



Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID : 15635

To cite this version : Polymem (FRANCE), Arkema France (FRANCE), Centre National de la Recherche Scientifique - CNRS (FRANCE), Université Paul Sabatier-Toulouse III - UPS (FRANCE)
Copolymère à blocs amphiphile et son utilisation pour la fabrication de membranes polymères et de filtration. (2014) WO2014139977

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 003 257

②1 N° d'enregistrement national : **13 52218**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 F 220/00** (2013.01), **C 08 F 220/18**, **B 01 D 71/34**, **C 02 F 1/44**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.03.13.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.09.14 Bulletin 14/38.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : POLYMEM Société anonyme — FR, ARKEMA FRANCE Société anonyme — FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public — FR et UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III Etablissement public à caractère scientifique et culturel — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LORAIN OLIVIER, ESPENAN JEAN-MICHEL, REMIGY JEAN-CHRISTOPHE, LAHITTE JEAN-FRANCOIS, ROUCH JEAN-CHRISTOPHE, SAVART THIBAUT, GERARD PIERRE et MAGNET STEPHANIE.

⑦3 Titulaire(s) : POLYMEM Société anonyme, ARKEMA FRANCE Société anonyme, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public, UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III Etablissement public à caractère scientifique et culturel.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET SCHMIT CHRETIEN.

⑤4 COPOLYMERE A BLOCS AMPHIPHILE ET SON UTILISATION POUR LA FABRICATION DE MEMBRANES POLYMERES DE FILTRATION.

⑤7 L'invention concerne un copolymère à blocs amphiphile comportant au moins un premier bloc hydrophile susceptible d'être obtenu à partir de monomères d'acrylate de n-butyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle, et un deuxième bloc hydrophobe susceptible d'être obtenu à partir d'un monomère de méthacrylate de méthyle. Ce copolymère s'avère particulièrement avantageux pour une utilisation en tant qu'additif pour la fabrication d'une membrane polymère de filtration, notamment à base de PVDF, en particulier par un procédé d'inversion de phase.

FR 3 003 257 - A1



La présente invention concerne un copolymère à blocs amphiphile particulièrement adapté à la fabrication de membranes polymères de filtration, notamment de microfiltration ou d'ultrafiltration, destinées au traitement d'effluents, ainsi qu'une telle membrane incluant ce copolymère.

5 Les membranes de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF) sont fréquemment utilisées pour réaliser la purification d'effluents, en particulier de l'eau pour la production d'eau potable ou le traitement des eaux usées avant leur rejet dans l'environnement.

Les membranes polymères de MF ou d'UF sont généralement
10 fabriquées par une technique dite d'inversion de phase, consistant à former une solution de polymère et d'additif(s), couramment nommée collodion, à mettre cette solution en forme et enfin à provoquer sa coagulation par mise en contact avec une solution de coagulation contenant un non-solvant du polymère. Suite aux échanges de matière se déroulant entre le collodion et le
15 non-solvant, il se produit une séparation de phase liquide/liquide, conduisant à la formation d'une première phase riche en polymère, qui forme la membrane, et une seconde phase pauvre en polymère, qui forme les pores de la membrane.

Le choix des additifs détermine les propriétés de structure et les
20 performances de la membrane. Ils sont notamment utilisés comme porogènes et/ou hydrophilisant/hydrophobisant et/ou conducteurs électriques et/ou renforts mécaniques et/ou agents structurateurs. Dans le cas de polymères semi-cristallins tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF), fréquemment mis en œuvre pour la fabrication de membranes de filtration, les additifs peuvent
25 notamment influencer la formation des cristallites qui confèrent des propriétés de résistance mécanique et/ou chimique au matériau constituant la membrane.

Les performances recherchées pour une membrane de filtration sont de trois types : performance de filtration, en particulier du point de vue de la perméabilité et de la sélectivité ; propriétés structurales, conférant notamment
30 à la membrane des propriétés plus ou moins élevées de résistance mécanique

et de résistance chimique, en fonction de l'état de surface de la membrane ; et résistance en fonctionnement, c'est-à-dire résistance au vieillissement. Cette résistance est définie comme la capacité d'une membrane à conserver ses propriétés de filtration, de surface et de résistance mécanique intactes pendant
5 la filtration d'effluents à traiter, mais également au contact de solutions chimiques de rinçage, telles que des solutions chlorées, systématiquement mises en œuvre pour le nettoyage des membranes entre deux cycles de filtration. Le choix des additifs permet de moduler l'un ou plusieurs de ces types de propriétés de la membrane.

10 Il a été proposé par l'art antérieur d'utiliser, en tant qu'additifs pour la fabrication de membranes, des copolymères, permettant de combiner à eux seuls les avantages de plusieurs additifs, et plus particulièrement, comme décrit par exemple dans le document de brevet WO-A- 2010/051150, des
15 copolymères à blocs amphiphiles. Du fait de leur structure particulière, les copolymères à blocs amphiphiles adoptent des conformations spécifiques en solution, et subissent notamment une micellisation en solution. Lors de la mise en œuvre d'un procédé d'inversion de phase pour la fabrication d'une membrane polymère, du fait de la présence d'eau dans le bain de coagulation, les chaînes hydrophiles de ces copolymères sont attirées vers la surface de la
20 membrane, où elles se ségrègent, conférant alors des propriétés de surface anti-colmatantes particulières aux membranes.

L'augmentation de la durée de vie des membranes polymères de filtration constitue actuellement un enjeu important. Les membranes sont commercialisées avec des préconisations concernant leur usage, notamment
25 quant à la concentration instantanée maximale en hypochlorite de sodium (NaOCl) libre, et les zones de pH en filtration et en lavage, recommandées de sorte à augmenter leur durée de vie. Ces limites d'utilisation des membranes sont dues non seulement à la résistance de leur matériau de base, mais également à celle des additifs employés. Ainsi, il est par exemple connu que la
30 polyvinylpyrrolidone (PVP), additif largement utilisé pour la fabrication des membranes polymères de filtration, notamment pour leur apporter de

l'hydrophilie de surface (Fontananova et al., 2006), est dégradée par des solutions chlorées, largement utilisées pour le lavage des membranes (Wienk et al., 1995 ; Qin et al., 2002 ; Rouaix et al., 2006). Les membranes comportant de la PVP perdent alors leurs propriétés surfaciques au cours du temps du fait
5 de la dégradation de la PVP, et leur durée de vie en est limitée. Plus particulièrement, le contact des membranes contenant de la PVP avec une solution de NaOCl induit une augmentation de leur perméabilité et une diminution de leur sélectivité, résultant d'une augmentation de la taille des pores, ainsi qu'une diminution de leur résistance mécanique (Arkhangelsky et
10 al., 2007).

Il a également été montré que des additifs de type copolymères pouvaient être détruits par des solutions chimiques acides (Hester et al., 1999). L'état de surface des membranes peut être régénéré, en effectuant une opération de recuit de la membrane, à 90 °C pendant 12 heures. Une telle
15 opération de recuit n'est cependant pas compatible avec une utilisation industrielle des membranes, elle peut être coûteuse, et n'est en outre pas totalement performante. En effet, il a été notamment observé que la résistance à l'absorption de protéines (albumine sérique bovine (BSA)) de membranes après un seul traitement acide de 30 min. est très nettement inférieure à celle
20 de membranes neuves. La régénération de surface par recuit de la membrane ne permet de recouvrer qu'en partie seulement l'effet protecteur du copolymère vis-à-vis de l'absorption de BSA.

Il a été proposé par l'art antérieur différents procédés pour augmenter la résistance des membranes polymères aux solutions chimiques, par des
25 techniques de modification après fabrication telles que le recouvrement, un traitement chimique ou physique, ou par greffage. Aucune de ces solutions ne s'avère cependant satisfaisante. Il subsiste ainsi un besoin pour améliorer de manière significative la durée de vie des membranes polymères de microfiltration et d'ultrafiltration.

30 Les présents inventeurs ont maintenant découvert, de manière inattendue, que des copolymères à blocs amphiphiles de composition

particulière permettaient d'atteindre cet objectif, et permettaient plus particulièrement, mis en œuvre en tant qu'additifs pour la fabrication de membranes polymères de filtration, de fabriquer de telles membranes ayant des propriétés de surface améliorées, notamment en termes d'hydrophilie, rugosité, etc., des propriétés de transfert de matière, telles que perméabilité, sélectivité, etc., similaires à celles des membranes obtenues à partir des additifs classiques de l'art antérieur, y compris à partir des autres copolymères, tout en présentant une durée de vie significativement allongée. En particulier, la résistance chimique globale de ces membranes est très nettement supérieure à ce qui est observé dans le cadre de l'utilisation d'additifs classiques comme la PVP, et la durabilité des modifications de surface induites par l'additif est largement augmentée. Ces résultats avantageux sont en outre observés quelle que soit la géométrie des membranes, que celles-ci soient planes, spiralées, tubulaires, fibres creuses, etc.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention concerne un copolymère à blocs amphiphile comportant au moins un premier bloc hydrophile susceptible d'être obtenu à partir de monomères d'acrylate de n-butyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle, et un deuxième bloc hydrophobe susceptible d'être obtenu à partir d'un monomère de méthacrylate de méthyle.

Par monomère, on entend dans la présente description, de manière classique en elle-même, tout monomère polymérisable ou copolymérisable par voie radicalaire. Le terme monomère recouvre bien entendu les mélanges de plusieurs monomères.

Par « amphiphile » utilisé ici, on signifie qu'au moins un bloc du copolymère est hydrophile, et au moins un bloc est hydrophobe.

