

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 mars 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/22245 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
B01D 71/52, 53/22
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02833
- (22) Date de dépôt international :  
12 septembre 2001 (12.09.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
00/11811 15 septembre 2000 (15.09.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SANCHEZ, José-Gregorio [FR/FR]; 96, Avenue Paul Riquet, F-34160 Castries (FR). GRAMAIN, Philippe [FR/FR]; 10, Clos du Cinsault, F-34980 Saint Gely du Fesc (FR).
- (74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; 109, Boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MEMBRANES FOR SELECTIVE GAS SEPARATION

(54) Titre : MEMBRANES POUR LA SEPARATION SELECTIVE GAZEUSE

(57) Abstract: The invention concerns a membrane for selective gas separation. The membrane consists of an ethylene oxide copolymer or a polymeric material obtained by crosslinking such a copolymer. Said copolymer is characterised in that it consists of at least 30 % in number of -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- units derived from ethylene oxide, and at least 2 % in number of -CHR-CH<sub>2</sub>O- units derived from an oxirane bearing a crosslinkable substituent R and/or of -CHR<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>O- units derived from an oxirane bearing a non-crosslinkable substituent R<sub>1</sub>. The membranes are particularly useful for separating hydrophilic gases contained in a gas mixture.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une membrane pour la séparation sélective gazeuse. La membrane est constituée par un copolymère d'oxyde d'éthylène ou par un matériau polymère obtenu par réticulation d'un tel copolymère. Ledit copolymère est caractérisé en ce qu'il est constitué par au moins 30 % en nombre d'unités -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- dérivées de l'oxyde d'éthylène, et au moins 2 % en nombre d'unités -CHR-CH<sub>2</sub>O- dérivées d'un oxirane portant un substituant R réticulable et/ou d'unités -CHR<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>O- dérivées d'un oxirane portant un substituant non réticulable R<sub>1</sub>. Les membranes sont particulièrement utiles pour la séparation de gaz hydrophiles contenus dans un mélange de gaz.



WO 02/22245 A1

### Membranes pour la séparation sélective gazeuse

La présente invention concerne l'utilisation d'une membrane ou d'un film élastomère hydrophile, biocompatible et biodégradable pour la séparation sélective d'un mélange gazeux.

La séparation gazeuse à l'aide de membranes constituées par des polymères est un procédé en pleine évolution et elle est utilisée dans de nombreux domaines de l'industrie.

Divers procédés de séparation et de purification de gaz et notamment d'hydrogène sont mis en œuvre dans des installations comportant de très grandes surfaces membranaires (Avrillon, et al, « Les Techniques de Séparation de Gaz par Membranes », Revue de l'Institut Français du Pétrole, 45, 4, juillet-août 1990).

Dans le domaine du traitement des gaz naturels ou de synthèse, la séparation et la purification des composants sont indispensables pour répondre aux besoins croissants des utilisateurs. Ainsi, le gaz naturel brut et les composants dérivés doivent être débarrassés entre autre du gaz carbonique contenu par une opération dite de désacidification. Dans ce contexte, les procédés par membranes organiques présentent de nombreux avantages (faible investissement, faible consommation d'énergie) pour autant que les membranes présentent un pouvoir de séparation et une productivité élevés.

L'élaboration de membranes organiques semi-perméables et leurs utilisations pour la séparation gazeuse ont été envisagées à partir de polymères de structures très variées. Si les polymères les plus étudiés sont les polymères vitreux, tels que par exemple les polyimides, les polysulfones et les polyphénylène oxydes, les élastomères tels que les polysiloxanes par exemple présentent aussi un grand intérêt. Les polymères vitreux ont en général une bonne sélectivité, mais leur perméabilité est souvent insuffisante, alors que les élastomères ont une bonne perméabilité, mais sont moins sélectifs (A. Stern, J. of Membr. Sci. 94, 1994 ; S. T. Hwang, et al., Separation Science, 9(6) 1974). De manière générale, il a été constaté

qu'il existe une relation inverse entre sélectivité et perméabilité : meilleure est la sélectivité, plus faible est la perméabilité.

