



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00905**

(22) Data de depozit: **07/11/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2022** BOPI nr. **9/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2019 BOPI nr. **5/2019**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE
ELECTRICĂ ICPE - CA, SPLAIUL UNIRII
NR.313, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **BANCIU CRISTINA ANTONELA,
STR. BALTAGULUI NR. 7E, ET. 1, AP. 3,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BĂRA ADELA, BD. TIMIȘOARA NR. 17A,
BL. 106A, SC. A, ET. 6, AP. 23, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **CHIȚANU ELENA, STR. TRIVALE NR.27,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MARINESCU VIRGIL EMANUEL,
CALEA CĂLĂRAȘI NR.94, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**ZHAO WANG Ş. A., "MICROFILTRATION
PERFORMANCE OF ELECTROSPUN
NANOFIBER MEMBRANES WITH VARIED
FIBER DIAMETERS AND DIFFERENT
MEMBRANE POROSITIES AND
THICKNESSES; US 9220998 B2**

(54) **MEMBRANĂ ELECTROFILATĂ MULTISTRAT ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE A ACESTEIA**

Examinator: ing. ANCA MARINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

1 Invenția se referă la o membrană electrofilată multistrat, destinată proceselor de
filtrare a apei, și la procedeul de obținere a acesteia.

3 Se cunoaște faptul că, electrofilarea este un proces de obținere a membranelor
nețesute constituite din fibre cu diametre de dimensiuni nanometrice și submicronice. Aceste
5 membrane au porozitate ridicată cu pori interconectați, au suprafața specifică mare și pori
de mici dimensiuni [Homaeigohara S. Sh., Buhra, K., Ebert K., *Polyethersulfone*
7 *electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration*, *Journal of*
Membrane Science, 2010, vol. 365, pp. 68-77], aceste caracteristici făcându-le adecvate
9 pentru utilizarea în procesele de filtrare [Wertz J., Schneiders, I., *Filtration media:*
Advantages of nanofibre coating technology, *Filtration & Separation*, 2009, vol. 46, no.
11 4, pp. 18-20].

13 Sunt cunoscuți o serie de polimeri care se utilizează în procesul de electrofilare,
precum: poliacrilonitril, polistiren, polimetil metacrilat, policlorură de vinil, poliamidă, polietilen
15 tereftalat, alcool polivinilic, polieter imidă, polietilen glicol, acetat de celuloză, polietilenă,
polipropilenă etc. [Huang Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., *A review on*
17 *polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*,
Compos. Sci. Technol., 2003, vol. 63, pp. 2223-2253; Bara A., Marinescu V., Chitanu E.,
Banciu C., Clicinschi F., *Influence of process parameters on the morphology of*
19 *polyacrylonitrile electrospun fibers*, *Industria Textila*, 2015, vol. 66, nr. 4, pp. 232-239;
Banciu C., Bara A., Chitanu E., Lungulescu M., Ion I., Leonat L., *Filtering membranes*
21 *based on electrospun expanded polystyrene/(3-cyclodextrin fibers*, *Published in: 10th*
International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE), March
23 23-25, 2017, Bucharest, Romania, IEEE, pp. 223-226, DOI: 10.1109/ATEE.2017.7905084;
Chitanu E., Bara A., Patroi D., Marinescu V., Codescu M.M., Banciu C., *PAN/ZnO*
25 *composite electrospun fibers for UV shielding applications*, *Published in: 10th*
International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE), March
27 23-25, 2017, Bucharest, Romania, IEEE, pp. 227-230, DOI: 10.1109/ATEE.2017.7905098].

29 Granulele de polistiren au fost studiate ca posibil element filtrant în tratarea apelor.
În plus, o membrană superhidrofobă din nanofibre de polistiren a fost electrofilată, aceasta
având o eficiență ridicată de separare a emulsiilor ulei-apă [Lee M. W., An S., et al.,
31 *Electrospun Polystyrene Nanofiber Membrane with Superhydrophobicity and*
Superoleophilicity for Selective Separation of Water and Low Viscous Oil, *ACS Appl.*
33 *Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, no. 21, pp. 10597-10604].