Par « bloc hydrophile », on entend ici que le bloc du copolymère est soluble dans l'eau, dispersible dans l'eau, ou généralement a la capacité d'absorber et/ou de relarguer de l'eau. Le bloc hydrophile peut être un copolymère statistique contenant au moins lesdits monomères hydrophiles d'acrylate de n-butyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle, et le cas échéant d'autres monomères hydrophiles, ou un copolymère statistique contenant au

moins lesdits monomères hydrophiles, et le cas échéant un ou plusieurs autres monomères hydrophiles, avec un ou plusieurs monomères hydrophobes.

Par « bloc hydrophobe », on entend ici que le bloc du copolymère est non soluble ou non dispersible dans l'eau. Le bloc hydrophobe peut être un
5 homopolymère hydrophobe, un copolymère statistique contenant au moins ledit monomère de méthacrylate de méthyle et un ou plusieurs autres monomères hydrophobes, ou un copolymère statistique contenant au moins ledit monomère de méthacrylate de méthyle, et le cas échéant un ou plusieurs monomères hydrophobes, avec un ou plusieurs monomères hydrophiles.

10 Dans le domaine d'application particulier du copolymère à blocs amphiphile selon l'invention pour la fabrication de membranes polymères, le bloc hydrophobe est avantageusement choisi pour être compatible avec le(s) polymère(s) formant la membrane de filtration. L'homopolymère de méthacrylate de méthyle est notamment compatible avec le PVDF entrant dans
15 la constitution de nombre de membranes.

Comme exposé précédemment, lorsqu'il est mis en œuvre en tant qu'additif pour la fabrication de membranes polymères, notamment de microfiltration ou d'ultrafiltration, le copolymère à blocs amphiphile répondant à la définition ci-dessus permet tout à fait avantageusement de modifier
20 durablement les propriétés de surface de la membrane, et d'allonger de manière significative sa durée de vie, tout en gardant intactes ses autres propriétés, telles que la performance en filtration et la structure générale, par rapport aux additifs proposés par l'art antérieur. En particulier, ce copolymère à blocs amphiphile permet :

25 - la production de membranes aussi performantes, en termes de perméabilité et sélectivité, de structure et de propriétés mécaniques, que celles ne contenant pas de copolymère ;

- d'induire des modifications de propriétés de surface des membranes, telles que la disparition de la structure nodulaire ou sphérulitique
30 classique observée pour les polymères semi-cristallins tels que le PVDF, au

profit d'une structure filaire, ou encore un enrichissement en fonction hydrophile de la surface des membranes et des pores, qui induit une diminution de l'angle de contact de l'eau sur la membrane en immersion dans l'eau ;

- d'allonger de manière significative la durée de vie des membranes.

5 En particulier, il a été observé par les présents inventeurs que toutes les propriétés de surface des membranes sont conservées après contact avec une dose très élevée de NaOCl libre, c'est-à-dire supérieure à 750 000 ppm.h à pH 8 ; il ne se produit aucune variation de perméabilité ni de propriétés de résistance mécanique en traction après contact avec une dose de
10 1 350 000 ppm.h à pH 8 de NaOCl libre en contact simple ; il n'est détecté, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), aucune variation de la quantité de copolymère présent à la surface des membranes après contact simple avec une dose de 750 000 ppm.h à pH 8 de NaOCl libre, ni aucune modification de la perméabilité, de la résistance mécanique et de la quantité de
15 copolymère présent à la surface des membranes, après une filtration en continu d'une solution contenant 1 000 ppm de chlore et à pH 8 pendant 24 h. Ainsi, les doses maximales de chlore utilisables pour le nettoyage des membranes, sans altérer les performances de ces dernières, sont multipliées par 7 au minimum par rapport aux membranes de l'art antérieur.

20 De manière tout à fait inattendue, il a en outre été découvert par les présents inventeurs que la mise en œuvre du copolymère à blocs amphiphile selon l'invention en tant qu'additif pour la fabrication d'une membrane polymère par un procédé d'inversion de phase permettait d'accélérer de manière significative la vitesse de coagulation du collodion, contenant la matrice
25 polymère et les additifs, dans le non-solvant, par rapport aux additifs proposés par l'art antérieur. Cette accélération de la vitesse de coagulation ne s'effectue en outre pas au détriment des performances de la membrane. Le copolymère à blocs amphiphile selon l'invention permet ainsi avantageusement d'augmenter la vitesse de production des membranes, notamment les vitesses de filage
30 pour la fabrication de fibres creuses, en particulier pour les polymères coagulant lentement tels que le PVDF. Une telle accélération de la vitesse de

coagulation confère également aux membranes une structure plus régulière, les défauts tels que les macrovoids étant limités en nombre et en taille, ce qui améliore les propriétés de résistance de la membrane par rapport aux membranes conventionnelles ne mettant pas en œuvre le copolymère à blocs amphiphile selon l'invention.

Le copolymère à blocs amphiphile selon l'invention peut contenir des monomères neutralisables et dans certain cas, ces monomères peuvent être pré-neutralisés. Par « neutralisé » utilisé ici, on signifie que le bloc hydrophile du copolymère amphiphile est complètement ou partiellement sous forme de sel. La neutralisation peut intervenir à n'importe quel moment de la polymérisation, ou durant un procédé de post polymérisation, tel que comprenant des étapes de formulation, mélangeage, ou fabrication de film, pièces, articles ou membranes.

L'architecture du copolymère à blocs amphiphile selon l'invention est de préférence de type diblocs, c'est-à-dire comportant un bloc hydrophile et un bloc hydrophobe. La proportion en poids du bloc hydrophile dans le copolymère est alors préférentiellement comprise entre 10 et 70 %, de préférence entre 20 et 60 %, et la proportion en poids du bloc hydrophobe comprise entre 90 et 30 %, de préférence entre 80 et 40 %.

Le copolymère peut autrement être de type triblocs (bloc hydrophobe – bloc hydrophile – bloc hydrophobe, dans lequel les blocs hydrophobes sont identiques ou différents ; ou bloc hydrophile – bloc hydrophobe – bloc hydrophile, dans lequel les blocs hydrophiles sont identiques ou différents), ou consister en une combinaison unique de ces structures de type blocs, telle que mais non limitée aux copolymères à blocs linéaires, en étoiles ou greffés.

Des copolymères à blocs amphiphiles préférés de l'invention sont du type dans lequel au moins :

- le premier bloc hydrophile est composé essentiellement d'un copolymère statistique contenant essentiellement des monomères d'acrylate de n-butyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle ; de préférence, la proportion en

poids de monomères d'acrylate de n-butyle dans le premier bloc hydrophile est comprise entre 99 et 50 %, préférentiellement entre 95 et 70 %, et la proportion en poids de monomères de méthacrylate d'hydroxyéthyle y est comprise entre 1 et 50 %, préférentiellement entre 5 et 30 % ; le premier bloc hydrophile
5 présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre M_n comprise entre 5 et 200 kg/mol, et une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 10 et 400 kg/mol ; son indice de polydispersité est préférentiellement compris entre 1,5 et 5 ;

- et/ou le deuxième bloc hydrophobe est composé d'au moins 50 %
10 de PMMA, le reste étant formé d'un mélange de monomères méthacrylates ou acrylates, de préférence des monomères d'acrylate de n-butyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle ; préférentiellement, le deuxième bloc hydrophobe est composé essentiellement de polyméthacrylate de méthyle.

Un copolymère à blocs amphiphile particulièrement préféré dans le
15 cadre de l'invention est un copolymère diblocs (polyacrylate de n-butyle – co – polyhydroxyéthylméthacrylate – b – bloc hydrophobe), où le bloc hydrophobe est composé d'au moins 50 % de polyméthacrylate de méthyle, le reste étant formé d'un mélange de monomères méthacrylates ou acrylates, de préférence de monomères d'acrylate de n-butyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle. De
20 préférence, la proportion en poids du polyméthacrylate de méthyle est alors sensiblement égale à 67 %, la proportion en poids de polyhydroxyéthylméthacrylate est sensiblement égale à 7 % et la proportion en poids de polyacrylate de n-butyle sensiblement égale à 26 %.

Préférentiellement, il s'agit d'un copolymère diblocs (polyacrylate de n-
25 butyle – co – polyhydroxyéthylméthacrylate – b – polyméthacrylate de méthyle).

D'autres copolymères à blocs amphiphiles selon l'invention sont des copolymères triblocs :

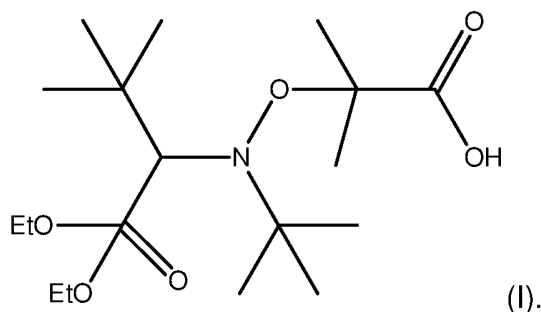
- (bloc hydrophobe – b - polyacrylate de n-butyle – co –
30 polyhydroxyéthylméthacrylate – b - polyméthacrylate de méthyle),

- ou (polyacrylate de n-butyle – co – polyhydroxyéthylméthacrylate – b - polyméthacrylate de méthyle – b – bloc hydrophile). Préférentiellement, ce bloc hydrophile contient essentiellement des monomères (méth)acryliques.

5 La microséparation de phase des blocs hydrophobes (notamment du bloc PMMA) et hydrophiles permet notamment de conférer à la membrane de filtration dans la constitution laquelle entre le copolymère selon l'invention, des propriétés de perméabilité tout à fait avantageuses. Cette microséparation de phase spécifique permet d'obtenir une structure stable (par la compatibilité du bloc PMMA avec par exemple une matrice de PVDF entrant dans la
10 constitution de la membrane) et une utilisation efficace du bloc hydrophile puisque ce bloc hydrophile va se ségréger de la matrice PVDF et se localiser sur les parois des pores de la membrane de filtration. Cela va générer une surface interne aux pores hydrophile qui va permettre d'augmenter le débit d'eau à filtrer et donc la perméabilité de la membrane.

