

ROMANIAOFICIUL DE STAT
PENTRU
INVENȚII ȘI MĂRCIBREVET DE INVENȚIE ⁽¹⁹⁾ RO ⁽¹¹⁾ 104656⁽¹²⁾ **DESCRIEREA INVENȚIEI**

(21) Cerere de brevet nr.: 140871

(22) Data înregistrării : 19.07.89

(61) Complementară la invenția
brevet nr. :

(45) Data publicării : 28.11.94

(51) Int. Cl.⁴: C 08 J 5/22;
C 08 L 81/06

(86) Cerere internațională(PCT)

nr.: data:

(87) Publicarea cererii internaționale

nr.: data:

(89)

(30) Prioritate :

(32) Data :

(33) Țara :

(31) Certificat nr.

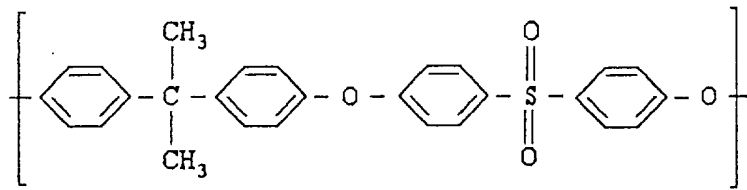
(71) Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice - Centrul de Chimie Fizică, București

(73) Titular: Intreprinderea "Electrobanat", Timișoara

(72) Inventator: ing.Nechifor Ana-Maria, chim.Popescu Georgeta,
ing.Nechifor Gheorghe, București, ing.Gașpar Traian,
ing.Lupuțiu Mircea Gheorghe, Timișoara, fiz.Luca Nicolae, București**(54) Procedeu de preparare a unei membrane microporoase****(57) Rezumat**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei membrane polimerice microporoase pe bază de polisulfonă, care poate fi utilizată în procese de micro-, ultra- și hiperfiltrare.

Procedeu conform invenției cuprinde prepararea la o temperatură de 20 ... 25°C a unei soluții de polisulfonă (PSf) cu formula generală:



de masă moleculară cuprinsă între 30000 și 45000, de preferință 35000 ... 40000, de concentrație 8 ... 18%, de preferință 10 ... 15%, în greutate în ciclohexanonă, care se amestecă cu o soluție de polisulfonă sulfonată, polifenilenoxid sulfonat, polifenilenoxid sulfonat, policarbonat sulfonat cu 1 ... 4 grupări sulfonice la 4 ... 10 unități monomerice în polimer cu același solvent, de concentrație 3 ... 10%, de preferință 4 ... 6% în greutate, astfel încât soluția de polimeri obținută să aibă o compoziție de 10 ... 15% în greutate PSf și 2 ... 5% polimer sulfonat, în ciclohexanonă,

după care urmează filtrarea, dezaerarea și formarea peliculei amintite, în continuare având loc coagularea într-o baie conținând alcooli cu 1 ... 4 atomi de carbon în moleculă și cetone, ca, acetona sau metiletiketona, în concentrație 5 ... 20% în greutate, de preferință 10 ... 15%, cu rol de agent de precipitare a soluției de polimeri și, respectiv, extracția ciclohexanonei din membrana în curs de formare, după care are loc spălarea, desprinderea membranei, uscarea și recuperarea prin rectificare a amestecului de ciclohexanonă, alcooli și cetone.

Grupa 12

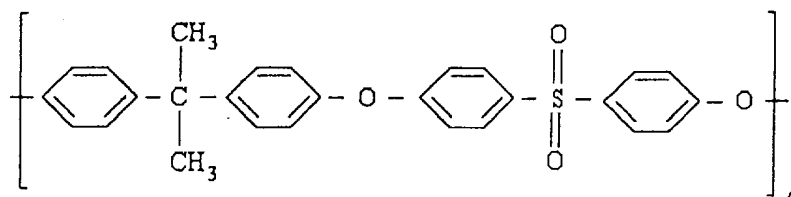
Preț lei

(19) RO (11) 104656

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei membrane polimerice microporoase pe bază de polisulfonă, care poate fi folosită în procese de microfiltrare, ultrafiltrare și hiperfiltrare.

