omogene se filtrează printr-o sită metalică cu dimensiunea ochiurilor de 40x40  $\mu\text{m}$  pentru îndepărtarea eventualelor aglomerări de polimer, după care se lasă în repaos 6 ore pentru dezaerare. Din soluția obținută se formează pe o placă de teflon, cu ajutorul unui raclor, o peliculă de 450  $\mu\text{m}$ , care se imersează într-o cuvă de coagulare conținând 200g soluție alcool etilic 15 % în greutate și 15 g etilenglicol, în câmp magnetic artificial de 17000 Gs timp de 10 minute. Membrana astfel obținută se desprinde și se trece la post tratare, respectiv extragerea coagulantelor și urmelor de solvent, cu apă la 50°C. După uscare membrana caracterizează porozimetric, în figura 3 se evidențiază o repartiție uniformă a dimensiunilor de pori, ceea ce asigură ultrafiltrarea solvenților organici oxigenați.

Exemplul 3. Într-un vas, tip autoclavă din sticlă de 150  $\text{cm}^3$ , prevăzut cu agitator, se introduc 97 g dimetilacetamida și 3 g polietersulfonă cu masă moleculară 30.000 și se agită, la temperatura camerei, până la completa dizolvare a polimerului. Se adaugă apoi 1 g nanoparticule magnetice, se continuă agitarea, și după obținerea unei soluții omogene se filtrează printr-o sită metalică cu dimensiunea ochiurilor de 40x40  $\mu\text{m}$  pentru

îndepărtarea eventualelor aglomerări de polimer, după care se lasă în repaos 6 ore pentru dezaerare. Din soluția obținută se formează pe o placă de teflon, cu ajutorul unui raclor, o peliculă de 350  $\mu\text{m}$ , care se imersează într-o cuvă de coagulare conținând 100g soluție alcool propilic 15 % în greutate și 15 g butilenglicol, în câmp magnetic artificial de 10000 Gs, timp de 10 minute. Membrana astfel obținută se desprinde și se trece la post tratare, respectiv extragerea coagulantelor și urmelor de solvent, cu apă la 55°C. După uscare membrana se caracterizează prin porozimetrie, în figura 4 se evidențiază o repartiție uniformă a dimensiunilor de pori, ceea ce asigură microfiltrarea solvenților organici, la un gradient de presiune constant.

Exemplul 4. Într-un vas, tip autoclavă din sticlă de 500  $\text{cm}^3$ , prevăzut cu agitator, se introduc 290 g dimetilsulfoxid și 10 g polietersulfonă cu masă moleculară 35.000 și se agită, la temperatura camerei, până la completa dizolvare a polimerului. Se adaugă apoi 2 g nanoparticule magnetice, se continuă agitarea, și după obținerea unei soluții omogene se filtrează printr-o sită metalică cu dimensiunea ochiurilor de 40x40  $\mu\text{m}$  pentru îndepărtarea eventualelor aglomerări de polimer, după care se lasă în repaos 6 ore pentru dezaerare. Din soluția obținută se formează pe o placă de teflon, cu ajutorul unui raclor, o peliculă de 100  $\mu\text{m}$ , care se imersează într-o cuvă de coagulare conținând 300g soluție alcool butilic 10 % în greutate și 15 g etilenglicol, în câmp magnetic artificial de 13 000 Gs, timp de 10 minute. Membrana astfel obținută se desprinde și se trece la post tratare, respectiv extragerea coagulantelor și urmelor de solvent, cu apă la 40°C. După uscare membrana se caracterizează porozimetric, în figura 5 se evidențiază o repartiție uniformă a dimensiunilor de pori, ceea ce asigură o prin separare prin nanofiltrare, la gradient de presiune constant, a unor solvenți organici.