Dans le domaine de l'emballage des végétaux (fruits et légumes) et afin de ralentir les phénomènes internes de maturation, il est apparu nécessaire de contrôler l'humidité ambiante et l'intensité respiratoire du végétal emballé conduisant à une absorption d'oxygène et une libération de gaz carbonique. Ainsi, la diminution de la teneur en oxygène et/ou l'augmentation de la teneur en dioxyde de carbone de l'atmosphère dans laquelle le végétal est confiné ont pour effet de ralentir son métabolisme. Cependant, de très fortes concentrations en gaz carbonique et de trop faibles concentrations en oxygène peuvent entraîner une fermentation susceptible d'altérer l'aspect et les propriétés organoleptiques du végétal. Il est donc nécessaire d'ajuster la perméabilité des films en fonction des végétaux à conserver.

FR-2776534 (SEB) décrit des membranes ayant une bonne perméabilité et une bonne sélectivité vis à vis du dioxyde de carbone, et leur utilisation pour la conservation de fruits et légumes. Ces membranes comportent un support comprenant un polymère poreux hydrophobe revêtu d'une couche de silicone non poreuse renforcée par des particules minérales adaptées à réguler les transferts de vapeur d'eau. Les performances de ces membranes pour l'application envisagée sont cependant limitées par le caractère hydrophobe du polymère utilisé et par sa faible tenue mécanique qui nécessite l'utilisation d'un support.

US-5254354 (Landec Corporation, Menlo Park, CA) décrit des membranes dont la perméabilité varie radicalement et réversiblement en fonction de la température. Ces membranes sont constituées de polymères à chaînes latérales cristallisables et particulièrement des petites chaînes de polyoxyde d'éthylène.

US-5506024 (Atochem, FR) décrit des films thermo-plastiques élastomères à base de polyetheresteramide avec notamment des blocs de polyéthylène glycol. Ces films sont très perméables à la vapeur d'eau et à de nombreux gaz.

Le but de la présente invention est de fournir des membranes en élastomère présentant simultanément une bonne perméabilité et une bonne sélectivité vis à vis d'un composé gazeux donné, une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être utilisées sous forme de films auto-supportés très minces, une hydrophilie contrôlée et une bonne biodégradabilité dues à leur composition chimique.

La présente invention a donc pour objet une membrane pour la séparation gazeuse sélective, un procédé pour la séparation gazeuse mettant en œuvre ladite membrane, ainsi que l'application du procédé à la séparation et l'élimination de l'oxyde de carbone contenu dans un mélange gazeux et à la conservation des fruits et légumes frais.

La membrane élastomère selon la présente invention est constituée par un copolymère d'oxyde d'éthylène (I) ou par un matériau polymère obtenu par réticulation et/ou par greffage d'un tel copolymère (I), ledit copolymère (I) étant caractérisé en ce qu'il est constitué par :

- au moins 30% en nombre d'unités  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  dérivées de l'oxyde d'éthylène (désignées ci-après par "unités OE"), et
- au moins 2% en nombre d'unités  $-\text{CHR}-\text{CH}_2\text{O}-$  dérivées d'un oxirane portant un substituant R réticulable (désignées ci-après par "unités OER") et/ou d'unités  $-\text{CHR}_1-\text{CH}_2\text{O}-$  dérivées d'un oxirane portant un substituant non réticulable  $\text{R}_1$  (désignées ci-après par "unités OER1").

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, tous les substituants réticulables R sont identiques et/ou tous les substituants non réticulables  $\text{R}_1$  sont identiques. Dans un autre mode de réalisation, le copolymère porte des substituants R différents et/ou des substituants  $\text{R}_1$  différents, ce qui permet d'ajuster certaines propriétés des membranes.