Sunt cunoscute procedee de preparare a membranelor microporoase din polisulfonă, destinate operațiilor de separare ca microultra și hiperfiltrarea, care constau în aceea că este preparată la temperatura camerei o soluție de concentrație 8 ... 20% în greutate polimer în solvenți cu parametru de solubilitate (δ) cuprins între 9 și 13, ca: dimetilformamidă, N-metilpirolidonă, dimetilsulfoxid, clorofom, tricloretilenă, dioxan, nitrobenzen, conținând săruri de amoniu sau sulfoniu, coloranți și iod în concentrație în greutate 0,1 ... 10%, care este depusă sub forma unei pelicule pe o plasă de sticlă, care este introdusă într-o baie de coagulare conținând apă sau soluții apoase de compuși organici oxigenați cu alcooli cu 1 ... 14 atomi de carbon în moleculă, acizi cu 2 ... 5 atomi de carbon în moleculă, esteri și, de preferință, cetone, cu rolul de agent de purificare a membranei, după care membrana obținută se spală, se desprinde și se usucă, iar după câteva cicluri are loc recuperarea amestecului complex de solvenți agenți de coagulare și adaosurile din soluția polimerică, prin rectificare.

Dezavantajele acestor procedee constau



de masă moleculară cuprinsă între 30000 și 45000, de preferință 35000 ... 40000, de concentrație 8 ... 18% de preferință 10 ... 15%, în greutate, în ciclohexanonă, care se amestecă cu o soluție de polisul-

5 în aceea că soluțiile polimerice din care se obțin membranele au stabilitate redusă la factorii atmosferici, astfel soluțiile din dimetilformamidă, N-metilpirolidonă și dimetilsulfoxid sunt instabile la umiditate, cele din clorofom, tricloretilenă, dioxan, sunt afectate de pierderea solventului cauzată de tensiunea mare de vapori, iar cele din nitrobenzen impun luarea de măsuri de protecție împotriva poluării mediului ambiant. Mediul poros al membranei se obține prin adăugarea în soluția polimerică de substanțe tensioactive, coloranți sau iod, adaosuri care, în final, nu pot fi recuperate în totalitate datorită pierderilor în baia de coagulare și, respectiv, rămânând sub formă de impurități în compoziția membranei, iar pe de altă parte, se obțin membrane hidrofobe ceea ce reduce domeniul de aplicare a acestora.

20 Scopul invenției constă în obținerea unei membrane microporoase din polisulfonă (PS) hidrolilă, în condițiile utilizării unei soluții stabile la umiditate, într-un solvent cu tensiune mică de vapori, reducând poluarea mediului.

25 Problema pe care o rezolvă invenția constă în folosirea unor adaosuri de polimeri sulfonați optimi, în vederea realizării scopului propus.

30 Invenția de față înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că se prepară la o temperatură de 20 ... 25°C o soluție de polisulfonă cu formula generală:

35 fonă - sulfonată, polifenilenoxid sulfonat, policarbonat sulfonat având 1-4 grupări sulfonice la 4 ... 10 unități monomerice în polimer, în același solvent de concentrație 3 ... 10%, de preferință 4 ... 6% în greu-

tate, astfel încât soluția de polimeri obținută să aibe o compoziție de 10 ... 15% în greutate polisulfonă și 2 ... 5% polimer sulfonat în ciclohexanonă, după care se filtrează, se dezaerează și se formează pelicula, apoi se coagulează într-o baie conținând alcooli cu 1 ... 4 atomi de carbon în moleculă și cetone alese dintre acetona sau metiletilcetona, în concentrații de 5 ... 20% în greutate, de preferință 10 ... 15%, în greutate, având rol de agent de precipitare a soluției de polimeri, apoi se extrage ciclohexanona din membrana în curs de formare, după care are loc spălarea, desprinderea membranei, uscarea și recuperarea prin rectificare a amestecului de ciclohexanonă, alcooli și cetone.

