

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 541 292

②1 N° d'enregistrement national :

83 20833

⑤1 Int Cl³ : C 08 F 38/00; B 01 D 13/00; B 32 B 5/18,
27/06; C 08 F 4/52.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27 décembre 1983.

③0 Priorité : JP, 23 février 1983, n° 29 786/1983.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 34 du 24 août 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : SANYO CHEMICAL IN-
DUSTRIES, LTD et HIGASHIMURA Toshinobu. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Toshinobu Higashimura, Toshio Masuda,
Koichi Takada et Hidehiko Matsuya.

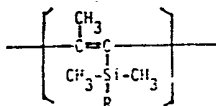
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Polymère de 1-alkyldiméthylsilyl-1-propyne, son procédé de production et son application à la formation d'une
membrane sélective perméable aux gaz.

⑤7 L'invention concerne un polymère nouveau doué d'une
très bonne perméabilité aux gaz et d'une très bonne sélecti-
vité.

Le polymère de l'invention, qui est un polymère de 1-alkyldi-
méthylsilyl-1-propyne, porte des motifs répétés de formule :



dans laquelle R est un radical alkyle ayant 1 à 12 atomes de
carbone.

Application à la formation d'une membrane douée d'une très
bonne perméabilité aux gaz et d'une très bonne sélectivité.

FR 2 541 292 - A1

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne un polymère filmogène. Elle a plus particulièrement trait à un polymère pouvant être utilisé pour la réalisation d'une membrane à perméabilité sélective.

5 On connaît jusqu'à présent comme matières permettant de produire des membranes sélectivement perméables divers polymères tels que, par exemple, des polydiméthylsiloxanes et leurs copolymères avec des polycarbonates ou autres (brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 980 456
10 et N° 3 874 986 ; et brevet japonais mis à l'inspection publique sous le N° 26504/1981) ; de même que des polymères oléfiniques tels qu'un polymère du 4-méthylpentène-1 (brevet japonais mis à l'inspection publique sous le N° 4203/1982). Toutefois, ces polymères ne peuvent pas satisfaire à toutes
15 les exigences fondamentales en vue de leur utilisation comme membranes douées de perméabilité sélective, à savoir une bonne perméabilité et une bonne sélectivité tout en permettant la formation d'un mince film.

En conséquence, la présente invention a pour
20 objet de trouver un polymère capable de former une membrane douée d'une très bonne perméabilité aux gaz.

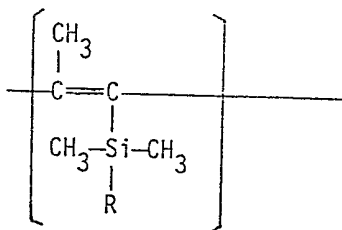
Un autre but de la présente invention est de trouver un polymère apte à former une membrane douée d'une très bonne sélectivité.

25 Un autre but de l'invention est de trouver un polymère qui puisse être aisément transformé en une membrane mince.

L'invention a en outre pour objet de proposer un article formé d'une membrane perméable sélective
30 permettant la séparation ou la concentration d'un gaz particulier d'un mélange de gaz, ayant une haute perméabilité gazeuse ainsi que d'autres propriétés.

En bref, ces buts de la présente invention ainsi que d'autres buts qui apparaîtront plus aisément dans ce
35 qui suit, ont été atteints d'une façon générale par un polymère porteur de motifs répétés de formule :

5



(1)

10 dans laquelle R est un radical alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone.

Sur les dessins annexés, les figures 1A et 1B sont des diagrammes représentant le spectre de résonance magnétique nucléaire d'un poly-1-triméthylsilylpropyne ; les figures 2 et 3 sont des diagrammes repré-
 15 sentant les spectres infrarouges respectifs d'un poly-1-triméthylsilylpropyne et d'un poly-1-n-propyldiméthylsilylpropyne.

Dans la formule (1), R est un radical alkyle qui peut être à chaîne droite ou ramifié. Des exemples
 20 de radicaux alkyle convenables comprennent les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tertio-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle et dodécyle. Parmi ces radicaux, on apprécie les radicaux alkyle qui contiennent 1 à 4 atomes de
 25 carbone, notamment le radical méthyle.

Le polymère portant les motifs répétés de formule (1) peut être formé par polymérisation d'un ou plusieurs 1-mono-(alkyle en C₁ à C₁₂)-diméthylsilylpropynes. Des monomères convenables comprennent, par exemple, le
 30 1-triméthylsilylpropyne (vendu par les firmes Petrarch System Inc. et Chisso Corp., T-3728), le 1-mono-n-propyldiméthylsilylpropyne, le 1-mono-n-hexyldiméthylsilylpropyne, le 1-mono-n-décyldiméthylsilylpropyne, etc., de même que les mélanges de deux ou plus de deux de ces
 35 composés. On apprécie notamment le 1-triméthylsilylpropyne.