35 Polistirenul expandat este utilizat de obicei pentru izolare și împachetare. Reciclarea
deșeurilor de polistiren expandat într-o membrană electrofilată cu aplicații în filtrare poate fi
utilă din punct de vedere economic [Shin C., Chase G.G., Reneker D.H., *Recycled*
37 *expanded polystyrene nanofibers applied in filter media*, *Colloids and Surfaces A:*
Physicochem. Eng. Aspects, 2005, vol. 262, pp. 211-215], dar și din punct de vedere al
39 protejării mediului înconjurător.

41 Membranele de ultrafiltrare convenționale sunt bazate pe structuri compozite
multistrat [Vaisniene A. D., Ktunskis J., Buika, G., *Electrospun PVA nanofiber for gas*
filtration applications, *Fiber&Textile in East. Euro.*, 2009, vol. 77, pp. 40-43; Yoon K.,
43 Kim K., Wang X., Fang D., Hsiao B. S., Chu B., *High flux ultrafiltration membranes*
based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating, *Polymer*, 2006,
45 vol. 47, pp. 2434-2441], incluzând o membrană poroasă asimetrică pentru funcția de filtrare
și un suport nețesut (diametrul fibrelor submicronic) pentru a oferi integritate structurală și
47 rezistență mecanică. A fost propus și un concept de fabricare a membranelor de ultrafiltrare

cu flux ridicat, care implică folosirea membranei de nanofibre electrofilată pentru a înlocui membrana poroasă asimetrică [Yoon K., Kim K., Wang X., Fang D., Hsiao B. S., Chu B., *High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating*, Polymer, 2006, vol. 47, pp. 2434-2441]. Sistemul constă dintr-o structură compozită cu trei niveluri: stratului superior neporos hidrofil dintr-o acoperire de chitosan, o membrană electrofilată de nanofibre PAN ca strat intermediar și o microfibră neșesută convențională de poliester ca substrat de suport.

Brevetul **US 9220998 B2** prezintă un mediu filtrant pentru filtrarea lichidelor utilizând o membrană nanofibroasă electrofilată multistrat obținută prin electrofilare cu aer. Polimerii utilizați în invenție sunt următorii: poliesteri aromatici, polifosfazene, poliuretani, acetat de celuloză, conținutul polimerului în soluția de electrofilat fiind între 5 și 22,5% masic.

Documentul **US 2010/0307119 A1** prezintă o metodă de obținere a unui filtru de nanofibre multistrat prin depunerea de nanofibre pe o față sau pe ambele fețe ale unui substrat, urmată de un al doilea pas de împachetare sub forma unei serpentine a mediului filtrant compozit. Nanofibrele sunt obținute prin electrofilare dintr-o soluție polimerică sau din topituri ale diverșilor polimeri precum: poliolefine, poliacetali, poliamide, poliesteri, eteri și esteri de celuloză, polialchilensulfide, poliarienoxizi, polisulfone, nailon, polistiren, poliacrilonitril, policarbonat și amestecuri ale acestora.

Cererea de brevet internațională **WO 2013158028 A1** prezintă un mediu de filtrare multistrat pentru detoxifierea contaminanților chimici și dezinfectia contaminanților biologici. Mediul filtrant include două straturi dezinfectante de nanofibre și unul de detoxifiere dispus între cele două straturi dezinfectante. Mediul de filtrare este încărcat cu un conținut ridicat de material detoxifiant care poate asigura o eficiență de detoxifiere de aproximativ 95%. Mediul filtrant poate include și substanțe medicinale pentru aplicații medicale și un senzor pentru indicarea timpului de viață al mediului filtrant.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei membrane electrofilate multistrat cu umectabilitate crescută și suprafață specifică mare.