15 Le copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention peut présenter une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 10 kg/mol et 400 kg/mol, préférentiellement entre 15 et 100 kg/mol, et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 7 et 50 kg/mol. Son indice de polydispersité est de préférence compris entre 1,5 et 5.

20 Selon une caractéristique particulièrement préférée de l'invention, le premier bloc hydrophile et/ou le deuxième bloc hydrophobe, de préférence les deux blocs, sont susceptibles d'être obtenus par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), de préférence par polymérisation SFRP (pour l'anglais « Stable Free Radical Polymerization »), par exemple en présence
25 d'au moins une alcoxyamine, de préférence une monoalcoxyamine de formule (I) :



De manière plus générale, la synthèse des blocs du copolymère à blocs amphiphile de l'invention peut être réalisée par tout type de polymérisation radicalaire contrôlée, à une température appropriée au type de PRC choisie (selon qu'il s'agit de la SFRP, ATRP ou RAFT) et aux monomères du copolymère choisis.

Plusieurs types de polymérisation radicalaire contrôlée existent selon la nature de l'agent de contrôle utilisé :

10 - le type utilisant comme agent de contrôle des nitroxides et, par exemple, comme initiateur des alcoxyamines, connu sous l'abréviation SFRP (correspondant à la terminologie anglaise « Stable free radical polymerization ») ;

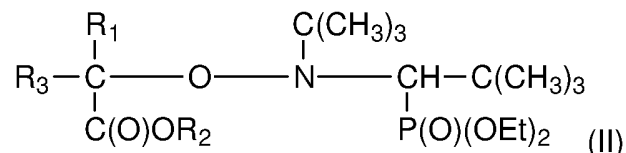
15 - le type utilisant comme agent de contrôle des complexes métalliques et, par exemple, comme initiateur des composés halogénés, connu sous l'abréviation ATRP (correspondant à la terminologie anglaise « Atom Transfer Radical Polymerization ») ;

20 - le type utilisant des composés soufrés tels que des dithioesters, des trithiocarbamates, des xanthates, des dithiocarbamates, connu sous l'abréviation RAFT (correspondant à la terminologie anglaise « Reversible Addition Fragmentation Transfer »).

Avantageusement, la technique de polymérisation radicalaire utilisée est la polymérisation SFRP réalisée, de préférence, en présence d'au moins une alcoxyamine, ce type de composé assurant, à la fois, le rôle d'agent initiateur et d'agent de contrôle.

25

Des alcoxyamines utilisées avantageusement pour la préparation d'un copolymère à blocs amphiphile selon l'invention peuvent être choisies parmi les monoalcoxyamines de formule (II) :



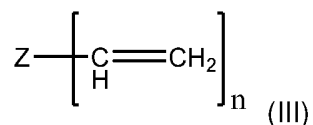
5 dans laquelle :

R₁ et R₃, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3 ;

R₂ représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH₄⁺, NBu₄⁺, NHBu₃⁺ ; un groupe alkyle, linéaire
 10 ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle.

Un exemple particulier de telle monoalcoxyamine, particulièrement préféré dans le cadre de l'invention, est celle répondant à la formule (I) ci-dessus. Elle est commercialisée par la société ARKEMA sous le nom
 15 commercial BlocBuilder[®]MA.

D'autres alcoxyamines pouvant être utilisées pour la préparation de copolymères à blocs amphiphiles selon l'invention sont des polyalcoxyamines issues d'un procédé consistant à faire réagir une ou plusieurs alcoxyamines de formule (II) ci-dessus avec au moins un composé polyinsaturé de formule (III) :



20

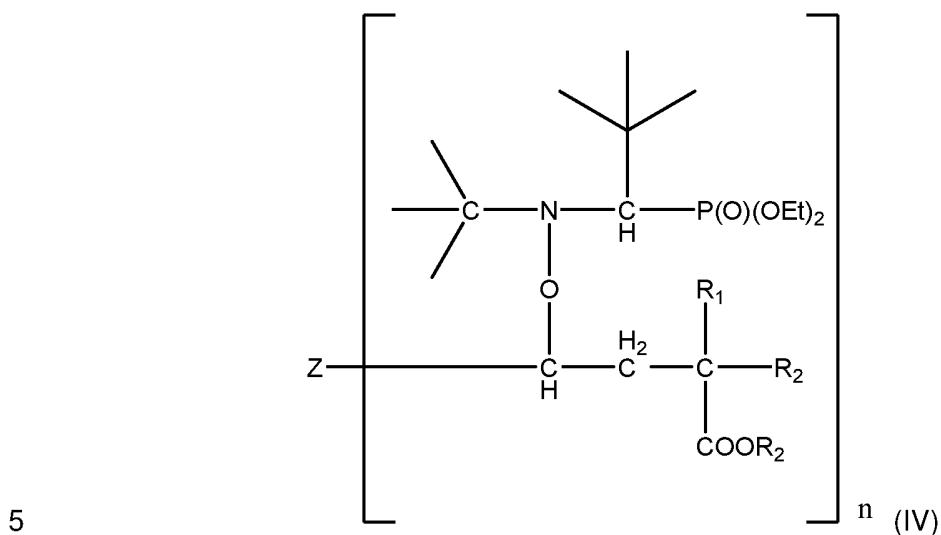
dans laquelle Z représente un groupement aryle ou un groupe de formule Z1-[X-C(O)]_n, dans laquelle Z1 représente une structure polyfonctionnelle provenant par exemple d'un composé de type polyol, X est un atome d'oxygène, un atome d'azote porteur d'un groupement carboné ou un
 25 atome d'oxygène, un atome de soufre, et n est un nombre entier supérieur ou égal à 2, en présence ou non de solvant(s), de préférence chois(s) parmi les

alcools comme l'éthanol, les solvants aromatiques, les solvants chlorés, les éthers et les solvants polaires aprotiques, à une température allant, en général, de 0 à 90 °C, de préférence de 25 à 80 °C, le ratio molaire entre monoalcoxyamine(s) de formule (II) et composé(s) polyinsaturé(s) de formule (III) allant de 1,5 à 1,5 n, de préférence, de n à 1,25 n, cette étape étant éventuellement suivie par une étape d'évaporation du ou des éventuels solvants.

Le composé polyinsaturé de formule (III) peut être choisi parmi les vinylbenzènes polyfonctionnels (Z étant alors un groupe aryle) ou parmi les dérivés acryliques polyfonctionnels (Z étant alors un groupe de formule $Z_1-[X-C(O)]_n$). De préférence, le composé polyinsaturé est le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'éthylène glycol diacrylate, le 1,3-butanediol diacrylate, le 1,4-butanediol diacrylate, le 1,6-hexanediol diacrylate, le néopentyl glycol diacrylate, le cyclohexane diméthanol diacrylate, le diéthylène glycol diacrylate, le triéthylène glycol diacrylate, le tétraéthylène glycol diacrylate, le dipropylèneglycol diacrylate, le tripropylèneglycol diacrylate, les polyéthylène glycol diacrylates (commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR259, SR344, SR610), les hexanediol diacrylates alcoylés (commercialisés par Sartomer sous les dénominations CD561, CD565, CD560), le bisphénol-A diacrylate, les bisphénol-A diacrylate éthoxylés (commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR349, SR601, SR602, CD9038), le triméthylolpropane triacrylate, le pentaérythritol triacrylate, le tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate triacrylate éthoxylés (commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR454, SR499, SR502, SR9035, SR415), le glycéryl triacrylate propoxylé (commercialisé par Sartomer sous la dénomination SR9020), les triméthylolpropane triacrylate propoxylés (commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR492 et CD501), le pentaérythritol tétraacrylate, le di-triméthylolpropane tétraacrylate, le pentaérythritol tétraacrylate éthoxylé (commercialisé par Sartomer sous la dénomination SR494), le dipentaérythritol pentacrylate, les caprolactones modifiées dipentaérythritol hexaacrylate (commercialisés par Sartomer sous les

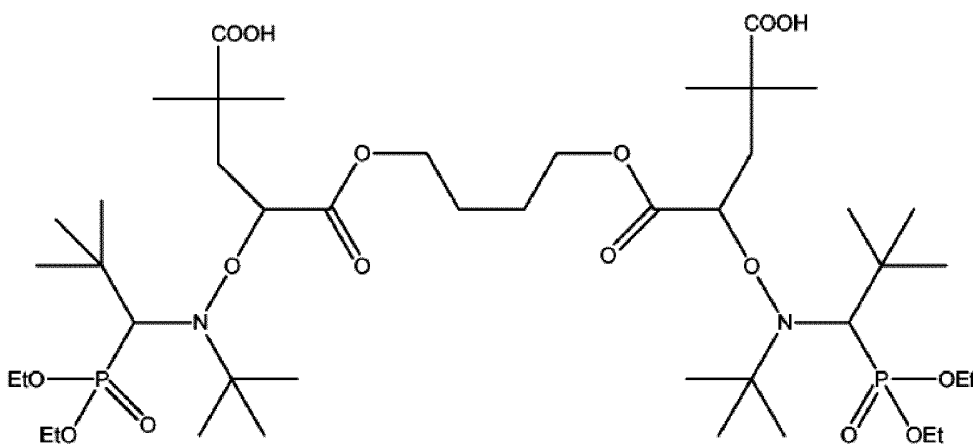
dénominations Kayarad DCPA20 et DCPA60), le dipentaérythritol polyacrylate (commercialisé par UCB Chemicals sous la dénomination DPHPA).

Les polyalcoxyamines ainsi produites répondent à la formule (IV) suivante :



dans laquelle n , R_1 , R_2 et R_3 , Z ont les mêmes significations que celles données ci-dessus.