Se dau în continuare 4 exemple de realizare a noului procedeu de preparare a membranelor conform invenției, în legătură cu fig. 1 ... 4, care reprezintă:

- fig. 1, secțiune transversală printr-o membrană polimerică, realizată la microscopul electronic cu baleiaj cu o mărire \times_{500} , confecționată din PSf cu adaos de PSf-s în ciclohexanonă, coagulată cu metanol conținând 10% în greutate acetona;

- fig. 2, secțiune transversală printr-o membrană polimerică, realizată la microscopul electronic cu baleiaj cu o mărire \times_{500} , confecționată din PSf cu ados de PFO-s, în ciclohexanonă, coagulată cu etanol conținând 15% în greutate acetona;

- fig. 3, secțiune transversală printr-o membrană polimerică, realizată la microscopul electronic cu baleiaj cu o mărire \times_{500} , confecționată din PSf cu adaos de PC-s în ciclohexanonă, coagulată cu izopropanol conținând 10% în greutate acetona;

- fig. 4, secțiune transversală printr-o membrană polimerică, realizată la micro-

scopul electronic cu baleiaj cu o mărire de \times_{1000} , confecționată din PSf cu adaos de PSf-s în ciclohexanonă coagulată cu butanol conținând 10% în greutate metiletilcetona.

Exemplul 1. Într-un vas tip autoclavă de sticlă, de 250 cm³, prevăzut cu agitator, se introduce 70 g ciclohexanonă și 30 g PSf de $M=38000$ în porțiuni mici, sub continuă agitare, la temperatura camerei, până la dizolvare completă. Se adaugă apoi în fir subțire 100 g soluție de polisulfonă sulfonată PSf-s de concentrație 6% în greutate ciclohexanonă, se continuă agitarea până la omogenizarea completă, se filtrează printr-o sită metalică cu dimensiunea ochiurilor 50 x 50 μm pentru îndepărtarea impurităților, apoi printr-o țesătură din polipropilenă, după care se lasă în repaus timp de 10 h pentru dezaerare. Din soluția obținută se formează o peliculă pe un tambur rotitor, prevăzut cu un dispozitiv de reglare a grosimii, de 300 μm , care, prin rotirea tamburului, este imersată într-o baie care conține metanol și 10% în greutate acetona, timp de 5 min. Membrana obținută se spală cu o soluție de 30% în greutate etanol în apă și apoi cu apă, după care se desprinde de pe tambur și se usucă. După uscarea, membrana se vizualizează la microscopul electronic cu baleiaj pentru stabilirea microstructurii, conform fig.1; la o mărire de \times_{500} , se evidențiază o structură asimetrică cu grosimea stratului activ de 10 μm și grosimea stratului poros de 90 μm . Supușă testelor hidrodinamice la 1 bar, respectiv 10 bari, în apă și alcooli, membrana a condus la rezultatele înscrise în tabelul 1. Examinarea datelor arată că fluxul cel mai mare se obține pentru apă, subliniind caracterul hidrofîl al membranei obținute, iar pentru alcooli fluxurile scad pe măsura creșterii catenei hidrocarbonate.

Tabelul 1

Fluid filtrat	apă	metanol	etanol	n-propanol	n-butanol
Presiune (bari)	1	1	1	10	10
Permeabilitate $m^3/m^2 \cdot zi \cdot bar$	14,25	10,50	4,65	1,40	0,50

Exemplul 2. Se procedează ca în exemplul 1, cantitatea de PSf luată în lucru fiind de 20 g la 80 g ciclohexanonă, iar polimerul sulfonat este polifenilenoxid sulfonat PFO-s 100 g soluție de concentrație 4% în greutate ciclohexanonă. Prelucrarea soluției în continuare se realizează ca în exemplul 1, coagularea efec-

tuându-se în etanol conținând 15% în greutate acetonă, timp de 10 min. După obținerea membranei uscate, se vizualizează la microscopul electronic cu baleiaj. Din fig.2 rezultă structura asimetrică a membranei în secțiune transversală de o mai mare compactitate, fapt reliefat de datele hidrodinamice înscrise în tabelul 2.