Les proportions respectives des différentes unités OE, OER et OER1 sont choisies de telle sorte que le polymère présente, éventuellement après réticulation, une cristallinité suffisamment faible pour ne pas nuire à la perméabilité de la membrane, une tenue mécanique suffisante pour la membrane, et un caractère hydrophile/hydrophobe adapté à

l'utilisation envisagée pour la membrane, notamment pour favoriser la diffusion des gaz solubles dans l'eau, tels que CO<sub>2</sub> par exemple. Des choix particuliers effectués dans le domaine de composition précité permettent d'ajuster les propriétés et les caractéristiques de la membrane au traitement d'un mélange gazeux ou d'un gaz particulier.

Lorsque les membranes sont destinées à être utilisées à des températures faibles, il est préférable d'utiliser un copolymère plus riche en unités -OER- et/ou en unités --OER1-. Lorsque les membranes sont destinées à être utilisées à des températures plus élevées, supérieures à environ 60°C, la cristallinité d'un poly(oxyéthylène) tend à disparaître et l'on peut donc utiliser des copolymères ayant une teneur très élevée en unités -OE-. Dans ce cas cependant, il peut être utile d'améliorer la tenue mécanique de la membrane en réticulant le copolymère à un degré plus ou moins important en fonction du résultat souhaité.

Le substituant R<sub>1</sub> est choisi parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 16 atomes de carbone (plus particulièrement les radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone), les radicaux comprenant une ou plusieurs fonctions thioéther et/ou une ou plusieurs fonctions éther (par exemple des radicaux  $-(CH_2)_n-O-((CH_2)_m-O)_p-R'$ , R' étant H, un alkyle ou un phényle,  $0 \leq n \leq 4$ ,  $1 \leq m \leq 4$  et  $0 \leq p \leq 20$ ), les radicaux comprenant un groupe carboxyle ou un groupe hydroxyle (par exemple -CH<sub>2</sub>OH ou  $-(CH_2)_n-COOCH_3$ ). Il est particulièrement avantageux d'utiliser, pour la membrane de l'invention, un copolymère contenant des unités -OER1- dans lesquelles R<sub>1</sub> est CH<sub>3</sub>, lesdites unités étant dérivées de l'oxyde de propylène.

R est un substituant qui permet de réticuler le copolymère (I). R peut être un radical comprenant une fonction réticulable par substitution, telle que par exemple un radical haloalkyle, les radicaux halométhyle ou haloéthyle étant particulièrement préférés, en particulier le radical chlorométhyle.

Le substituant R peut aussi être un radical comprenant une fonction réticulable par addition, par exemple une

double liaison  $>C=C<$  ou une triple liaison  $-C\equiv C-$ . On peut citer en particulier les radicaux alkényles  $CH_2=CH-(CH_2)_q-$  dans lesquels  $1 \leq q \leq 6$  et les radicaux  $CH_3-(CH_2)_y-CH=CH-(CH_2)_x-$  dans lesquels  $0 \leq x+y \leq 5$  et  $0 \leq x$ , en particulier  
5 ceux qui ont de 3 à 10 atomes de carbone, tels que  $-CH_2OCH_2-CH=CH_2$  ou  $-CH_2-CH=CH-CH_3$ . On peut également citer les radicaux allyloxyalkylènes ayant de 4 à 8 atomes de carbone, par exemple  $-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$ .

Le substituant R peut en outre être un radical réticu-  
10 lable par irradiation UV ; parmi ces radicaux, on peut citer ceux qui comportent une double liaison  $>C=C<$  ou une triple liaison  $-C\equiv C-$ . R peut aussi comporter une double liaison activée capable de réticuler par cycloaddition ; à titre d'exemple, on peut citer les groupes cinnamates ou chalcone.  
15 De tels groupes peuvent notamment être incorporés au copolymère par greffage sur les substituants haloalkyles.