10 Un exemple particulier de polyalcoxyamine conforme à la définition générale donnée ci-dessus est la polyalcoxyamine répondant à la formule suivante :



L'alcoxyamine ou polyalcoxyamine peut être introduite dans le milieu de polymérisation à raison de 0,01% à 10%, de préférence 0,1 à 5% en masse par rapport à la masse de monomère(s) entrant dans la constitution du copolymère à blocs amphiphile selon l'invention.

- 5 L'étape de polymérisation pour réaliser les blocs est réalisée à une température appropriée au type de monomères entrant dans la constitution du bloc. Les températures de polymérisation dépendent des monomères constitutifs du bloc. Ainsi, pour initier la polymérisation des monomères acrylates et des monomères méthacrylates à partir d'alcoxyamines telles que
10 définies ci-dessus, on choisira avantageusement une température supérieure à 50 °C, de préférence inférieure à 130 °C, de préférence comprise entre 90 °C et 125 °C.

- Le taux de conversion des monomères ou mélange de monomères constitutifs des blocs dépend généralement du temps de fabrication consacré
15 au bloc et est fixé généralement de manière à obtenir un bloc de masse molaire moyenne en nombre prédéterminée.

- Entre deux étapes de préparation de deux blocs adjacents et après l'étape de préparation du dernier bloc (c'est-à-dire le bloc d'extrémité), il peut notamment être prévu une étape de polymérisation du(des) monomère(s)
20 résiduel(s) constitutifs du bloc qui vient d'être synthétisé. Cette polymérisation est réalisée généralement par polymérisation radicalaire classique, par adjonction au milieu dans lequel vient d'être réalisé le bloc, d'un initiateur de polymérisation radicalaire classique choisi, généralement, parmi les composés peroxydes (tels qu'un composé peroxyde de la gamme Luperox[®], les
25 composés persulfates (tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium), les composés azoïques (tels que le bis-azidoisobutyronitrile, intitulé AiBN, le 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochlorure et les sels métalliques et ammoniacaux de l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque)), les composés redox (tels que le couple
30 persulfate (de sodium, potassium ou ammonium/vitamine C, le couple persulfate/métabisulfite de sodium ou de potassium, le couple eau

oxygénée/sels de l'ion ferreux, le couple hydroperoxyde de tertiobutyle /sulfoxylate de sodium ainsi que toute autre combinaison possible oxydant(s)/réducteur(s)). La température de polymérisation de cette étape est choisie, de préférence, de sorte à être inférieure d'au moins 20 °C à celle de polymérisation du bloc qui vient d'être polymérisé. Le fait de diminuer la température permet de conserver le bloc précédemment synthétisé sous forme de polymère vivant, sans toutefois continuer la polymérisation de celui-ci.

Le copolymère à blocs amphiphile selon l'invention trouve application dans de nombreux domaines.

En particulier, la présente invention concerne l'utilisation de ce copolymère à blocs amphiphile, répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant, en tant qu'additif pour la fabrication d'une membrane polymère de filtration, notamment de microfiltration ou d'ultrafiltration, en particulier par la technique d'inversion de phase.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne une membrane polymère, notamment de microfiltration ou d'ultrafiltration, qui comprend une matrice polymère hydrophobe et un copolymère à blocs amphiphile répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques exposées ci-avant.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, la matrice polymère hydrophobe comprend un polymère fluoré, de préférence un homopolymère de polyfluorure de vinylidène (PVDF). Cet homopolymère présente de préférence une masse molaire comprise entre 10^5 et 10^7 g/mol.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, la membrane comprend 60 à 90 % en poids de la matrice polymère hydrophobe et 40 à 10 % en poids du copolymère à blocs amphiphile.

La taille des pores de la membrane de microfiltration ou d'ultrafiltration ainsi fabriquée peut varier entre 1 nm et 1 μ m.

Cette membrane peut présenter toute géométrie, par exemple plane,

spiralée, tubulaire, ou fibres creuses.

La membrane polymère selon l'invention peut être obtenue par un procédé d'inversion de phase, mis en œuvre de manière classique en elle-même, à partir d'une solution, dite collodion, contenant la matrice polymère hydrophobe, un copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention, et le cas échéant un ou plusieurs autres additifs, en solution dans un solvant.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers d'un tel procédé d'inversion de phase, ladite solution contient les proportions en poids suivantes :

- 10 - 10 à 40 % de la matrice polymère hydrophobe, en particulier de PVDF ;
- 0,1 à 30 %, de préférence 3 à 15 %, en poids d'un copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention ;
- 40 à 90 % de solvant ;
- 15 - le cas échéant, 0 à 20 % en masse d'additif(s) autre(s).

Le solvant peut notamment être choisi parmi : le diméthylacétamide (DMAc), la N-méthyl-pyrrolidone (NMP), le diméthyl formamide (DMF), la diméthylsulfone (DMSO₂), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le trialkylphosphate, le tétrahydrofurane (THF), l'acétone, le benzaldéhyde, l'acétophénone, la benzophénone, l'hexaméthylphosphoramidate (HMPA), la tétraméthylurée (TMU), le triéthylphosphate (TEP), le triméthylphosphate (TMP), ou tout autre solvant permettant de solubiliser la matrice polymère hydrophobe et le copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention ; ou toute combinaison de tels solvants.

Parmi les additifs, autres que le copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention, pouvant être choisis dans le cadre de l'invention, en fonction des caractéristiques attendues de la membrane, on peut citer :

- des additifs classiques comme le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le poly(éthylène glycol) (PEG), la polyvinylpyrrolidone (PVP), des sels

inorganiques comme le chlorure de lithium (LiCl), le chlorure de magnésium (MgCl₂), le chlorure de zinc (ZnCl₂) ;

- des non-solvants de la matrice polymère hydrophobe, tels que l'eau, l'éthanol, le méthanol, ou des combinaisons de ces non-solvants ;

5 - des oligomères, des polymères, des tensioactifs et/ou des copolymères autres, mais de la même famille, que le copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention ;

- des additifs de type (nano)particules métalliques et/ou céramiques, ainsi que des nanotubes de carbones.

10 Pour la mise en œuvre de la dernière étape du procédé d'inversion de phase, dans laquelle le collodion mis en forme est mis en contact avec une solution de coagulation contenant un non-solvant de la matrice polymère hydrophobe, ce non-solvant peut être de tout type classique en lui-même, notamment de l'eau, du méthanol, de l'éthanol, etc. La solution de coagulation
15 peut en outre contenir un ou plusieurs solvants de la matrice polymère hydrophobe, préférentiellement identiques à ceux contenus dans le collodion, par exemple de la NMP à une concentration en poids comprise entre 0 et 50 %, en particulier entre 0 et 10 %, et un ou plusieurs additifs, tels que du LiCl ou du PEG.

20 Les paramètres opératoires du procédé d'inversion de phase sont classiques en eux-mêmes, et décrits par exemple dans les publications de Penga et al., 2012 ; McKelvey et al., 1997 ; Mulder, 1996 ; Porter, 1990.

La température du collodion peut notamment être comprise entre 10 et 130 °C, plus particulièrement entre 50 et 80 °C ; la température du bain de
25 coagulation peut notamment être comprise entre 10 et 70 °C, plus particulièrement entre 30 et 50 °C.

L'étape de mise en forme du collodion peut être effectuée par tout moyen classique en lui-même, par exemple, pour la fabrication de fibres creuses, par une filière d'extrusion, à un débit pouvant être compris entre 0,1 et
30 72 ml/min, plus particulièrement entre 7 et 11 ml/min.

Dans les modes de réalisation particuliers de la membrane polymère dans lesquels cette dernière est mise en forme de sorte à constituer le corps de fibres creuses, le procédé d'inversion de phase prévoit en outre, de manière classique en elle-même, la mise en œuvre d'une solution dite liquide interne, permettant de former le volume interne des fibres creuses. Ce liquide interne contient de préférence un non-solvant de la matrice polymère hydrophobe, tel que l'eau, du méthanol, de l'éthanol, etc., et, le cas échéant, un ou plusieurs solvants de la matrice polymère hydrophobe, préférentiellement identiques à ceux contenus dans le collodion, par exemple de la NMP à une concentration en poids comprise entre 0 et 100 %, en particulier entre 15 et 30 %, et un ou plusieurs additifs, tels que du LiCl ou du PEG. Sa température peut être comprise entre 20 et 90 °C, en particulier entre 30 et 50 °C. Son débit d'extrusion peut être compris entre 0,1 et 18 ml/min, plus particulièrement entre 1 et 5 ml/min

Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une membrane polymère répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant pour le traitement d'effluents, en particulier de l'eau.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples de mise en œuvre ci-après, fournis à simple titre illustratif et nullement limitatifs de l'invention, avec l'appui des figures 1 à 4, dans lesquelles :

- la figure 1 représente un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une membrane polymère plane conforme à l'invention ;
- la figure 2 montre des images obtenues par imagerie SIMS des macropores de la membrane de la figure 1, à partir d'un faisceau d'ions primaires, image de gauche, fluor (« 19F »), image de droite, oxygène (« 16O ») ;
- la figure 3 montre les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de la membrane de la figure 1 avant et après mise en contact avec une dose de 750 000 ppm.h de NaOCl à pH 8 ;

- et la figure 4 représente de manière schématique un dispositif mis en œuvre pour évaluer la vitesse de coagulation d'un collodion contenant un copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention.

5 **EXEMPLE 1 – Synthèse d'un copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention**

A titre d'exemple de l'invention, il est préparé un matériau polymère comprenant un copolymère diblocs polyacrylate de n-butyle – co – polyhydroxyéthylméthacrylate – b - polyméthacrylate de méthyle-co-
10 polyacrylate de butyle-co-polyhydroxyéthylméthacrylate.