Membrana electrofilată multistrat, pe bază de poliacrilonitril și polistiren destinată proceselor de filtrare a apei conform invenției, este alcătuită dintr-un substrat de tifon pe care este depus un strat de fibre electrofilate obținute din deșeuri de polistiren expandat și un strat superior din fibre electrofilate din poliacrilonitril, membrană care se prezintă ca un neșesut, produsul final având, în funcție de parametrii de procesare, aria suprafeței specifice BET de 20...50 m²/g, dimensiunea porilor de 3...9 μm, permeabilitatea la apă de 2100...2700 L/m²·h·bar, rezistența mecanică la rupere prin tracțiune de 1...5 MPa, modulul de elasticitate de 0,04...0,18 GPa, un unghi de contact cu apa al stratului superior de 15...35°, diametrul fibrelor din stratul de polistiren expandat electrofilat de 400...900 nm și diametrul fibrelor din stratul de poliacrilonitril electrofilat de 200...600 nm.

Procedeele de obținere a membranei electrofilate multistrat, conform invenției, constă în faptul că, pe un substrat textil de tifon cu rol de suport mecanic se depune, în prima etapă, un strat de fibre electrofilate care se obține prin dizolvarea polistirenului expandat în dimetilforamidă în proporție de 15...20% în greutate prin agitare magnetică timp de 30 minute, la o temperatură de 25°C și o turație de 420 rot/min până la dizolvare, soluția obținută se electrofilează imediat într-o instalație de electrofilare în următoarele condiții: temperatura în interiorul incintei de lucru de 35°C, tensiunea aplicată de 18 kV, debitul de livrare al soluției de 1,5...2 ml/h, distanța față de placa colectoare de 20 cm, timpul de depunere a fibrelor electrofilate de 240 min, apoi, în a doua etapă, peste primul strat se depune un alt strat de fibre electrofilate, care se obține prin dizolvarea poliacrilonitrilului în dimetilforamidă în proporție de 15...20% în greutate, prin agitare magnetică timp de 40 min, la o temperatură

RO 13323 B1

1 de 50...55°C și o turație de 420 rot/min, soluția obținută se electrofilează imediat într-o instalație de electrofilare în următoarele condiții: temperatura în interiorul incintei de lucru de
3 35°C, tensiunea aplicată de 18 kV, debitul de livrare al soluției de 1,5...2 ml/h, distanța față de placa colectoare de 20 cm, timpul de depunere a fibrelor electrofilate de 120 min, membrana astfel obținută se usucă la o temperatură de 25°C, sub ventilație, timp de 4...6 h.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- 7 - membrana electrofilată este flexibilă și poate fi obținută în diverse forme și dimensiuni;
- 9 - membrana electrofilată are porozitate deschisă și o suprafață specifică mare;
- 11 - stratul membranei alcătuit din fibre polistiren expandat este obținut prin reciclarea unui deșeu, acest lucru având un impact pozitiv din punct de vedere economic și al protecției mediului;
- 13 - stratul superior din fibre de poliacrilonitril asigură o creștere a umectabilității membranei;
- 15 - substratul textil din tifon utilizat este ieftin, ușor de procurat și asigură rezistența mecanică a membranei.

17 În continuare se prezintă un exemplu de procedeu de obținere a unei membrane electrofilate multistrat, conform invenției, alcătuită dintr-un substrat de tifon pe care este
19 depus un strat de fibre electrofilate obținute din deșeuri de polistiren expandat provenit din construcții și un strat superior din fibre electrofilate din poliacrilonitril, membrană care se prezintă ca un neșesut, exemplu care are legătură și cu fig. 1 și fig. 2 care reprezintă:

- 21 - fig. 1, imaginea SEM a stratului superior al membranei multistrat alcătuit din fibre de poliacrilonitril electrofilate;
- 23 - fig. 2 - imaginea SEM a membranei electrofilate multistrat.

25 Pentru obținerea membranei electrofilate multistrat, conform invenției, se utilizează următoarele materii prime: polistiren expandat rezultat ca deșeu din construcții fără a fi purificat înainte de utilizare, fibre de poliacrilonitril (densitate liniară nominală 1,32 dtex, 6000 de filamente) și dimetilformamidă (densitate 0,94 g/cm³, puritate > 99,8%).