Un copolymère (I) peut être réticulé par irradiation de rayons  $\gamma$ , d'électrons, ou d'autres particules énergétiques. Dans ce cas, la présence d'unités récurrentes OER n'est pas  
20 indispensable. La radiation très énergétique utilisée peut créer par arrachement d'atomes des radicaux très réactifs qui réagissent entre eux, les performances étant améliorées par addition de molécules donneuses de protons, par exemple de l'eau. Selon la composition des copolymères et la nature  
25 des unités récurrentes qui les constituent, les membranes pourront présenter un caractère thermoplastique dû à une cristallinité résiduelle qui être mise à profit pour faciliter la mise en forme. Ainsi, un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'épichlorhydrine EO/EP dans lequel le  
30 substituant R est un radical chloroéthyle non réticulé et le rapport en nombre EO/EP est de 90/10, contient à température ambiante une cristallinité qui représente environ 20% de celle d'un POE pur.

Une membrane selon l'invention aura de préférence une  
35 épaisseur entre 10 et 100  $\mu m$  si elle est destinée à être utilisée sous forme autosupportée. Une membrane très mince ayant par exemple une épaisseur de quelques microns, est de préférence déposée sur un support poreux.

Les membranes comprenant des unités OE et des unités OER et les membranes comprenant des unités OE, des unités OP (dérivées d'oxyde de propylène) et des unités OER dans lesquelles R est un haloalkyle sont particulièrement utiles  
5 comme membranes dans un procédé de traitement d'un mélange gazeux visant à séparer sélectivement le dioxyde de carbone. Les copolymères d'oxyde d'éthylène (OE) et d'haloalkyle, en particulier lorsque l'haloalkyle est une épihalohydrine (EH), peuvent être utilisés pour élaborer des films  
10 hydrophiles qui ont une température de transition vitreuse faible (entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$ ) et qui présentent à la fois une perméabilité élevée et une bonne sélectivité pour le dioxyde de carbone. Pour la séparation du dioxyde de carbone contenu dans un mélange gazeux, on utilise avantageusement  
15 une membrane obtenue à partir d'un copolymère d'oxyde d'éthylène (OE) et d'épichlorhydrine (EP) dans lequel le rapport en nombre des deux comonomères est de préférence tel que  $50/50 < \text{OE/EP} < 98/2$ , plus particulièrement  $70/30 < \text{OE/EP} < 95/5$ . Dans ces copolymères, on peut  
20 avantageusement remplacer une partie des unités oxyde d'éthylène par des unités oxyde de propylène.

Les copolymères (I) peuvent être obtenus par des procédés de l'art antérieur tels que par copolymérisation anionique ou cationique d'oxyde d'éthylène et d'oxirane portant  
25 un groupe R et/ou d'oxirane portant un groupe  $\text{R}^1$ . La polymérisation cationique met en œuvre notamment un catalyseur du type Vandenberg et implique le plus souvent un mécanisme de coordination. On peut en outre utiliser avantageusement les copolymères commercialisés sous forme  
30 non réticulée. A titre d'exemple de copolymères OE/EP, on peut citer les copolymères commercialisés par la société DAISO sous la dénomination Epichlomer ou par la société ZEON sous la dénomination Hydrin. Ces copolymères sont constitués par des unités de différents oxiranes substitués ou non,  
35 dérivés notamment de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène, de l'épichlorhydrine et de l'éther allyle glycidique.

Les membranes sont élaborées par mise en forme d'une composition contenant le copolymère (I), et éventuellement une charge minérale ou une charge organique. La mise en forme peut se faire par exemple par extrusion ou par  
5 enduction, ce qui permet d'obtenir des films réticulés ou non de très faibles épaisseurs, de l'ordre de quelques micromètres. Les masses moléculaires en poids des copolymères utilisés seront adaptées au procédé de mise en forme choisi et à l'application visée. Ainsi, on utilisera  
10 préférentiellement des masses moléculaires en poids élevées, obtenue typiquement par polymérisation cationique, pour favoriser la tenue mécanique des films.