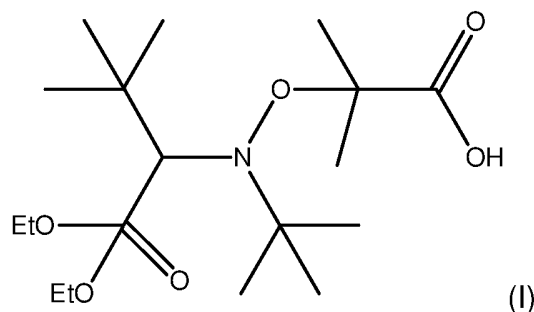
Le procédé de préparation de ce matériau polymère peut s'appliquer à des modes de polymérisation en masse, en solvant, en émulsion, en suspension. Chaque étape du procédé peut être effectuée dans le même réacteur via un procédé batch, ou dans des réacteurs différents éventuellement
15 selon des procédés semi-continus ou continus.

Les matériaux polymères préparés selon l'exemple exposé ci-dessous sont respectivement analysés par :

- RMN ¹H dans du chloroforme deutéré sur appareil Brucker 400 ;
- chromatographie d'exclusion stérique réalisée à 30 °C en utilisant un
20 étalon polystyrène comme référence pour mesurer les masses moléculaires moyennes en nombre.

1.1/ Initiateur de type alcoxyamine

On utilise l'initiateur et agent de contrôle du type monoalcoxyamine de formule (I) suivante :



Cet initiateur est commercialisé par ARKEMA sous le nom commercial BlocBuilder®MA.

1.2/ Etape 1 - Préparation d'un premier bloc hydrophile

5 Il est préparé un premier bloc hydrophile de polyacrylate de n-butyle copolymérisé avec du polyhydroxyéthylméthacrylate vivant, qui sera utilisé pour la préparation du copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention.

Le protocole de préparation de ce premier bloc vivant est le suivant.

Dans un réacteur de 16 litres en inox à double enveloppe, équipé
 10 d'une soupape de décompression tarée à 10 bars et d'un agitateur du type « double hélice », on introduit 12 kg d'acrylate de n-butyle ainsi que 3 kg de méthacrylate d'hydroxyéthyle et 544 g de l'amorceur BlocBuilder®MA défini ci-dessus, à température ambiante. Le mélange est dégazé et maintenu sous 3 bars d'atmosphère d'azote puis chauffé jusqu'à atteindre la température de
 15 110 °C. L'exothermie de la réaction de polymérisation est contrée grâce à un échangeur thermique à eau glycolée à -25 °C. Le mélange est chauffé pendant 450 minutes, jusqu'à achèvement de la réaction de polymérisation. Le taux de solide, mesuré par thermobalance, est de 78 %.

Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante en 15 minutes,
 20 de manière à tremper le mélange réactionnel. On récupère une solution de polymère dans de l'acrylate de n-butyle et du méthacrylate d'hydroxyéthyle par une vanne de fond.

Une mesure d'extrait sec indique qu'il y eu une conversion de 77 %, c'est-à-dire que 77 % de l'acrylate de n-butyle et du méthacrylate
 25 d'hydroxyéthyle présents dans le mélange initial se sont polymérisés.

Le polymère d'acrylate de n-butyle et d'hydroxyéthylméthacrylate intermédiaire est caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique et par RMN, qui fournissent les données suivantes :

- Masse moléculaire moyenne en nombre $M_n = 6620$ g/mol ;
- 5 - Masse moléculaire moyenne en poids $M_w = 17730$ g/mol ;
- Indice de polydispersité $I_p = 2,7$.
- Composition, en poids : 56,2 % de polyacrylate de butyle, 23,1 % d'acrylate de n-butyle, 20,4 % de polyhydroxyéthylméthacrylate et 0,3 % de méthacrylate d'hydroxyéthyle.

10 Cette solution de polymères est utilisée telle quelle pour l'étape 2 ci-après.

1.3/ Etape 2 - Préparation du copolymère diblocs

Le polymère diblocs amphiphile est préparé par polymérisation radicalaire contrôlée, selon une méthode classique en elle-même.

15 Le protocole de préparation est le suivant.

Après nettoyage au toluène, le même réacteur que dans l'étape 1 est chargé avec 3,2 kg de la solution obtenue dans l'étape 1 et 6,8 kg de méthacrylate de méthyle, le mélange initial comportant ainsi 2,5 kg de polyacrylate de butyle et polyhydroxyéthylméthacrylate vivant, 0,7 kg d'acrylate de n-butyle résiduel, 10 g de méthacrylate d'hydroxyéthyle résiduel et 6,8 kg de méthacrylate de méthyle. Le tout est dilué avec 4,9 kg de toluène.

Après mise sous azote, le réacteur est chauffé jusqu'à 105 °C pendant 90 minutes puis à 120 °C pendant 90 minutes avant d'être refroidi en 15 minutes à 50 °C.

25 La conversion intermédiaire est alors de 66 %. On ajoute alors dans le milieu réactionnel 52,8 g de Luperox® 270 ajouté à 146 g de toluène de dilution.

Le mélange est dégazé, mis sous azote, agité puis chauffé jusqu'à 120 °C pendant 150 minutes. Le mélange final présente un extrait sec de

95 %. Il est ensuite transféré à travers une ligne de transfert chauffée à 70 °C dans une extrudeuse dégazeuse Clextral BC21 possédant 5 puits de dégazage et 12 zones de chauffe, allant de 70 °C à l'entrée de l'extrudeuse jusqu'à 180 °C au niveau de la filière de type « jonc ». Le copolymère à blocs fondu est ensuite refroidi dans un bac à eau puis granulé.

Ce copolymère présente les caractéristiques suivantes :

- Masse moléculaire moyenne en nombre $M_n = 16030$ g/mol ;
- Masse moléculaire moyenne en poids $M_w = 53070$ g/mol ;
- Indice de polydispersité $I_p = 3,3$.

10 La composition chimique du copolymère est déterminée par RMN 1H et donne les résultats suivants :

- polyméthacrylate de méthyle : 66,6 % (en poids) ;
- polyacrylate de n-butyle: 25,4 % (en poids) ;
- polyhydroxyéthylméthacrylate : 6,9 % (en poids) ;
- 15 - méthacrylate de méthyle < 0,3 % (en poids) ;
- acrylate de n-butyle < 0,8 % (en poids) ;
- méthacrylate d'hydroxyéthyle < limite de détection
- toluène < 0,5% (en poids).

20 **EXEMPLE 2 – Membranes polymères planes à base de PVDF et d'un copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention**

2.1/ Fabrication

Une membrane polymère plane P1 conforme à la présente invention est fabriquée à partir d'un collodion contenant :

- 25 - 15 % en poids de PVDF, grade commercial, de masse molaire comprise entre 900 000 et 1 100 000 g/mol (HSV 900, Arkema Inc., USA)

- 10 % en poids du copolymère à blocs amphiphile de l'Exemple 1
- 75 % en poids de NMP.

Un film coulé à partir de ce collodion est immergé successivement dans deux bains d'eau, nommés bain 1 et bain 2.

5 Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- température du collodion : 25,3 °C
- température des bains : 22,5 °C
- température de l'air ambiant : 25,3 °C
- humidité relative de l'air ambiant : 74,6 %

10 - temps d'immersion dans le bain 1 : 22 min

- volume du bain 1 : 5 l

- temps d'immersion dans le bain 2 : 24 h

- volume du bain 2 : 5 l

15 On obtient une membrane polymère poreuse plane d'épaisseur 220 µm.

Un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface filtrante de cette membrane est montré sur la figure 1. On y observe que la membrane présente un aspect et un état de surface différents de ceux observés pour les membranes en PVDF conventionnelles. Plus
20 particulièrement, on observe que la membrane présente une structure de surface filaire, qui s'initie au niveau des nodules cristallins du PVDF. Une hydrophilisation de surface est observée.

Les modifications induites par le copolymère conforme à l'invention sont également observables au niveau des macropores de la membrane,
25 comme montré sur les images de la figure 2, obtenues par imagerie par émission d'ions secondaires (SIMS), qui témoignent d'un enrichissement en copolymère sur les parois des pores. Il en résulte une hydrophilisation de ces parois, qui a pour effet d'améliorer les propriétés de flux et de surface de la

membrane.

D'autres membranes polymères planes conformes à l'invention, nommées P2 et P3, sont fabriquées de manière similaire, à partir de collodions contenant respectivement 3 %, et 7 %, en poids du copolymère à blocs amphiphile de l'Exemple 1, et 15 % en poids de PVDF, dans la NMP.

2.2/ Résistance au vieillissement

Afin de déterminer la capacité de résistance au vieillissement de la membrane P1, cette dernière a été mise en contact avec une dose de 750 000 ppm.h de NaOCl à pH 8. Cette dose représente trois fois la dose totale que subit classiquement une membrane de filtration durant toute sa durée d'utilisation. La concentration instantanée, de 1 000 ppm de chlore libre, est supérieure à la dose maximale généralement recommandée par les fabricants pour les membranes de filtration commerciales.

Une membrane P1 a également été soumise à une dose de 168 00 ppm.h de NaOCl à pH 8.

De manière surprenante, aucun impact des traitements par NaOCl n'est observé sur la qualité de la surface de la membrane ni sur la quantité de copolymère présente en surface de la membrane. En particulier, l'hydrophilie de surface et les signaux FTIR ne sont pas modifiés, indiquant une présence constante du copolymère en surface de la membrane.