29 Procedeu de obținere a unei membrane electrofilate multistrat cuprinde următoarele etape: prepararea soluțiilor polimerice din polistiren expandat și poliacrilonitril în dimetilformamidă, electrofilarea soluției polimerice din polistiren expandat, electrofilarea soluției polimerice din poliacrilonitril și uscarea membranei electrofilate obținute.

33 Polistirenul expandat este mărunțit, după care este dizolvat în dimetilformamidă în proporție de 15...20% în greutate prin agitare magnetică timp de 30 min la temperatura
35 camerei de ~ 25°C și o turație de 420 rot/min. Se obține o soluție vâscoasă transparentă. Imediat după omogenizarea soluției, aceasta este introdusă într-o seringă pentru a fi utilizată
37 în procesul de electrofilare.

39 Electrofilarea soluției obținute prin dizolvarea polistirenului expandat în dimetilformamidă se face într-o instalație de electrofilare în următoarele condiții: temperatura în interiorul incintei de lucru de ~ 35°C, tensiunea aplicată de 18 kV, debitul de livrare al soluției de 1,5...2 ml/h, distanța față de placa colectoare de 20 cm, timpul de depunere a fibrelor electrofilate de 240 min. Fibrele de polistiren se depun pe un substrat textil de tifon cu rol de suport mecanic pentru membrana obținută.

43 Fibrele de poliacrilonitril sunt mărunțite, după care sunt dizolvate în dimetilformamidă în proporție de 15...20% în greutate prin agitare magnetică timp de 40 min la temperatura
45 de 50...55°C și o turație de 420 rot/min. Se obține o soluție vâscoasă transparentă. Imediat după omogenizarea soluției, aceasta este introdusă într-o seringă pentru a fi utilizată în
47 procesul de electrofilare.

RO 133323 B1

| | |
|--|----|
| Electrofilarea soluției obținute prin dizolvarea fibrelor de poliacrilonitril în dimetilformamidă se face într-o instalație de electrofilare în următoarele condiții: temperatura în interiorul incintei de lucru de ~ 35°C, tensiunea aplicată de 18 kV, debitul de livrare al soluției de 1,5...2 ml/h, distanța față de placa colectoare de 20 cm, timpul de depunere a fibrelor electrofilate de 120 min. Fibrele de poliacrilonitril se depun peste stratul de fibre de polistiren depuse anterior. | 1 |
| Uscarea membranei electrofilate multistrat, conform invenției, se face în interiorul instalației de electrofilare la temperatura camerei de ~ 25°C, sub ventilație, timp de 4...6 h. | 3 |
| După uscare se obține o membrană electrofilată multistrat cu aria suprafeței specifice BET de 20...50 m ² /g, dimensiunea porilor de 3...9 μm, permeabilitatea la apă de 2100...2700 L/m ² ·h·bar, rezistența mecanică la rupere prin tracțiune de 1...5 MPa, modulul de elasticitate de 0,04...0,18 GPa, un unghi de contact cu apa al stratului superior de 15...35°, diametrul fibrelor din stratul de polistiren expandat electrofilat de 400...900 nm și diametrul fibrelor din stratul de poliacrilonitril electrofilat de 200...600 nm. | 5 |
| | 7 |
| | 9 |
| | 11 |
| | 13 |

RO 13323 B1

Revendicări

1

3

1. Membrană electrofilată multistrat, pe bază de poliacrilonitril și polistiren destinată proceselor de filtrare a apei, **caracterizată prin aceea că**, este alcătuită dintr-un substrat de tifon pe care este depus un strat de fibre electrofilate obținute din deșeuri de polistiren expandat și un strat superior din fibre electrofilate din poliacrilonitril, membrană care se prezintă ca un neșesut, produsul final având, în funcție de parametrii de procesare, aria suprafeței specifice BET de 20...50 m²/g, dimensiunea porilor de 3...9 μm, permeabilitatea la apă de 2100...2700 L/m²·h·bar, rezistența mecanică la rupere prin tracțiune de 1...5 MPa, modulul de elasticitate de 0,04...0,18 GPa, un unghi de contact cu apa al stratului superior de 15...35°, diametrul fibrelor din stratul de polistiren expandat electrofilat de 400...900 nm și diametrul fibrelor din stratul de poliacrilonitril electrofilat de 200...600 nm.