Tabelul 2

Fluid filtrat	apă	metanol	etanol	n-propanol	n-butanol
Presiune (bari)	1	1	1/10	10	10
Permeabilitate $m^3/m^2 \cdot zi \cdot bar$	10,10	0,20	0,15/0,45	0,40	0,35

Exemplul 3. Se procedează ca în exemplul 1, cantitatea de PSf luată în lucru fiind 30 g la 70 g ciclohexanonă, la care se adaugă policarbonat sulfat PC-s 100 g soluție 6% în ciclohexanonă. În continuare, soluția se prelucrează conform fazelor prezentate în exemplul 1, coagularea efectuându-se în izopropanol care conține 10% în greutate acetonă, timpul de coagulare fiind de 20 min. După

uscarea, membrana se vizualizează la microscopul electronic cu baleiaj, evidențiindu-se structura asimetrică, conform fig. 3. Datele hidrodinamice înscrise în tabelul 3 confirmă o compactitate superioară celei din exemplul 2. Testele pentru alcooli cu mai mult de 2 atomi de carbon în moleculă nu sunt efectuate datorită creșterii gradului de compactitate în condițiile menținerii hidrofilității.

Tabelul 3

Fluid filtrat	apă	metanol	etanol	n-propanol	n-butanol
Presiune (bari)	1	1	1/10	10	10
Permeabilitate $m^3/m^2 \cdot zi \cdot bar$	5,20	0,19	-/0,05	-	-

Exemplul 4. Se procedează ca în exemplul 1, cantitatea de PSf fiind de 25 g la 75 g ciclohexanonă, iar polymerul sulfonat este PSf-s 100 g soluție 5% în greutate, de asemenea, în ciclohexanonă. În continuare, se prelucrează soluția conform succesiunii de faze prezentate în exemplul 1, coagularea efectuându-se în butanol conținând 10% metiletilcetonă, timp de 30 min. După uscarea membranei, aceasta se vizualizează la microscopul electronic cu baleiaj, remarcându-se, conform fig. 4, structură asimetrică apropiată de cea din fig.3, dar deosebită de cele din fig.1 și 2 în ceea ce privește forma geometrică a porilor din stratul macroporos. Testele hidrodinamice efectuate la presiuni de până la 10 bari nu au condus la fluxuri pentru alcooli, fluxul apei fiind nesemnificativ, dar evidențiază caracterul hidrofîl al membranei.

5

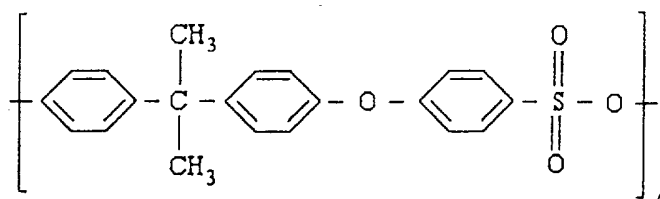
10

Tabelul 4

Fluid filtrat	apă	metanol	etanol	n-propanol	n-butanol
Presiune (bari)	10	10	10	10	10
Permeabilitate $m^3/m^2 \cdot zi \cdot bar$	0,045	-	-	-	-

Prepararea membranei are loc într-un vas închis, la temperatura de 20 ... 25°C,

prin dizolvarea sub agitare a polisulfonei sulfonate (PSI) cu structura:



de masă moleculară 30000 ... 45000, de preferință 35000 ... 40000, în ciclohexanonă, prin adăugarea treptată a polymerului până la atingerea concentrației de 8 ... 18%, de preferință 10 ... 15%, în greutate, după care se adaugă în porțiuni mici o soluție de PSf-s (policarbonatsulfonat) - PSO-s (polifenilenoxidsulfonat) PC-s în același solvent de concentrație 3 ... 10%, de preferință 4 ... 6%, în greutate, astfel încât soluția polimerică obținută să aibă o concentrație de 10 ... 15% PSf și 2 ... 5% polymer sulfonat în ciclohexanonă. Polimerii sulfonați conțin 1 ... 4 grupări sulfonice la 4 ... 10 unități monomerice în polymer. În continuare soluția se filtrează pentru îndepărtarea impurităților,