Si l'on utilise, pour l'élaboration d'une membrane selon l'invention, un copolymère qui doit subir une  
15 réticulation, la composition de copolymère (I) contient en outre les réactifs appropriés, par exemple un agent de réticulation, un capteur d'acide (lorsque la réaction de réticulation libère un composé acide) et éventuellement un accélérateur de réticulation. La réticulation peut être  
20 effectuée pendant ou après la mise en forme des membranes. Le taux de réticulation du copolymère utilisé pour l'élaboration d'une membrane doit être suffisant pour assurer la cohésion et la tenue mécanique de la membrane. La réticulation et notamment la quantité d'agent réticulant  
25 sont adaptées de préférence pour que 2 à 20% des motifs -OER- participent à la réticulation. Lorsque le comonomère est l'épichlorhydrine, l'agent réticulant, qui est généralement di- ou tri-fonctionnel, est choisi avantageusement parmi ceux qui réagissent avec le radical chloro-  
30 méthyle pour former HCl ou un sel chlorure. A titre d'exemple, on peut citer l'acide trithiocyanurique ou ses sels commercialisés sous la marque Zysnet® par la société Zeon, le 6-méthyl-quinoxaline-2,3-dithiocarbonate commercialisé sous la marque Daisonet par la société Daiso. De  
35 manière générale, on peut utiliser des composés di- ou pluri-fonctionnels comportant des groupes réactifs du type thiol ou leurs sels, des alcools, des alcoolates ou des amines. Ainsi, par exemple on utilisera avantageusement le

2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (Bismuththiol) ou ses sels, les composés bis(aminopropyl)éther, tels que par exemple les produits commercialisés sous la marque Jeffamine® par la société Huntsman et les amines cycliques telles que le 1,4-  
5 diazabicyclo(2.2.2)octane commercialisé sous la marque Dabco par la société Air Products and Chemicals. Le taux de réticulation est contrôlé par la quantité d'agent de réticulation, la température et la durée du traitement.

Suivant la nature des unités OER et OER1 entrant dans  
10 la composition du copolymère, la réaction de réticulation peut être initiée par voie thermique, par voie photochimique et radiative ou par micro-onde. Ainsi lorsque la membrane est élaborée par extrusion ou enduction, la réaction de réticulation peut se faire pendant ou après la mise en  
15 forme.

Dans un mode de réalisation particulier, on prépare une membrane d'un matériau réticulé portant des groupes  $R^1$ , en réticulant partiellement un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'un oxirane portant des groupes réticulables R haloalkyle,  
20 de préférence chlorométhyle, et en faisant réagir le matériau partiellement réticulé obtenu avec un composé approprié capable de réagir avec les groupes haloalkyles en fixant des groupes  $R^1$ . Dans ce cas particulier, les groupements  $R^1$  sont introduits dans la membrane, non pas  
25 lors de l'élaboration du copolymère, mais lors de l'élaboration de la membrane à partir d'un copolymère. On utilise dans ce cas, pour l'élaboration de la membrane, une composition contenant le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'un oxirane portant des groupes réticulables R, un agent de  
30 réticulation (en une quantité inférieure à celle qui serait nécessaire pour réticuler tous les groupes R) et un composé capable de réagir avec les groupes R qui ne participent pas à la réticulation. La réaction peut se faire lors de l'extrusion en même temps que la réticulation ou bien par un  
35 traitement ultérieur. Ce mode de réalisation particulier est intéressant car il permet d'éviter l'utilisation d'oxiranes portant des substituants  $R^1$  qu'il est souvent coûteux ou difficile, voire impossible de produire.

Les membranes de l'invention sont particulièrement efficaces pour la séparation sélective de mélanges gazeux. La présence des unités OE leur confère un caractère hydrophile, qui peut être modulé par la présence d'unités  
5 OER ou OER1 à caractères hydrophobes. Les membranes OE/EP en particulier sont très efficaces pour la séparation sélective d'un gaz hydrophile contenu dans un mélange gazeux, en particulier le dioxyde de carbone. C'est pourquoi les membranes de l'invention, en particulier celles qui sont  
10 élaborées à partir de copolymères d'oxyde d'éthylène et d'épichlorhydrine, présentent un grand intérêt dans divers domaines de l'industrie mettant en jeu du dioxyde de carbone. On citera par exemple l'utilisation pour la séparation et l'élimination du dioxyde de carbone contenu  
15 dans les gaz naturels ou industriels (désacidification des gaz) ou pour la conservation de végétaux (fruits et légumes).