11

13

2. Procedeu de obținere a membranei electrofilate multistrat, definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, pe un substrat textil de tifon cu rol de suport mecanic se depune, în prima etapă, un strat de fibre electrofilate care se obține prin dizolvarea polistirenului expandat în dimetilforamidă în proporție de 15...20% în greutate prin agitare magnetică timp de 30 min, la o temperatură de 25°C și o turație de 420 rot/min până la dizolvare, soluția obținută se electrofilează imediat într-o instalație de electrofilare în următoarele condiții: temperatura în interiorul incintei de lucru de 35°C, tensiunea aplicată de 18 kV, debitul de livrare al soluției de 1,5...2 ml/h, distanța față de placa colectoare de 20 cm, timpul de depunere a fibrelor electrofilate de 240 min, apoi, în a doua etapă, peste primul strat se depune un alt strat de fibre electrofilate, care se obține prin dizolvarea poliacrilonitrilului în dimetilforamidă în proporție de 15...20% în greutate, prin agitare magnetică timp de 40 min, la o temperatură de 50...55°C și o turație de 420 rot/min, soluția obținută se electrofilează imediat într-o instalație de electrofilare în următoarele condiții: temperatura în interiorul incintei de lucru de 35°C, tensiunea aplicată de 18 kV, debitul de livrare al soluției de 1,5...2 ml/h, distanța față de placa colectoare de 20 cm, timpul de depunere a fibrelor electrofilate de 120 min, membrana astfel obținută se usucă la o temperatură de 25°C, sub ventilație, timp de 4...6 h.

15

17

19

21

23

25

27

29

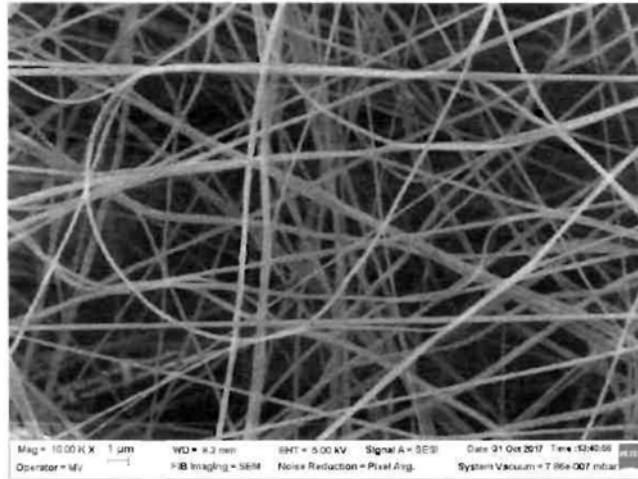


Fig. 1

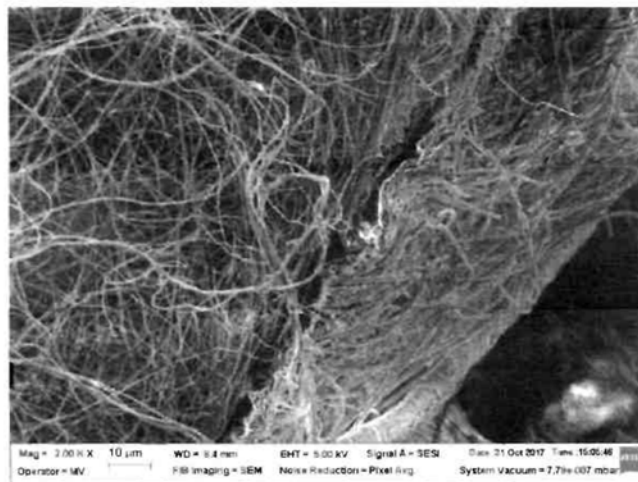


Fig. 2