## REVENDICARE

Procedeu de preparare a unei membrane polimerice pentru filtrarea înaintată a solvenților organici, cuprinzând formarea unei soluții 1.5...7,5 % în greutate, de preferință 2,8...4,6 % în greutate de polietersulfonă, care se filtrează pentru îndepărtarea eventualelor aglomerări de polimer, se dezaerează și se depune pe un suport în vederea obținerii unei pelicule de 100...500 μm, după care se imersează într-o baie de coagulare și membrana rezultată se spală și se desprinde de suport, caracterizat prin aceea că, în scopul obținerii unei membrane având o repartiție uniformă a porilor, la temperatura ambiantă, polietersulfona cu masa moleculară cuprinsă între 15.000...35.000 se solubilizează sub agitare în amestec 15:1, în greutate, conținând și 1,1...8,5 % în greutate nanoparticule magnetice și solvenți aprotici dipolari cum ar fi dimetil formamida, dimetilacetamida, dimetilsulfoxidul, N-metil pirolidona de concentrație 1,5...7,5 %, de preferință 2,8...4,6 % în greutate, după care soluția este filtrată pentru îndepărtarea eventualelor aglomerări de polimer, printr-o sită metalică cu dimensiunea ochiurilor de 40x40 μm și se dezaerează prin ședere la temperatura mediului ambiant timp de 6 ore. Din soluția astfel obținută se formează o peliculă de grosime 100...500 μm care este imersată, în câmp magnetic artificial de 400 – 40000 Gs, de preferință 4000-10000 Gs, într-un coagulant constituit din soluție apoasă de alcooli inferiori 5...50 % în greutate, de preferință 7...27 %, conținând și 1,1...8,5 % în greutate dioli la 30...80 °C, de preferință 30...60 °C și apoi se desprinde menținându-se într-un mediu lichid apos sau alcoolic.