15

20

25

30

mai întâi printr-o sită metalică cu dimensiunea ochiurilor 50 x 50 μm, apoi printr-o țesătură de polipropilenă, după care se dezaerează prin ședere la temperatura camerei timp de cel puțin 10 h. Din soluția astfel obținută se formează o peliculă de grosime 100 ... 300 μm pe o bandă fără sfârșit deplasabilă, prevăzută cu un dispozitiv de reglare a grosimii dorite, în sine cunoscut, după care are loc imersarea într-o baie de coagulare conținând alcool cu 1 ... 4 atomi de carbon în moleculă și 5 ... 20% în greutate, de preferință 10 ... 15% în greutate, cetonă, ca, acetona sau metiletilcetonă. După realizarea coagulării, care poate dura 5 ... 30 min, membrana obținută, care are un caracter hidrofîl, se spală cu

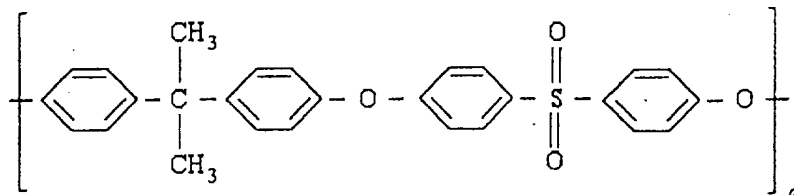
o soluție apoasă de etanol 30% în greutate și apoi cu apă, după care urmează desprinderea membranei și uscarea. După câteva cicluri de coagulare, amestecul rezultat în baie, care conține alcool cu 1 ... 4 atomi de carbon în moleculă, cetone sau acetone, sau metiletiletone și ciclohexanonă, se supune rectificării pentru recuperarea componentelor. Alcoolii din baia de coagulare au rolul de agenți de precipitare a soluției polimerice, iar cetonile contribuie la extracția ciclohexanonei din membrana în curs de formare.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite obținerea de membrane microporoase cu caracter hidrofob, ceea ce conduce la lărgirea domeniului de aplicare;

- procedeul de formare a membranelor poate decurge în condițiile mediului ambiant, fără a fi afectată calitatea finală a acestora;

- permite obținerea unor membrane fără impurități, datorită extragerii com-



de masă moleculară cuprinsă între 30000 și 45000, de preferință 35000 ... 40000, de concentrație 8 ... 18%, de preferință 10 ... 15%, în greutate, în ciclohexanonă, care se amestecă cu o soluție de polisulfonă sulfonată, polifenilenoxid sulfonat, policarbonat sulfonat, având 1-4 grupări sulfonice la 4 ... 10 unități monomerice în polimer, în același solvent de concentrație 3 ... 10%, de preferință 4 ... 6%, în greutate, astfel încât soluția de polimeri obținută să aibă o compoziție de 10 ... 15% în greutate polisulfonă și 2 ... 5% polimer sulfonat în ciclohexanonă, după

plete a solventului, folosind cetonile ca ados în baia de coagulare;

- permite recuperarea integrală a ciclohexanonei, alcoolilor și cetonelor, în condițiile unui control riguros al concentrațiilor;

- ușor de aplicat.

Revendicare

Procedeu de preparare a unei membrane polimerice microporoase, folosită pe bază de polisulfonă, utilizată în procese de micro-, ultra- și hiperfiltrare și care cuprinde filtrarea soluției polimerice, dezaerarea, formarea peliculei, spălarea acesteia, desprinderea de pe suport, uscarea și recuperarea solvenților, agentului de coagulare și adaosurile din soluția polimerică, caracterizat prin aceea că, în scopul lărgirii domeniului de aplicare, în condițiile reducerii poluării mediului, se prepară la o temperatură de 20 ... 25°C o soluție de polisulfonă cu formula generală:

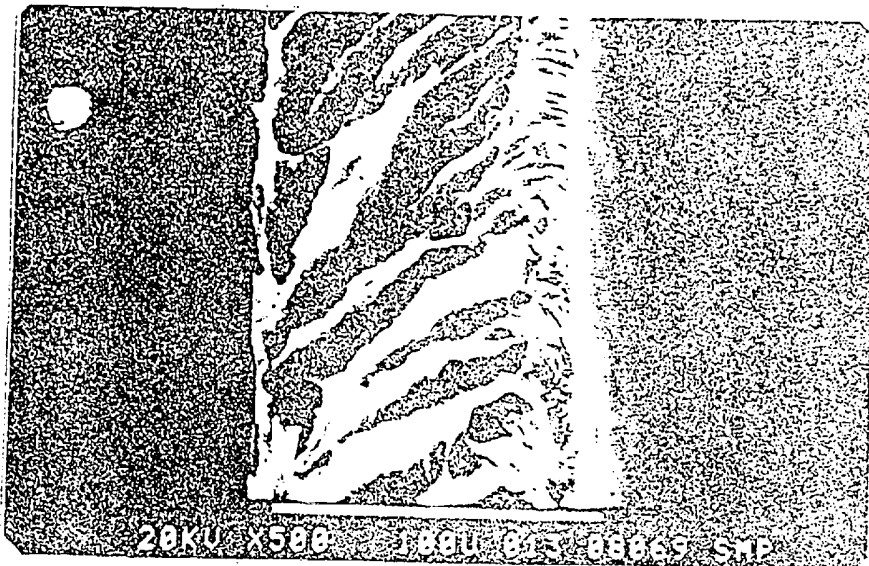
care se filtrează, se dezaerează și se formează o peliculă, apoi se coagulează într-o baie conținând alcoolii cu 1 ... 4 atomi de carbon în moleculă și acetone, alesc dintre acetona sau metiletiletone, în concentrație de 5 ... 20% în greutate, de preferință 10 ... 15% în greutate, având rol de agent de precipitare a soluției de polimeri, apoi se extrage ciclohexanona din membrana în curs de formare, după care are loc spălarea, desprinderea membranei, uscarea și recuperarea prin rectificare a amestecului de ciclohexanonă, alcoolii și cetone.

Președintele comisiei de invenții: ing.Panin Elena

Examinator: chim.Novac Maria.

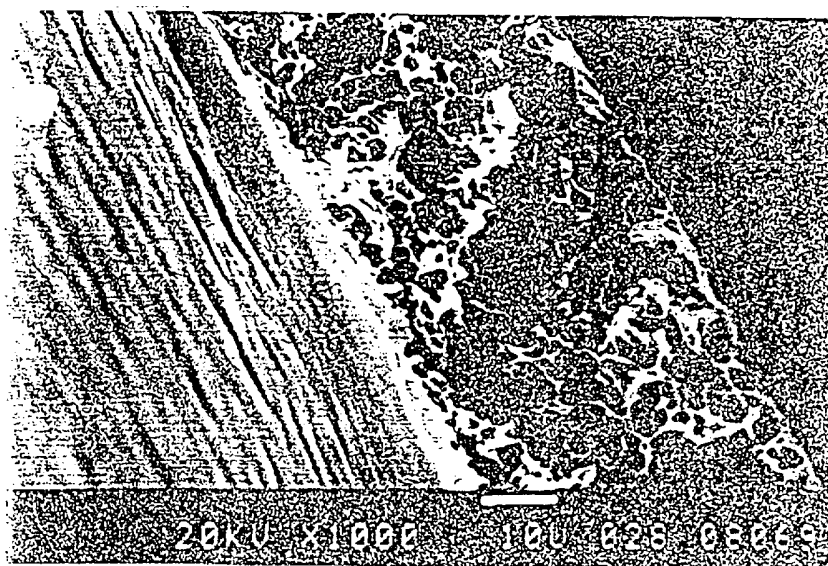
104656

(51) Int. Cl⁴: C 08 J 5/22;
C 08 L 81/06



104656

(51) Int. Cl.⁴: C 08 J 5/22;
C 08 L 81/06



Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
Tehnoredactare computerizată și multiplicare: "Societatea Autonomă de Informatică SAI" S.R.L.