On peut effectuer la polymérisation sous l'action catalytique d'un ou plusieurs composés comprenant des halogénures de métaux de transition du groupe V du Tableau

Périodique, tels que niobium et tantale. Des exemples de catalyseurs convenables comprennent NbCl_5 , TaCl_5 , NbBr_5 et TaBr_5 . On apprécie notamment TaCl_5 et TaBr_5 . Le catalyseur est habituellement utilisé en une quantité de
5 0,01 à 20 moles %, de préférence de 0,5 à 5 moles % sur la base du monomère.

On peut utiliser le catalyseur conjointement avec un ou plusieurs composés organiques d'aluminium comme cocatalyseur. Des composés organiques d'aluminium
10 convenables comprennent, par exemple, des trialkylaluminiums contenant ordinairement 1 à 5 atomes de carbone dans chaque radical alkyle, tels que le triméthylaluminium, le triéthylaluminium, le tri-n-propyl- ou le triisopropylaluminium et le tri-n-butyl- ou le triisobutylaluminium ;
15 des mono- ou dihalogéno-, di- ou mono-alkylaluminiums (trialkylaluminiums dont un ou deux radicaux alkyle sont substitués avec des atomes d'halogènes tels que Cl et Br), comme le monochlorodiméthylaluminium, le dichlorométhylaluminium, le monochlorodiéthylaluminium, le dichloréthylaluminium, etc. Parmi ces composés, on apprécie le triéthylaluminium, le monochlorodiéthylaluminium et le dichloréthylaluminium. Le rapport molaire du composé de
20 métal de transition du groupe V au composé organique d'aluminium est ordinairement de 1:1 à 1:0,01, notamment de
25 1:1 à 0,1:1. L'utilisation du cocatalyseur permet de polymériser des 1-mono-alkyldiméthylsilylpropynes ayant un radical alkyle supérieur (C_5 à C_{12}).

On peut conduire la polymérisation en présence d'un solvant. Des solvants convenables sont, par exemple,
30 des hydrocarbures comprenant des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, les o-, m- et p-xylènes, l'éthylbenzène, le styrène et le naphtalène, des hydrocarbures cycloaliphatiques tels que le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'éthylcyclohexane et le cyclohexène,
35 des hydrocarbures aliphatiques tels que le n-pentane, le n-hexane, l'isohexane, le n-heptane, le n-octane, l'isooctane, le 1-hexane, le 1-heptène, l'éther de pétrole, etc.; et des hydrocarbures halogénés tels que le 1,2-dichloréthane,

le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le 1,2,3-trichloropropane, le trichloréthylène, le chlorobenzène, le chloréthylbenzène, etc. ; de même que les mélanges de deux ou plus de deux de ces solvants. Parmi eux, on
5 apprécie le toluène, le cyclohexane, le n-hexane et le 1,2-dichloréthane. Le solvant est en général utilisé en une quantité donnant une concentration du monomère de 0,1 à 5 moles/litre, de préférence 1-2 moles/litre.

On peut ordinairement conduire la polymérisation
10 à une température de 30 à 100°C, de préférence de 50 à 100°C, notamment de 70 à 90°C pendant 12 à 36 heures.

Le produit polymérisé peut être purifié par tout procédé connu, par exemple par addition de la solution de polymère à une assez grande quantité d'un solvant
15 médiocre (tel que le méthanol) pour précipiter le polymère, l'opération étant suivie d'une filtration et d'un séchage.

Des polymères d'alkyldiméthylsilylpropynes ainsi obtenus sont des matières solides blanches sous la forme fibreuse ou pulvérulente .

20 La moyenne en poids du poids moléculaire des polymères, déterminée par la méthode de diffusion de la lumière, est habituellement d'au moins 10 000 et de préférence d'au moins 100 000. Des polymères obtenus en utilisant $TaCl_5$ ou $TaBr_5$ comme catalyseur ont un poids
25 moléculaire élevé, par exemple de 100 000 à 2 000 000 ou plus. La viscosité intrinsèque est en général d'au moins 0,5 dl/g, de préférence de 1,0 à 10,0 ou plus.

Des polymères conformes à la présente invention sont des produits filmogènes solubles dans divers solvants
30 organiques comme décrit ci-dessus (solvants de polymérisation) et ci-dessous (solvants pour la formation de membranes); ils sont particulièrement utiles pour la production de membranes perméables sélectives.