La perméabilité de la membrane avant et après une dose de 750 000 ppm.h de NaOCl, et la perméabilité relative après trempage dans une solution d'eau réelle (eau de surface prélevée dans le canal du Midi, à Toulouse), avant et après une dose de 168 000 ppm.h de NaOCl, de la membrane P1 sont mesurées. La perméabilité, à l'eau pure, est mesurée à l'aide d'une cellule Amicon® 8050. La pression est fixée à 0,3 et 0,7 bars, tandis que le débit de perméat est mesuré pour ces deux pressions. La perméabilité est calculée en divisant le débit par la surface filtrante et la pression transmembranaire. La valeur moyenne de la perméabilité est donnée.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 ci-après.

	Avant NaOCl	Après NaOCl
Perméabilité ($\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) à 20 °C	$L_{p0} = 90 \pm 5$	$L_p = 87 \pm 4$
Rapport de la perméabilité à l'eau après trempage dans une eau réelle sur la perméabilité à l'eau avant trempage (L_p/L_{p0})	$0,76 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,05$

Tableau 1 – Propriétés de perméabilité de la membrane P1 avant et après contact avec NaOCl.

La perméabilité de la membrane est inaltérée par la dose de NaOCl pourtant très élevée mise en œuvre.

5 Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), pour la membrane P1 respectivement avant et après contact avec une dose de 750 000 ppm.h de NaOCl, sont montrés sur la figure 3. On n'y observe aucun changement de signal consécutif au traitement par NaOCl. En particulier, le pic relatif au copolymère, situé à 1725 cm^{-1} , ne change pas d'intensité.

10 Les résultats ci-avant démontrent la capacité particulièrement élevée de résistance chimique de la membrane conforme à l'invention vis-à-vis des solutions chlorées, contrairement à ce qui est observé pour les membranes mettant en œuvre des additifs classiques, tels que la PVP.

15 Les membranes P2 et P3 conformes à l'invention ont également été soumises à des doses de NaOCl à pH 8.

20 La perméabilité de chaque membrane avant et après une dose de 750 000 ppm.h de NaOCl à pH 8, et la perméabilité relative après trempage dans une solution d'eau réelle avant et après une dose de 168 000 ppm.h à pH 8 de NaOCl, de chacune des membrane M2 et M3 sont mesurées. Des spectres FTIR sont également réalisés respectivement avant et après contact avec une dose de 750 000 ppm.h à pH 8 de NaOCl. Les résultats de ces tests sont montrés dans le tableau 2 ci-après.

	Membrane P2 (3 % copolymère)		Membrane P3 (7 % copolymère)	
	Avant NaOCl	Après NaOCl	Avant NaOCl	Après NaOCl
Perméabilité ($\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) à 20 °C	$L_{p0}=422$ ± 21	$L_p=412$ ± 21	$L_{p0}=112$ ± 6	$L_p=108$ ± 5
Rapport de la perméabilité à l'eau après trempage dans une eau réelle sur la perméabilité à l'eau avant trempage (L_p/L_{p0})	$0,73 \pm$ $0,04$	$0,71 \pm$ $0,03$	$0,76 \pm$ $0,05$	$0,71 \pm$ $0,06$
Intensité relative du signal FTIR à 1725 cm^{-1}	$0,21 \pm$ $0,01$	$0,20 \pm$ $0,01$	$0,4 \pm$ $0,02$	$0,38 \pm$ $0,02$

Tableau 2 - Propriétés de perméabilité et signal FTIR à 1725 cm^{-1} pour les membranes P2 et P3 avant et après contact avec NaOCl

Aucune variation significative de ces paramètres due au traitement par NaOCl n'est là encore observée.

5

EXEMPLE 3 – Membrane polymère de type fibre creuse à base de PVDF et d'un copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention

2.1/ Fabrication

10 Une membrane polymère de type fibre creuse F1 conforme à la présente invention est fabriquée à partir d'un collodion contenant :

- 15 % en poids de PVDF, grade commercial, de masse molaire comprise entre 900 000 et 1 100 000 g/mol (HSV 900, Arkema Inc., USA)
- 3 % en poids du copolymère à blocs amphiphile de l'Exemple 1
- 15 - 3% en poids de chlorure de lithium (LiCl)
- 79 % en poids de NMP.

Les conditions expérimentales de fabrication sont les suivantes : dissolution, sous agitation mécanique à l'aide d'une tripale en téflon, du copolymère pendant 24 h dans la NMP, en chauffage au bain marie à 50 °C,

avec condensation des vapeurs de solvant ; puis ajout du PVDF et dissolution à 57 °C pendant encore 24 h ; mise sous vide (au moyen d'une pompe à vide) du collodion pour dégazage, pendant 24 h ; fabrication d'une fibre creuse par extrusion du collodion au travers d'une filière annulaire.

- 5 Les conditions de filage sont les suivantes :
- débit de collodion : $7,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
 - débit de liquide interne : $2,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
 - T° du collodion = T° du liquide interne = 50 °C
 - T° du bain de coagulation = 32 °C
- 10
- liquide interne : eau/NMP 85%/15% en masse
 - air gap : 10 cm
 - vitesse de filage : $11 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$

2.2/ Résistance au vieillissement

Afin de déterminer la capacité de résistance au vieillissement de la membrane F1, cette dernière a été mise en contact avec une dose de 1 350 000 ppm.h de NaOCl à pH 8.

La perméabilité de la membrane et sa perméabilité relative après trempage dans une solution d'eau réelle, avant et après la dose de NaOCl, sont mesurées.

20 Des spectres FTIR sont également réalisés respectivement avant et après contact avec une dose de 1 350 000 ppm.h de NaOCl.

La résistance mécanique de la membrane est testée par essais de traction longitudinale à la vitesse constante de déplacement du mord supérieur de 200 mm/min, à l'aide d'un banc de traction de type Instron®, avant et après 25 la dose de NaOCl.

Enfin, les signaux SIMS sont enregistrés avant et après une dose de 600 000 ppm.h de NaOCl.

Les résultats de ces tests sont montrés dans le tableau 3 ci-après.

	Avant NaOCl	Après NaOCl
Perméabilité ($l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) à 20 °C	$Lp_0 = 198 \pm 10$	$Lp = 189 \pm 10$
Rapport de la perméabilité à l'eau après trempage dans une eau réelle sur la perméabilité à l'eau avant trempage (Lp/Lp_0)	$0,73 \pm 0,04$	$0,71 \pm 0,03$
Force à la rupture (N)	$1,61 \pm 0,03$	$1,63 \pm 0,04$
Intensité relative du signal FTIR à 1725 cm^{-1}	$0,21 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,01$
Signaux SIMS du copolymère (signal relatif à l'oxygène / fluor $\times 10^{-4}$)	$3,64 \pm 2$	$5,20 \pm 3$

Tableau 3 - Propriétés de perméabilité, résistance mécanique, signal FTIR à 1725 cm^{-1} et signal SIMS pour la membrane F1 avant et après contact avec NaOCl

- 5 Pour aucun de ces paramètres, on n'observe de variation significative due au traitement par NaOCl. Ceci démontre la grande capacité de résistance au vieillissement de la membrane conforme à l'invention.

10 **EXEMPLE 4 – Effet d'un copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention sur la vitesse de coagulation**

4.1/ Matériel et méthode de mesure

- 15 Pour évaluer l'effet du copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention sur la vitesse de coagulation du collodion pour la fabrication d'une membrane polymère poreuse par un procédé d'inversion de phase, on utilise un dispositif tel que représenté de manière schématique sur la figure 4.

- 20 Ce dispositif de mesure comporte une source lumineuse blanche étendue 10. Celle-ci est surmontée d'un cristalliseur de coagulation 11 en verre Pyrex® optiquement transparent d'une capacité de 2 l. Une plaque de coagulation circulaire 12, également en verre Pyrex® et transparente optiquement, est utilisée pour recevoir le collodion. Cette plaque 12 est placée sur 4 pieds 13 afin d'être maintenue à une hauteur de 5 cm de la source

lumineuse 10.

Le collodion à analyser 14 est étalé de manière homogène sur la plaque de coagulation 12 à l'aide d'un couteau en acier inoxydable.

5 Un réservoir 15 contenant le non-solvant, plus particulièrement de l'eau, utilisé pour provoquer la coagulation du collodion, est disposé au-dessus du cristalliseur 11.

10 Un organe 16 de maintien de la membrane sur la plaque de coagulation 12, au fur et à mesure de sa formation, est placé sur le collodion 14. Un organe d'acquisition de clichés 17 prend appui sur l'organe de maintien 16, de sorte à assurer un meilleur maintien en place de la membrane, plus particulièrement en empêchant tout décollement de la membrane en cours de coagulation de la plaque de coagulation 12.

Un système 18 de compilation et de traitement des données issues de l'organe d'acquisition 17 complète le dispositif.

15 L'ensemble des éléments ci-dessus constitutifs du dispositif de mesure est placé dans un boîtier fermé afin d'éliminer toutes sources de lumière autre que celle venant de la source lumineuse blanche étendue 10.

Tous les éléments décrits ci-dessus, constitutifs du dispositif de mesure, sont classiques en eux-mêmes.

20 Les images acquises lors de la coagulation du collodion, sous l'effet du contact avec le non-solvant déversé sur le collodion, sont compilées et traitées par le système de traitement de données 18. Les images sont calibrées et normalisées afin d'obtenir des données comparables entre chaque collodion. La précision temporelle des mesures réalisées est inférieure ou égale à 1 s.
25 Des mesures de répétabilité ont montré la constance des valeurs mesurées.

4.2/ Collodions étudiés

Les collodions réalisés et étudiés sont répertoriés dans le tableau 4 ci-après. Parmi ces collodions, les collodions Comp.1 à Comp. 8 sont des collodions comparatifs ne mettant pas en œuvre de copolymère à blocs

amphiphile conforme à l'invention ; les collodions C1 à C3 mettent en œuvre le copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention de l'Exemple 1 (Copol.).