La présente invention est décrite plus en détail par référence aux exemples donnés ci-après, auxquels l'invention  
20 n'est toutefois pas limitée.

### Exemple 1

#### Préparation des membranes réticulées à partir de copolymères d'oxyde d'éthyle (OE) et d'épichlorhydrine (EP).

On a préparé les membranes 100, 200-1, 200-2, 300-1,  
25 400-1, 400-2, 1200a, 1300a et 1100c à l'aide de copolymères dont les compositions (en nombre de moles) sont indiquées dans le tableau I, selon le mode opératoire suivant. Le copolymère utilisé pour la membrane 300-1 est commercialisé sous la dénomination Hydrin C2000 par la société Zeon.

30 10 g de copolymère sont mis en solution dans 250 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile. Pour les copolymères riches en épichlorhydrine, une partie de l'acétonitrile est remplacée par du dichlorométhane. Après dissolution complète, la solution est concentrée par évaporation à froid pour obtenir environ  
35 60 ml de solution visqueuse. On ajoute 0,5 g de K-Bismuthiol préalablement dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile. La solution est ensuite coulée sur un support plat anti-adhésif, séchée

à température ambiante, puis traitée en étuve 10 minutes à 150°C.

La réticulation est contrôlée par mesure des taux de gonflement des membranes dans l'eau et dans le dichloro-  
5 méthane.

### Exemple 2

#### Préparation des membranes non réticulées

On a préparé les membranes 500 et 600 à partir de copolymères dont les compositions (en nombre de moles) sont  
10 indiquées dans le tableau I, et la membrane 700 à partir d'un homopolymère d'épichlorhydrine, à titre comparatif.

On a mis en œuvre le mode opératoire de l'exemple 1, en omettant l'agent de réticulation.

### Exemple 3

#### 15 Mesure de la perméabilité des membranes aux gaz purs

Les mesures de perméabilité aux gaz purs ont été réalisées par la méthode dite manométrique basée sur la norme ASTM D 1434 (Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting,  
20 reaprouved 1988). On a utilisé en outre une enceinte à température contrôlée ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) et des capteurs de pression de très grande précision (MKS Baratron 0-100 mbar). L'exploitation des données est basée sur la résolution des équations de Fick pour la diffusion gazeuse dans un film  
25 dense selon S.W. Rutherford and D.D. Do, [Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes, Adsorption, 3, (1997) 283-312].

L'appareillage est essentiellement composé d'un module membranaire adapté à la géométrie plane des films, ledit  
30 module étant connecté en amont à un compartiment permettant une alimentation gazeuse (jusqu'à 7 bar). En aval se trouve un compartiment formant un volume calibré. Un système de vide (primaire et secondaire, jusqu'à  $10^{-9}$  mbars) permet de réaliser un dégazage poussé des membranes et des deux  
35 compartiments (amont et aval). Après le dégazage, une pression constante de 3 bars est introduite du côté amont

pendant que l'augmentation de pression dans le volume calibré en aval est enregistrée (à travers un système d'acquisition de données couplé avec un ordinateur) en fonction du temps. La courbe obtenue présente une partie 5 transitoire (time lag) et une partie permanente, la perméabilité étant déduite de cette dernière.

Les propriétés de perméabilité des membranes préparées selon les exemples 1 et 2, mesurées en gaz purs, sont rassemblées dans le tableau (I) ci-dessous. Il s'agit de la 10 perméabilité Barrer exprimée en  $10^{-10} \text{cm}^3 \text{STP} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ . La sélectivité est le rapport des perméabilités.

Les résultats confirment que les membranes obtenues à partir d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'épichlorhydrine présentent d'excellentes performances pour la 15 séparation du dioxyde de carbone contenu dans un mélange gazeux, tant en terme de perméabilité que de sélectivité. L'exemple comparatif réalisé à partir d'une membrane d'homopolymère d'épichlorhydrine montre la très faible perméabilité à  $\text{CO}_2$  de cette membrane.