Pour produire la membrane, le polymère conforme
35 à la présente invention est dissous dans un ou plusieurs solvants pour former une solution du polymère qui est coulée de manière à former un film.

Des exemples de solvants convenables sont des hydrocarbures, par exemple des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène et le xylène, des hydrocarbures cycloaliphatiques tels que le cyclohexane et des hydrocarbures aliphatiques tels que le n-hexane et l'éther de pétrole ; et des hydrocarbures halogénés tels que le tétrachlorure de carbone, le trichloréthane, le trichloréthylène, etc.

Parmi ces solvants, on apprécie des hydrocarbures aliphatiques (point d'ébullition : généralement 30-99°C, de préférence 35-70°C ; notamment le n-hexane et l'éther de pétrole) et leurs mélanges avec une plus faible quantité (habituellement 0-50 %, de préférence 0-30 % sur la base du poids du solvant total) d'autres solvants (hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures cycloaliphatiques, hydrocarbures halogénés ou des mélanges de deux ou plus de deux de ces solvants).

La production de membranes à partir de solutions du polymère peut être effectuée conformément à tous procédés connus, tels que ceux qui sont décrits dans le brevet japonais mis à l'inspection publique sous le N° 166903/1981, par exemple par coulée d'une solution du polymère sur une surface plane lisse de matière solide (telle que du métal, du verre, etc.) ou de matière liquide (telle que l'eau), l'opération étant suivie d'une évaporation du solvant. On apprécie des procédés que l'on met en oeuvre en laissant tomber une solution diluée de polymère à la surface d'un liquide (notamment à la surface de l'eau), en la laissant ensuite s'étaler spontanément à la surface, puis en évaporant le solvant pour former une membrane ultramince, de tels procédés pouvant donner des membranes dépourvues de tous défauts graves (tels que des perforations en trous d'épingle) et ayant une grande surface.

En outre, des techniques de moulage ou de formage (par exemple une technique d'extrusion) d'emploi général pour des matières thermoplastiques peuvent aussi être appliquées pour obtenir des membranes.

Des membranes composées d'un ou plusieurs polymères d'alkyldiméthylsilylpropyne conformément à la présente invention peuvent éventuellement contenir, en mélange ou sous la forme composite, un ou plusieurs autres polymères.

Des exemples de polymères convenables comprennent :

- (i) des polyorganosiloxanes tels que des polydiméthylsiloxanes, des polyméthylphénylsiloxanes, des polydiphénylsiloxanes et leurs dérivés (tels que des polydiméthylamino-(alkyle en C₂ à C₅)-méthylsiloxanes) ; et
- (ii) des polymères oléfiniques, par exemple des polymères (y compris des copolymères) d' α -oléfinés ayant 2 à 15 atomes de carbone, comme le 4-méthylpentène-1.

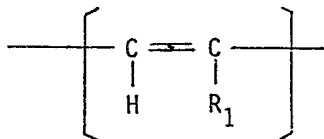
D'autres exemples de polymères convenables comprennent les suivants :

- (iii) matières cellulosiques, comprenant la cellulose et ses dérivés tels que des éthers de cellulose (éthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose, etc.), et des esters de cellulose (acétates de cellulose tels que triacétate, acétobutyrate de cellulose, etc.) ;

- (iv) polyalkylsulfones telles que des copolymères d' α -oléfinés et de SO₂, de préférence des polymères d'alkylsulfones à longue chaîne, à groupe alkyle en C₁₀ à C₂₀ ;

- (v) polymères contenant un atome d'azote, comprenant des polymères de monomères vinyliques contenant une amine tertiaire, comme des vinylpyridines, l'acrylate de N,N-diéthylaminoéthyle, le N,N-diméthylaminostyrène, etc. ;

- (vi) polymères de 1-alcynes tels que ceux qui portent des motifs répétés de formule :

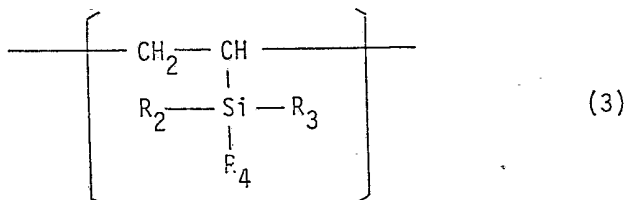


(2)

où R_1 est un radical alkyle, notamment un radical alkyle ramifié ayant 4 à 10 atomes de carbone, par exemple des polymères de tertio-butylacétylène, de 4-méthyl-1-pentyne, de 3-méthyl-1-pentyne, de néopentylacétylène, de tertio-pentylacétylène, de tertio-hexylacétylène et de 1-hexyne ;
et

(vii) polyvinylorganosilanes, tels que ceux qui portent des motifs répétés de formule :

10



15

dans laquelle R_2 représente H, un radical alkyle en C_1 à C_{12} , cycloalkyle ou aryle, et R_3 et R_4 , qui peuvent être égaux ou différents, sont des radicaux alkyle en C_1 à C_{12} , cycloalkyle ou aryle, par exemple des polymères de vinyltriméthylsilane, de vinyltriéthylsilane, de vinyltripropylsilane, de vinyltributylsilane, de vinyldiméthyléthylsilane, de vinyltricyclohexylsilane, de vinyldiméthylcyclohexylsilane et de vinyldiméthylphénylsilane.