Collodion	Matrice polymère (% en poids)	Additif (% en poids)	Solvant (% en poids)
Comp.1	PVDF hsv900 (15)	-	NMP (85)
Comp.2	PSF (18)	PVP K30 (15)	NMP (67)
Comp.3	CTA (15)	-	NMP (85)
Comp.4	PVDF hsv900 (15)	LiCl (3)	NMP (82)
Comp.5	PVDF hsv900 (15)	PVP K10 (3)	NMP (82)
Comp.6	PVDF hsv900 (15)	PVP K30 (3)	NMP (82)
Comp.7	PVDF hsv900 (15)	PMMA (3)	NMP (82)
Comp.8	PVDF hsv900 (15)	PEG 600Da (3)	NMP (82)
C1	PVDF hsv900 (15)	Copol. (3)	NMP (82)
C2	PVDF hsv900 (15)	Copol. (7)	NMP (78)
C3	PVDF hsv900 (15)	Copol. (10)	NMP (75)

Tableau 4 – Composition des collodions étudiés

4.3/ Résultats

5 On obtient les résultats suivants.

De manière tout à fait prévisible, on observe que la membrane Comp.2 à base de polysulfone (PSF) commence à coaguler très tôt (temps d'induction de 2 s) et coagule très rapidement (vitesse 1300 fois plus élevée que la membrane Comp.1 à base de PVDF). La membrane Comp.3, à base de triacétate de cellulose (CTA) commence à coaguler deux fois plus tôt que la
10 membrane Comp.1 (2130 s contre 4060 s) et sa vitesse de coagulation est similaire.

L'ajout d'un additif tel que le PEG à hauteur de 3 % en poids (Comp.8) augmente le temps d'induction, et diminue très légèrement la vitesse de
15 coagulation du collodion à base de PVDF. Le LiCl (Comp.4) et la PVP (Comp.5 et Comp.6) diminuent de 40 % le temps d'induction et augmentent de 40 % la vitesse de coagulation.

L'incorporation de PMMA dans le collodion (Comp.7) avance très nettement le début de la coagulation, qui a lieu environ 4 fois plus tôt que pour le collodion sans additif Comp.1.

Les vitesses de coagulation des collodions conformes à l'invention C1
5 à C3 sont nettement plus importantes que celles de Comp.1. On constate une diminution du temps d'induction de 600 % et une augmentation de la vitesse de coagulation de 350 %. Par rapport aux collodions Comp.4 à Comp.8, contenant des additifs autres que le copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention, les temps d'induction sont réduits d'un facteur compris entre 3,7 et
10 7,7. Les vitesses de coagulation sont augmentées d'un facteur 2 à 4,5.

Des tests complémentaires ont montré que l'ajout du copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention à des collodions contenant d'autres additifs classiques permet également d'accélérer la coagulation. Ainsi, l'ajout de 3 % en poids du copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention à un
15 collodion contenant en outre du LiCl, permet de diminuer le temps d'induction d'un facteur 4,1, et d'augmenter la vitesse de coagulation d'un facteur 2,2.

Les temps d'induction sont en outre d'autant plus courts, et la vitesse de coagulation d'autant plus grande, que la concentration en copolymère à blocs amphiphile conforme à l'invention dans le collodion est élevée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

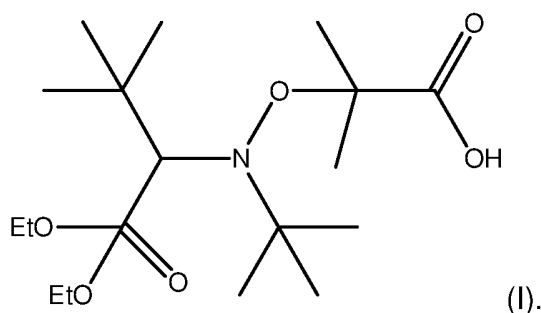
- Arkhangelsky et al., 2007, *J. Membr. Sci.* 305: 176-184
- Fontananova et al., 2006, *Desalination* 192: 190-197
- 5 Hester et al., 1999, *Macromolecules* 32: 1643-1650
- McKelvey et al., 1997, *Journal of membrane science* 124: 223-232
- Mulder, 1996, *Basic Principles of Membrane Technology* (2nd ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Penga et al., 2012, *Progress in Polymer Science* 37: 1401–1424
- 10 Porter, 1990, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, New Jersey
- Qin et al., 2002, *Desalination* 146: 307-309
- Rouaix et al., 2006, *J. Membr. Sci.* 277: 137-147
- Wienk et al., 1995, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 33: 49

REVENDEICATIONS

1. Copolymère à blocs amphiphile comportant au moins un premier bloc hydrophile susceptible d'être obtenu à partir de monomères d'acrylate de n-butyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle, et un deuxième bloc hydrophobe susceptible d'être obtenu à partir d'un monomère de méthacrylate de méthyle.
- 5 2. Copolymère selon la revendication 1, consistant en un copolymère diblocs.
3. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel ledit premier bloc hydrophile est composé essentiellement d'un copolymère statistique contenant des monomères d'acrylate de n-butyle et de méthacrylate
10 d'hydroxyéthyle.
4. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel ledit deuxième bloc hydrophobe est composé d'au moins 50 % de polyméthacrylate de méthyle, le reste étant formé d'un mélange de monomères méthacrylates ou acrylates, de préférence de monomères d'acrylate de n-
15 butyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle.
5. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 4, consistant en un copolymère (polyacrylate de n-butyle – co – polyhydroxyéthylméthacrylate – b – bloc hydrophobe), où le bloc hydrophobe est composé d'au moins 50 % de polyméthacrylate de méthyle, le reste étant formé d'un mélange de monomères
20 méthacrylates ou acrylates, de préférence de monomères d'acrylate de n-butyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle.
6. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 5, présentant une masse moléculaire en poids comprise entre 10 kg/mol et 400 kg/mol.
7. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel
25 ledit premier bloc hydrophile et/ou ledit deuxième bloc hydrophobe est

susceptible d'être obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, de préférence par polymérisation SFRP.

8. Copolymère selon la revendication 7, dans lequel ledit premier bloc hydrophile et/ou ledit deuxième bloc hydrophobe est susceptible d'être obtenu par polymérisation SFRP en présence d'au moins une alcoxyamine, de préférence une monoalcoxyamine de formule (I) :



9. Utilisation d'un copolymère à blocs amphiphile selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 en tant qu'additif pour la fabrication d'une membrane polymère de filtration, notamment de microfiltration ou d'ultrafiltration.

10. Membrane polymère, notamment de microfiltration ou d'ultrafiltration, caractérisée en ce qu'elle comprend une matrice polymère hydrophobe et un copolymère à blocs amphiphile selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

11. Membrane polymère selon la revendication 10, dans laquelle la matrice polymère hydrophobe comprend un polymère fluoré, de préférence un homopolymère de polyfluorure de vinylidène.

12. Membrane polymère selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, comprenant 60 à 90 % en poids de ladite matrice polymère hydrophobe et 10 à 40 % en poids dudit copolymère à blocs amphiphile.

13. Membrane polymère selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, susceptible d'être obtenue par un procédé d'inversion de phase, à

partir d'une solution contenant ladite matrice polymère hydrophobe, ledit copolymère à blocs amphiphile, et le cas échéant un ou plusieurs autres additifs, en solution dans un solvant.

5 **14.** Membrane polymère selon la revendication 13, susceptible d'être obtenue par un procédé d'inversion de phase à partir d'une solution contenant les proportions en poids suivantes :

- 10 à 40 % de ladite matrice polymère hydrophobe, en particulier de PVDF ;
- 0,1 à 30 % en poids dudit copolymère à blocs amphiphile ;
- 10 - 40 à 90 % de solvant ;
- le cas échéant, 0 à 20 % en masse d'additif(s) autre(s).

15. Utilisation d'une membrane polymère selon l'une quelconque des revendications 10 à 14 pour le traitement d'effluents, en particulier de l'eau.