Figuri

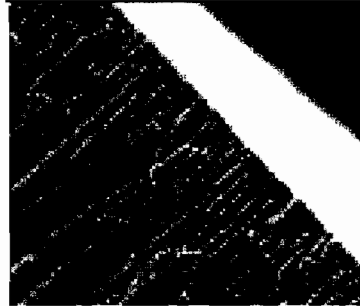


Figura 1 a

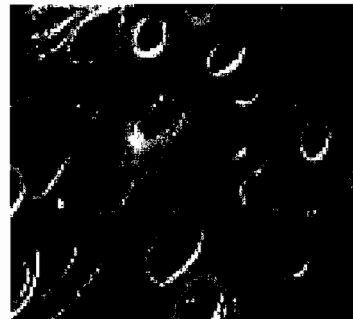


Figura 1 b

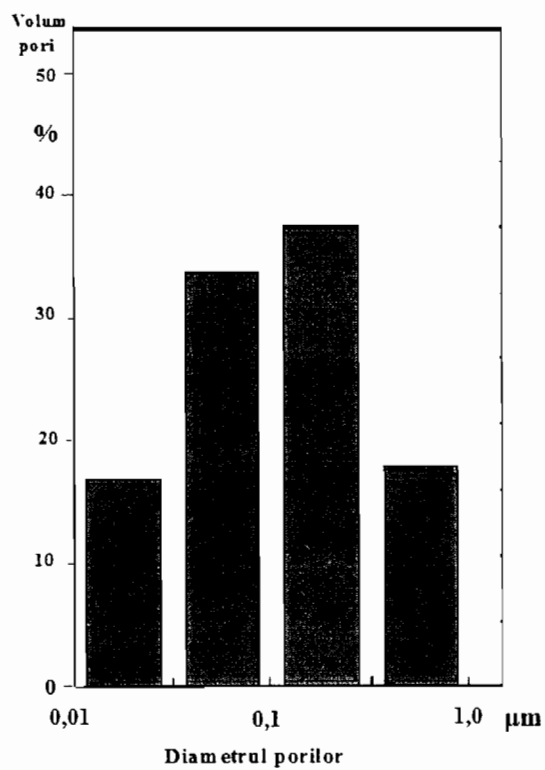


Figura 2



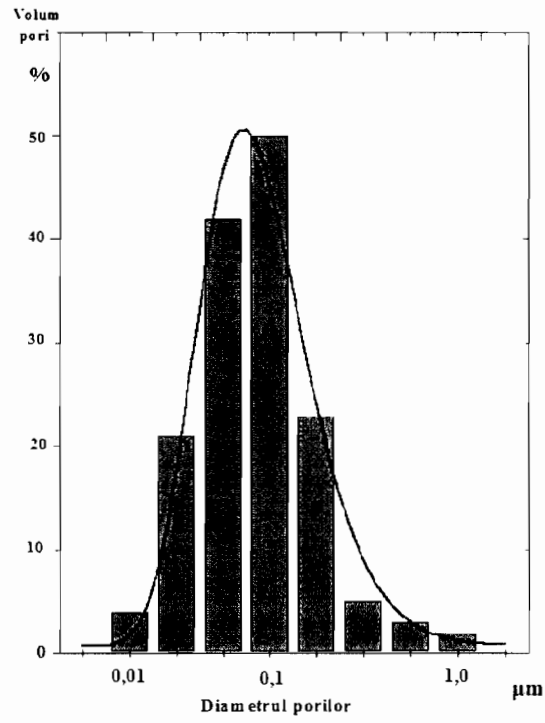


Figura 3

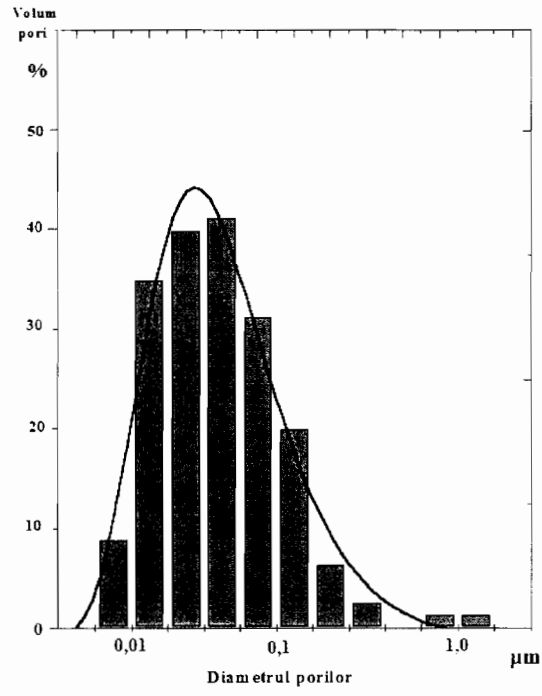


Figura 4

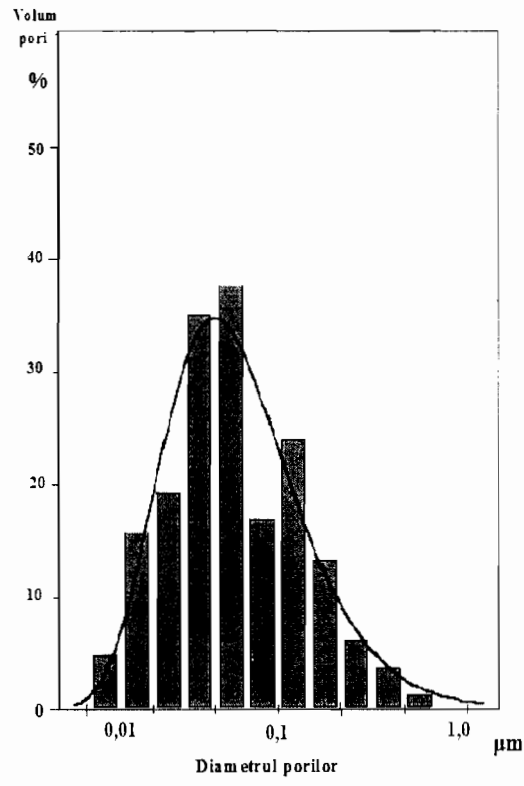


Figura 5