Parmi ces polymères, on apprécie des poly-1-alcynes, des polyvinylorganosilanes tels que des polyvinyltriméthylsilanes, des poly-(alkyle en C_{10} à C_{20})-sulfones, des poly- α -oléfines et des alkylcelluloses.

Des membranes composées d'au moins un polymère d'alkyldiméthylsilylpropyne (a) et d'au moins un autre polymère (b) peuvent être produites par mélange de ces polymères (a) et (b) habituellement sous la forme de solutions, suivi d'un traitement pour former une membrane ; ou par traitement de l'un des polymères [par exemple le polymère (a)] pour former une membrane sur laquelle l'autre polymère [polymère (b)] est ensuite appliqué en revêtement pour former une membrane composite à plusieurs couches ; ou par une combinaison de ces procédés.

Dans des membranes composées desdits polymères (a) et (b), la teneur en ledit polymère (a) est habituellement au moins égale à 20 %, notamment au moins égale à 70 % en poids.

5 Des membranes composées dudit polymère (a) et, le cas échéant, de l'autre polymère (b) peuvent contenir éventuellement divers additifs tels que des plastifiants (esters tels que le phtalate de dioctyle ; et alcools
10 supérieurs ou amines ayant au moins 5 atomes de carbone, etc.) pour améliorer l'aptitude au traitement et à l'étalement de membranes ultraminces.

Des membranes conformes à l'invention peuvent affecter toute forme de membranes, par exemple la forme de films plans, la forme tubulaire et la forme de fibres
15 creuses.

L'épaisseur des membranes, qui peut varier largement, est ordinairement comprise entre 0,01 et 100 μm , de préférence entre 0,05 et 20 μm , pour des raisons de résistance mécanique pratique et de perméabilité suffisante.

20 Le cas échéant, des membranes peuvent être fixées sur une ou plusieurs couches de support pour former des composites. Des matières convenables utilisées comme support comprennent des matières poreuses ou microporeuses fabriquées de diverses façons, par exemple par extraction, par
25 un procédé de fabrication du papier, par séparation en phases, par étirage, etc. Des exemples de supports convenables comprennent divers types de papier tels que le papier japonais, le papier-filtre, le papier synthétique, etc. ; des films plastiques, comprenant une membrane
30 d'ultrafiltration et une membrane de filtration, par exemple un film de polypropylène poreux, tel que le produit "Duragard" (marque déposée de la firme Celanese Corp.) ; des étoffes comprenant des matières textiles telles que des tissus, des tricots et des non-tissés ; et du verre
35 poreux. Parmi ces matières, on donne la préférence à des films poreux de polypropylène tels que le produit "Duragard" et à d'autres membranes d'ultrafiltration.

L'épaisseur du support n'est pas particulièrement déterminante, mais elle est avantageusement comprise entre 1 μm et 5 mm, notamment entre 10 μm et 1 mm.

Des membranes composites peuvent être produites par tous procédés connus. Par exemple, un film mince formé à la surface de l'eau est retiré et pressé sur un support, ou bien un film mince à la surface de l'eau est retiré de l'eau à l'aide d'un support ou aspiré à travers un support pour former un composite. Le cas échéant, un adhésif peut être appliqué, de préférence dispersé entre la membrane et le support pour les faire adhérer entre eux. Des membranes composites peuvent subir en outre un traitement thermique.

Des membranes perméables sélectives conformes à la présente invention ont une très bonne constante de perméabilité à l'oxygène qui peut généralement se situer dans l'intervalle de $0,75 \cdot 10^{-9} - 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$, de préférence dans l'intervalle de $0,75 \cdot 10^{-8} - 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$; de même qu'un facteur de séparation oxygène/azote suffisant, qui peut aller de 1,5 à 5.

Des membranes de la présente invention ont une excellente sélectivité comparable à celle de membranes formées de polydiméthylsiloxanes, de même qu'une perméabilité à l'oxygène remarquablement améliorée, à savoir d'environ 10 fois celle de membranes en polydiméthylsiloxanes.