1/2

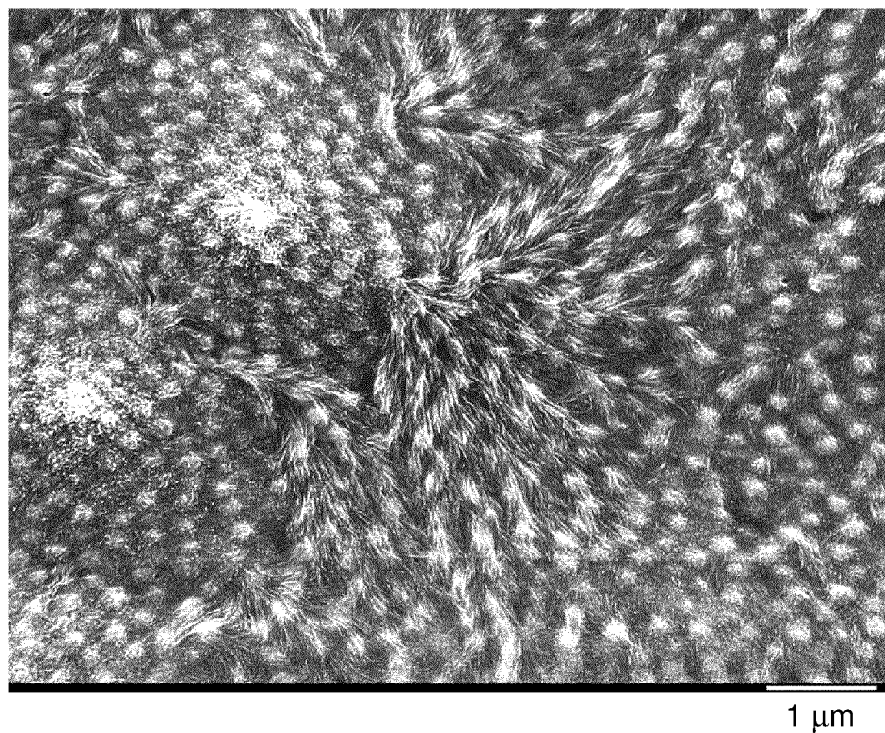


FIG. 1

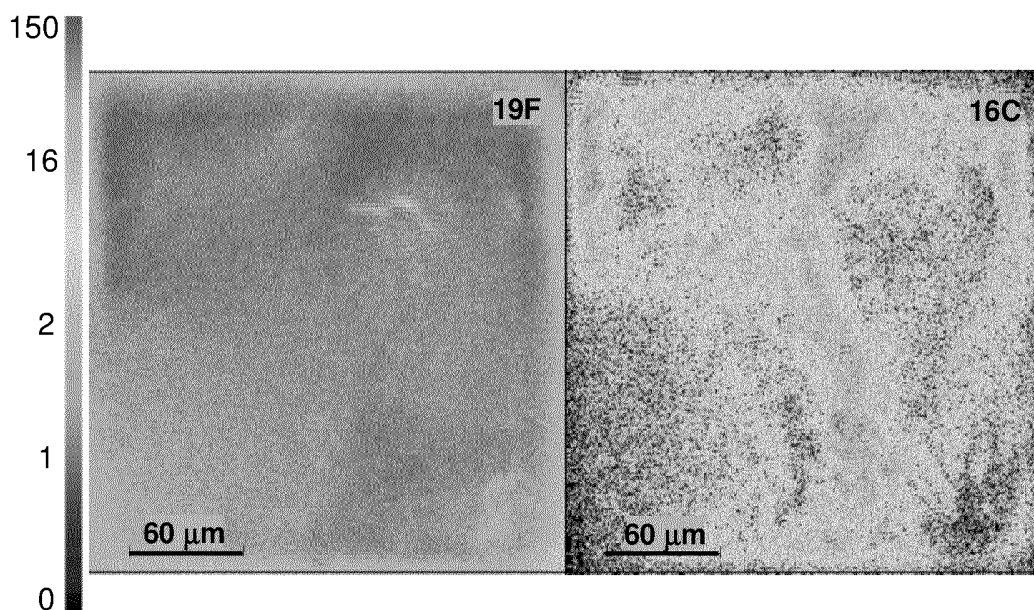


FIG. 2

2/2

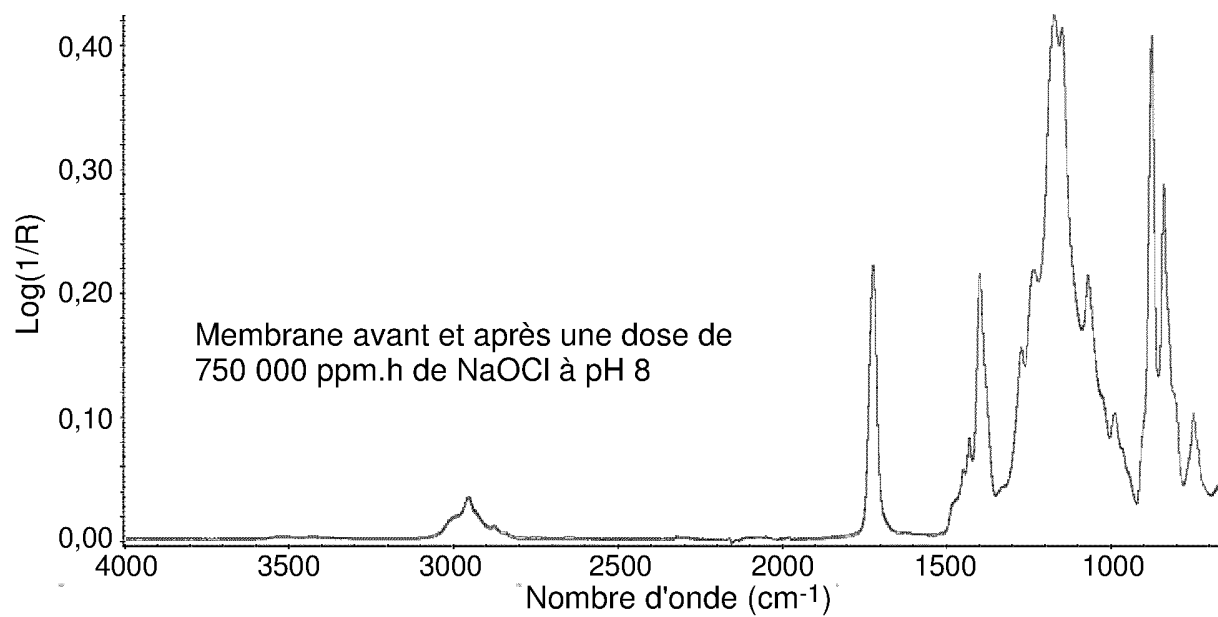


FIG. 3

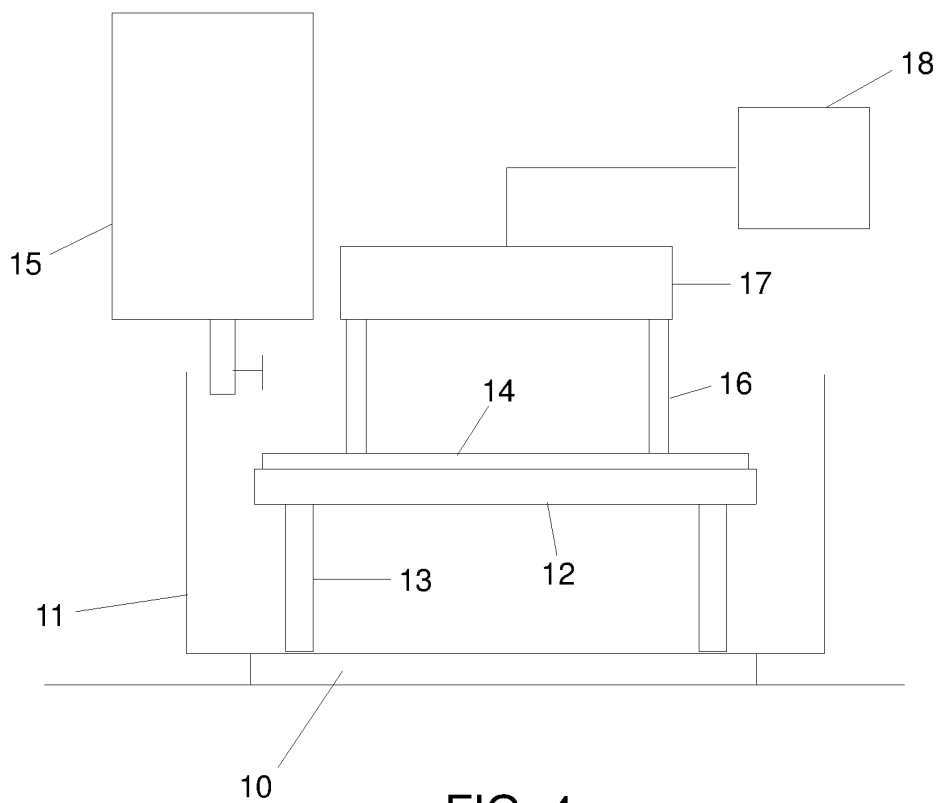


FIG. 4

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 778216
FR 1352218

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	WO 2010/051150 A1 (ARKEMA INC [US]; KOSAR WALTER [US]; MACY NOAH E [US]; SCHMIDT SCOTT C) 6 mai 2010 (2010-05-06) * page 1, ligne 4-10 * * page 4, ligne 25-29 * * page 5, ligne 20 - page 6, ligne 10 * * page 9, ligne 8-20; exemple 1 * -----	1-15	C08F220/00 C08F220/18 B01D71/34 C02F1/00
A	US 5 190 989 A (HIMORI SHUNICHI [JP]) 2 mars 1993 (1993-03-02) * colonne 1, ligne 14-16,32 * * Exemple préparatoire 2; exemple 4 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F B01D C08L
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		10 juin 2013	Plehiers, Mark
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>			
<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1352218 FA 778216**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10-06-2013

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010051150 A1	06-05-2010	AU 2009309069 A1	06-05-2010
		CN 102196849 A	21-09-2011
		EP 2349523 A1	03-08-2011
		JP 2012506772 A	22-03-2012
		KR 20110081310 A	13-07-2011
		US 2011207841 A1	25-08-2011
		WO 2010051150 A1	06-05-2010

US 5190989 A	02-03-1993	AUCUN	



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 778216
FR 1352218

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	WO 2010/051150 A1 (ARKEMA INC [US]; KOSAR WALTER [US]; MACY NOAH E [US]; SCHMIDT SCOTT C) 6 mai 2010 (2010-05-06) * page 1, ligne 4-10 * * page 4, ligne 25-29 * * page 5, ligne 20 - page 6, ligne 10 * * page 9, ligne 8-20; exemple 1 * -----	1-15	C08F220/00 C08F220/18 B01D71/34 C02F1/00
A	US 5 190 989 A (HIMORI SHUNICHI [JP]) 2 mars 1993 (1993-03-02) * colonne 1, ligne 14-16,32 * * Exemple préparatoire 2; exemple 4 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F B01D C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juin 2013		Plehiers, Mark	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>			
<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1352218 FA 778216**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10-06-2013

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010051150 A1	06-05-2010	AU 2009309069 A1	06-05-2010
		CN 102196849 A	21-09-2011
		EP 2349523 A1	03-08-2011
		JP 2012506772 A	22-03-2012
		KR 20110081310 A	13-07-2011
		US 2011207841 A1	25-08-2011
		WO 2010051150 A1	06-05-2010

US 5190989 A	02-03-1993	AUCUN	