Tableau (I)

Références membrane	100	200-1	200-2	300-1	400-2	400-1	700	500	600	1200a	1300a	1100c
% EO/EP/OP	93/7/0	83/17/0	83/17/0	50/50/0	96/4/0	96/4/0	0/100/0	85/2/13	50/0/50	55,9/44,1	61/39	87/13
Epaisseur en microns	429	522	200	590	250	486	850	212	550	100	110	330
<b>Perméabilité</b>												
CH <sub>4</sub>	6,2	4,5	4,6	3,3	3,9	3,3		4,9	10,0	0,35		
CO <sub>2</sub>	104	75,0	84,8	17,6	66,5	58,7	0,33	180	97,8	15,1	21,8	69,4
H <sub>2</sub>	9,5	8,5	7,5	5,2	8,0	5,5		12,4		2,95	4,5	7,7
He	7,5	5,0	2,7	3,9	4,3	3,3		8,2		2,5	2,7	4,3
N <sub>2</sub>	1,7	2,0	1,5	0,55	4,1	0,95	0,25	3,6	5,8	1,4	3,6	1,4
O <sub>2</sub>	4,6	4,0	5,7	1,1	3,1	2,8		8,5	9,5	1	1,3	7,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	15,2	-	11,5	3,0	8,15	-		42,4				
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	39,8	-	-	23,0	10,8	-		13,4				
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	59,7	-	82,5	89,0	46,7	-		101,0				
<b>Sélectivité</b>												
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	61	37,5	56,5	32	16,2	18	1,3	50	16,9	10,8	6,1	49,6
CO <sub>2</sub> /He	14	15	31,4	4,5	15,5	18		22		6,0	8,1	16,1
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	11	8,8	11,3	3,5	8,3	10,4		14,5		5,1	4,8	9,0
CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	23	18,8	14,9	16	21,5	21		21,2	10,3	15,1	16,8	9,6
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	17	16,7	18,4	16	17,1	18		36,7	9,8	43,1	-	
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	2,7	2,0	3,8	2,0	0,8	3,0		2,4	1,6	0,7	0,4	5,1

### Revendications

1. Membrane pour la séparation sélective gazeuse, constituée par un copolymère d'oxyde d'éthylène (I) ou par un matériau polymère obtenu par réticulation d'un tel copolymère (I), ledit copolymère (I) étant caractérisé en ce qu'il est constitué par :
- au moins 30% en nombre d'unités  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  dérivées de l'oxyde d'éthylène, et
  - 10 - au moins 2% en nombre d'unités  $-\text{CHR}-\text{CH}_2\text{O}-$  dérivées d'un oxirane portant un substituant R réticulable et/ou d'unités  $-\text{CHR}_1-\text{CH}_2\text{O}-$  dérivées d'un oxirane portant un substituant non réticulable  $\text{R}_1$ .
2. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que tous les substituants réticulables R sont identiques et/ou tous les substituants non réticulables  $\text{R}_1$  sont identiques.
3. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère porte des substituants R différents et/ou des substituants  $\text{R}_1$  différents.
- 20 4. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substituant  $\text{R}_1$  est choisi parmi les radicaux alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone, les radicaux comprenant une ou plusieurs fonctions éther ou thioéther, et les radicaux comprenant un groupe carboxyle ou un groupe hydroxyle.
5. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substituant R est un substituant qui permet de réticuler le copolymère (I).
- 30 6. Membrane selon la revendication 5, caractérisée en ce que ce R est un radical comprenant une fonction réticulable par substitution ou par addition.
7. Membrane selon la revendication 6, caractérisée en ce que R est un radical haloalkyle ou un radical comprenant une double liaison  $>\text{C}=\text{C}<$  ou une triple liaison  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ .
- 35

8. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substituant R est un radical réticulable par irradiation UV.

5 9. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est constituée par un matériau obtenu par réticulation par irradiation de rayons  $\gamma$  ou d'électrons d'un copolymère (I).