En outre, des polymères d'alkyldiméthylsilylpropynes conformes à la présente invention peuvent être aisément transformés en membranes minces, et leur aptitude à la transformation est comparable à celle de poly- α -oléfines.

Des membranes perméables sélectives de l'invention, douées des propriétés remarquables indiquées ci-dessus, offrent de gros avantages pour l'enrichissement en oxygène à partir d'air, et elles peuvent être appliquées à divers dispositifs d'enrichissement en oxygène tels que des moteurs, des chaudières, des étuves et d'autres appareils de combustion, de manière à améliorer le rendement

de combustion. On doit s'attendre à une économie d'énergie de 30 à 50 % par l'application de membranes conformes à l'invention à des dispositifs de combustion. Des membranes conformes à l'invention peuvent être appliquées, par exemple
5 à un dispositif de combustion d'enrichissement en oxygène du type décrit dans "NIKKEI PLASTICS", Octobre 1981, page 8.

En outre, des membranes de la présente invention peuvent être utiles pour des dispositifs respiratoires
10 tels que des incubateurs pour bébés prématurés ou immatures, des systèmes pour le traitement de troubles respiratoires, des poumons artificiels et des ouïes artificielles, de même que des lentilles de contact.

D'autres caractéristiques et avantages de l'in-
15 vention ressortiront des exemples particuliers suivants donnés à titre non limitatif.

Exemple 1

La polymérisation du 1-triméthylsilylpropyne ("T3728", produit de la firme Petrarch System Inc.) a
20 été conduite en utilisant $TaCl_5$ comme catalyseur et le toluène comme solvant, dans les conditions suivantes :

	Concentration du monomère	: 1,0 M
	Concentration du catalyseur	: 20 mM
25	Température de polymérisation	: 80°C
	Durée de polymérisation	: 24 heures

Le gel de polymère visqueux résultant a été dilué avec du toluène à une concentration de 1 % en poids. Ensuite, la solution diluée a été ajoutée à une assez grande
30 quantité de méthanol pour précipiter le polymère qui a ensuite été séparé par filtration, puis séché.

Le polymère de 1-triméthylsilylpropyne ainsi obtenu a été identifié par l'analyse des spectres RMN (résonance magnétique nucléaire) et du spectre IR (infra-
35 rouge), qui ont été représentés, respectivement, sur les figures 1A et 1B et sur la figure 2 ; de même que par l'analyse du spectre UV (ultraviolet) et par l'analyse élémentaire dont les résultats ont été les suivants :

données spectrales UV (en solution 5 mM dans le cyclohexène)

λ_{max} : 273 nm

ϵ_{max} : 120 cm⁻¹. (mole/l)⁻¹

5 Analyse élémentaire

C 64,1 %, H 10,98 %, Si 24,92 %

Exemples 2-6

On a répété le mode opératoire de l'exemple 1, à la différence qu'on a utilisé le catalyseur et le solvant indiqués sur le tableau I.

Les polymères obtenus dans les exemples 1-6 ont une viscosité intrinsèque $[\eta]$ mesurée dans le toluène à 30°C et une moyenne en poids du poids moléculaire ($\bar{M}_p$) déterminé par la méthode de diffusion de la lumière, telles que représentées sur le tableau I.

TABLEAU I

Exemple	Solvant	Catalyseur	Rendement, %	$[\eta]$, dl/g	$\bar{M}_p$, x10 ⁴
1	Toluène	TaCl ₅	100	5,5	87
20 2	Toluène	TaBr ₂	90	3,8	62
3	Cyclohexane	TaCl ₅	100	6,0	93
4	Toluène	NbCl ₅	100	0,99	32
5	Toluène	NbBr ₅	100	0,63	27
25 6	1,2-di-chlor-éthane	TaCl ₅	100	2,2	40

Exemples 7 et 8

On a répété le mode opératoire de l'exemple 1, à la différence qu'on a utilisé, à la place du 1-triméthylsilylpropyne le monomère indiqué sur le tableau II.

Les monomères utilisés dans ces exemples ont été produits par réaction de dérivé de lithium du propyne avec l'éthyl- ou le propyldiméthylchlorosilane qui a été préparé par réaction d'éthylène ou de propylène avec le diméthylchlorosilane.

Les polymères obtenus dans les exemples 7 et 8 ont les valeurs $[\eta]$ et $\bar{M}_p$ indiquées sur le tableau II.

TABLEAU II

Exemple	Monomère	Rendement, %	$\frac{[\eta]}{dl/g}$	$\bar{M}_p \times 10^4$
7	Ethyldiméthylsilylpropyne	100	3,2	54
5	8 n-propyldiméthylsilyl- propyne	100	2,8	46

Les résultats de l'analyse élémentaire de ces polymères ont été les suivants :

Polymère de l'exemple 7 : C 66,6 %, H 11,1 %, Si 22,2 %

Polymère de l'exemple 8 : C 68,6 %, H 11,4 %, Si 20,2 %

Le spectre infrarouge du polymère de l'exemple 8 est représenté sur la figure 3.

15 Exemples 7-11

Chaque polymère des exemples 1, 2, 3, 7 et 8 a été dissous de nouveau dans du toluène à une concentration de 2 % en poids, puis la solution a été coulée sur une plaque de verre pour former une membrane.

20 Les perméabilités de ces membranes à l'oxygène, à l'azote et à l'hydrogène ont été déterminées en utilisant un appareil d'essai de perméabilité au gaz fabriqué par la firme japonaise RIKASEIKI KOGYO.

Les résultats ont été reproduits sur le tableau

25 III.

TABLEAU III

Exemple	Polymère	P*			$\frac{PO_2}{PN_2}$
		PO ₂	PN ₂	PH ₂	
7	de l'exemple 1	52	26	88	2,0
30	8	63	28	101	2,2
	9	57	28	12	2,0
10	de l'exemple 7	9,0	4,0	17,0	2,3
	11	1,0	0,3	3,2	3,3

* : constante de perméabilité au gaz

35 $0,75 \cdot 10^{-8}$ cm³ (conditions normales de température et de pression) cm/cm².s.kPa

Exemple 12(1) Polymère (A_1)

On a répété le mode opératoire de l'exemple 1, à la différence que la concentration du catalyseur a été de 10 mM, pour obtenir un polymère de triméthylsilylpropyne (A_1) ayant une valeur $\bar{M}_p$ de 1 100 000.

(2) Polymère (B_1)

On a polymérisé du tertio-butylacétylène en utilisant $MoCl_6$ comme catalyseur et du toluène comme solvant, dans les conditions suivantes :

Concentration du monomère : 1,0 M

Concentration du catalyseur : 10 mM

Conditions de polymérisation : à l'obscurité à 30°C

Durée de polymérisation : 24 heures

Le gel de polymère visqueux résultant a été dilué et précipité de la même manière que dans l'exemple 1, pour obtenir un polymère de tertio-butylacétylène ($\bar{M}_p$ 230 000).

(3) Membranes

Le polymère (A_1), le polymère (B_1) et des mélanges de ces polymères ont été, respectivement, dissous dans du toluène à une concentration de 2 %, puis coulés sur une plaque de verre pour former des membranes perméables sélectives de 20 μm d'épaisseur.

Les perméabilités au gaz de ces membranes ont été déterminées de la même manière que dans les exemples 7-11.

Les résultats obtenus sont reproduits sur le tableau IV.

TABLEAU IV

N°	Rapport des poids de (A ₁) et (B ₁)	P*		$\frac{PO_2}{PN_2}$
		PO ₂	PN ₂	
12-1	100/0	48	24	2,0
12-2	90/10	32	15	2,1
12-3	80/20	20	9,1	2,2
12-4	60/40	11	4,8	2,3
12-5	40/60	8,1	3,4	2,4
12-6	20/80	6,3	2,4	2,6
12-7	10/90	4,5	1,7	2,7
12-8	0/100	3,2	1,1	2,8

* : même définition que sur le tableau III.

Exemple 13

En opérant de la même manière que dans l'exemple 12 (3), on a préparé des membranes de 10 μ m d'épaisseur du polymère (B₁) et des membranes de 10, 20, 30 ou 40 μ m d'épaisseur du polymère (A₁).

Chaque membrane du polymère (A₁) a été revêtue d'une mince couche de toluène, puis chaque membrane du polymère (B₁) a été placée par-dessus, après quoi une pression a été exercée, puis un séchage sous pression réduite a été effectué à 80°C pendant 5 heures pour obtenir une membrane composite.

Les perméabilités au gaz de ces membranes composites ont été déterminées de la même façon.

Les résultats obtenus sont reproduits sur le tableau V.

TABLEAU V

N°	Epaisseur de (A ₁), μ m	Epaisseur du composite, μ m	P*		$\frac{PO_2}{PN_2}$
			PO ₂	PN ₂	
13-1	10	18	8,0	3,1	2,6
13-2	20	27	10,3	4,3	2,4
13-3	30	37	14,2	6,2	2,3
13-4	40	48	16,4	7,1	2,3

* : même définition que sur le tableau III.