10 10. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est élaborée à partir d'un copolymère d'oxyde d'éthylène OE et d'épichlorhydrine EP, dans lequel le rapport en nombre d'unités OE/EP est compris entre 50/50 et 98/2.

15 11. Procédé de séparation gazeuse sélective d'un mélange gazeux, caractérisé en ce qu'il comprend une étape au cours de laquelle on fait passer le mélange gazeux à travers une membrane selon l'une des revendications 1 à 10.

20 12. Procédé de séparation sélective de dioxyde de carbone contenu dans un mélange gazeux, caractérisé en ce qu'il comprend une étape au cours de laquelle on fait passer le mélange gazeux à travers une membrane selon l'une des revendications 1 à 10.

25 13. Procédé de conservation de fruits et de légumes frais, caractérisé en ce qu'il consiste à placer lesdits fruits ou légumes dans une enveloppe constituée par une membrane selon l'une des revendications 1 à 10.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/FR 01/02833

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01D71/52 B01D53/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 37 604 A (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG) 11 May 1994 (1994-05-11) claims 4,5	1-7, 10
A	US 5 936 004 A (ALTMEIER PATRICK) 10 August 1999 (1999-08-10) column 2, line 25 - line 57; claim 1	1, 10, 11
A	US 5 254 354 A (STEWART RAY F) 19 October 1993 (1993-10-19) cited in the application *le document en entier*	1, 12, 13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  18 December 2001		Date of mailing of the international search report  02/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Faria, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No <b>PCT/FR 01/02833</b>
--

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4237604	A	11-05-1994	DE 4237604 A1	11-05-1994
			BR 9304516 A	20-12-1994
US 5936004	A	10-08-1999	DE 19507104 A1	05-09-1996
			DE 59605623 D1	24-08-2000
			WO 9626971 A1	06-09-1996
			EP 0812339 A1	17-12-1997
US 5254354	A	19-10-1993	US 5577380 A	26-11-1996
			US 5783302 A	21-07-1998
			AT 152996 T	15-05-1997
			CA 2097908 A1	08-06-1992
			DE 69126145 D1	19-06-1997
			DE 69126145 T2	11-12-1997
			EP 0560901 A1	22-09-1993
			ES 2103922 T3	01-10-1997
			HK 1007996 A1	30-04-1999
			JP 6504972 T	09-06-1994
			WO 9210414 A1	25-06-1992

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dei	Internationale No
PCT/FR 01/02833	

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 CIB 7 B01D71/52 B01D53/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 42 37 604 A (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG) 11 mai 1994 (1994-05-11) revendications 4,5 -----	1-7,10
A	US 5 936 004 A (ALTHEIER PATRICK) 10 août 1999 (1999-08-10) colonne 2, ligne 25 - ligne 57; revendication 1 -----	1,10,11
A	US 5 254 354 A (STEWART RAY F) 19 octobre 1993 (1993-10-19) cité dans la demande *le document en entier* -----	1,12,13

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents  Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

<p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
---	--

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
18 décembre 2001	02/01/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Faria, C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs membres de familles de brevets

Den Internationale No  
PCT/FR 01/02833

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4237604	A	11-05-1994	DE 4237604 A1	11-05-1994
			BR 9304516 A	20-12-1994
US 5936004	A	10-08-1999	DE 19507104 A1	05-09-1996
			DE 59605623 D1	24-08-2000
			WO 9626971 A1	06-09-1996
			EP 0812339 A1	17-12-1997
US 5254354	A	19-10-1993	US 5577380 A	26-11-1996
			US 5783302 A	21-07-1998
			AT 152996 T	15-05-1997
			CA 2097908 A1	08-06-1992
			DE 69126145 D1	19-06-1997
			DE 69126145 T2	11-12-1997
			EP 0560901 A1	22-09-1993
			ES 2103922 T3	01-10-1997
			HK 1007996 A1	30-04-1999
			JP 6504972 T	09-06-1994
			WO 9210414 A1	25-06-1992