Exemple 14(1) Polymère (B₂)

La polymérisation de 1,0 mole de vinyltriméthylsilane a été effectuée dans 80 ml de n-hexane, en utilisant comme catalyseur du n-butyl-lithium 0,8 mM, à la température ambiante pendant 24 heures. Le produit polymérisé a été précipité avec une assez grande quantité de méthanol pour obtenir un polymère de vinyltriméthylsilane (B₂) ayant une valeur $\bar{M}_p$ de 20 000.

10 (2) Membranes

On a répété le mode opératoire de l'exemple 12 (3), à la différence qu'on a utilisé le polymère (B₂) au lieu du polymère (B₁).

Les résultats obtenus sont reproduits sur le tableau VI.

TABLEAU VI				
N°	Rapport des poids de (A ₁) et (B ₁)	P*		PO ₂ / PN ₂
		PO ₂	PN ₂	
14-1	100/ 0	48	24	2,0
20 14-2	90/10	21	10,4	2,2
14-3	80/20	15,1	6,2	2,4
14-4	60/40	9,1	3,6	2,5
14-5	40/60	6,3	2,4	2,6
14-6	20/80	5,2	1,9	2,8
25 14-7	10/90	2,0	0,63	3,2
14-8	0/100	0,32	0,08	4,0

* : même définition que sur le tableau III.

Exemple 15

On a répété le mode opératoire de l'exemple 13, à la différence qu'on a utilisé le polymère (B₂), à la place du polymère (B₁).

Les résultats obtenus sont reproduits sur le tableau VII.

TABLEAU VII

N°	Epaisseur de (A ₁), μm	Epaisseur du composite, μm	P*		$\frac{\text{PO}_2}{\text{PN}_2}$
			PO ₂	PN ₂	
15-1	10	16	3,8	1,3	2,9
5 15-2	20	26	6,2	2,3	2,7
15-3	30	37	9,0	3,5	2,6
15-4	40	46	12,0	4,8	2,5

* : même définition que sur le tableau III.

Exemple 16

10 (1) Polymère (A₂)

On a répété le mode opératoire de l'exemple 1, à la différence que la concentration du monomère a été de 1,5 M, pour obtenir un polymère de triméthylsilyl-propyne (A₂) ayant une viscosité intrinsèque $[\eta]$ mesurée dans le toluène à 30°C de 6,9.

15

(2) Membranes

Le polymère (A₂) ou des mélanges de ce polymère avec d'autres polymères comme indiqué sur le tableau VIII ont été dissous dans des solvants indiqués sur le tableau

20 VIII.

En utilisant une pipette, on a laissé tomber lentement 5 ml de chaque solution de polymère à la surface de l'eau dans un prisme rectangulaire à base de 30 cm x 30 cm en acier inoxydable. La solution de polymère s'est spontanément étalée en cercle et le solvant a été évaporé en donnant un film ultramince.

25

La concentration des solutions de polymère, la température des solutions et de l'eau et l'épaisseur et l'aire des films ultraminces ainsi obtenus sont reproduits sur le tableau VIII.

30

T A B L E A U VIII

N°	Polymère* (% en poids)	Solvant (% en poids)	Concentra- tion, % en poids	Température		Film	
				de la solution, °C	de l'eau, °C	Aire, cm ²	Epaisseur, μm
16-1	(A ₂)	n-hexane	0,02	20	15	205	0,040
16-2	(A ₂)	n-hexane benzène	0,02	20	15	160	0,050
16-3	(A ₂)	n-hexane benzène	0,02	30	15	240	0,033
16-4	(A ₂)	éther de pétrole	0,04	40	15	620	0,025
16-5	(A ₂) (90) (B ₂) (10)	éther de pétrole	0,02	40	15	280	0,028
16-6	(A ₂) (90) (B ₁) (10)	éther de pétrole	0,01	40	15	150	0,028
16-7	(A ₂)	n-hexane alcool benzylique	0,02	40	20	260	0,030
16-8	(A ₂)	n-hexane hexanol	0,02	40	20	280	0,028
16-9	(A ₂) (90) (B ₃) (10)	éther de pétrole alcool benzylique	0,01	50	20	110	0,036
16-10	(A ₂) (90) (B ₄) (10)	hexane-1	0,02	30	20	260	0,030

- * B₁ : même définition que dans l'exemple 12
- B₂ : même définition que dans l'exemple 14
- B₃ : éthylcellulose
- B₄ : poly(4-méthylpentène-1) ayant un poids moléculaire d'environ 120 000.

5

Exemple 17

Le même film ultramince que celui de l'exemple 16-4 formé à la surface de l'eau a été retiré sur un film de polypropylène poreux ("Duragard" 2500). Cette opération a été répétée quatre fois. On a obtenu une membrane composite ayant des valeurs PO₂ et PN₂, respectivement, égales à $2,4 \times 10^{-2}$ et $3,0 \times 10^{-2}$ cm³ (conditions normales de température et de pression).cm/cm².s.kPa.

10

Exemple 18

On a répété le mode opératoire de l'exemple 17, à la différence qu'on a utilisé le même film ultramince que dans l'exemple 16-5, à la place de celui de l'exemple 16-4. On a obtenu une membrane composite ayant des valeurs PO₂ et PN₂, respectivement, de $1,65 \times 10^{-2}$ et de $0,825 \times 10^{-2}$ cm³ (conditions normales de température et de pression).cm/cm².s.kPa.

15

20

Exemples 19-26

Des polymérisations de 1-mono-alkyldiméthylsilylpropynes portant le radical alkyle indiqué sur le tableau IX ont été conduites en utilisant des solvants, des catalyseurs et des cocatalyseurs indiqués sur le tableau IX, en suivant le mode opératoire ci-après : on a ajouté à 1 litre du solvant 20 ml du catalyseur sous atmosphère d'azote anhydre, puis on a ajouté le cocatalyseur. Le mélange a été chauffé à 80°C, puis 1,0 mole du 1-mono-alkyldiméthylsilylpropyne monomère y a été injectée. Le mélange réactionnel, qui est devenu visqueux après un certain temps, a été maintenu à 80°C pendant 24 heures. La solution de polymère résultante a été ajoutée à une assez grande quantité de méthanol pour précipiter le polymère qui a ensuite été séparé par filtration, puis séché.

25

30

35

Les polymères obtenus dans les exemples 19-26 ont les valeurs $[\eta]$ indiquées sur le tableau IX.

TABLEAU IX

N° d'exemple	Radical alkyle du monomère	Solvant	Système catalyseur		Polymère		
			Catalyseur/Cocata- lyseur	Rapport molaire	Rende- ment, %	$\bar{\eta}$, dl/g	
10	19	Méthyle	Toluène	TaCl ₅ /AlEt ₃ *	1/0,1	98	5,5
	20	Méthyle	Toluène	TaCl ₅ /AlEt ₃	1/0,5	98	3,2
	21	n-propyle	Toluène	TaCl ₅ /AlEt ₂ Cl	1/0,5	100	3,1
	22	n-propyle	Cyclohexane	TaBr ₅ /AlEt ₃	1/0,5	100	2,2
	23	n-hexyle	Toluène	TaCl ₅ /AlEtCl ₂	1/0,7	100	3,1
	24	n-hexyle	1,2-dichlor- éthane	TaCl ₅ /AlEt ₃	1/1	100	2,2
15	25	n-décyle	Toluène	TaCl ₅ /AlEt ₃	1/1	100	2,9
	26	n-décyle	Toluène	TaBr ₅ /AlEt ₂ Cl	1/1	100	2,4

* Et : éthyle

Exemples 27-33

On a répété l'exemple 25, à la différence qu'on a utilisé comme monomère des mélanges de deux types de 1-mono-alkyldiméthylsilylpropynes comme indiqué sur le tableau X.

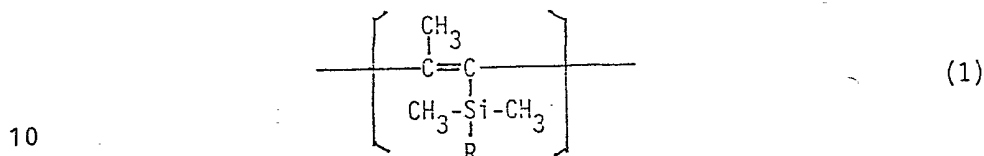
Les copolymères obtenus dans les exemples 27-33 ont les valeurs $[\eta]$ indiquées sur le tableau X.

TABLEAU X

N° d'exemple	Radical alkyle		Rapport molaire (1)/(2)	Polymère		
	de l'un des monomères (1)	de l'autre monomère (2)		Rende- ment, %	$\frac{[\eta]}{dl/g}$	
30	27	Méthyle	n-propyle	1/1	95	2,2
	28	Méthyle	n-propyle	1/0,5	98	3,1
	29	Méthyle	n-hexyle	1/1	92	2,4
	30	Méthyle	éthyle	1/0,5	93	2,9
	31	Méthyle	n-décyle	1/1	90	2,1
35	32	Méthyle	n-décyle	1/0,5	91	1,8
	33	n-hexyle	n-décyle	1/1	85	1,5

REVENDEICATIONS

1. Polymère capable de former une membrane perméable sélective douée d'une très bonne perméabilité aux gaz, caractérisé en ce qu'il porte des motifs répétés
5 de formule :



dans laquelle R est un radical alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone.

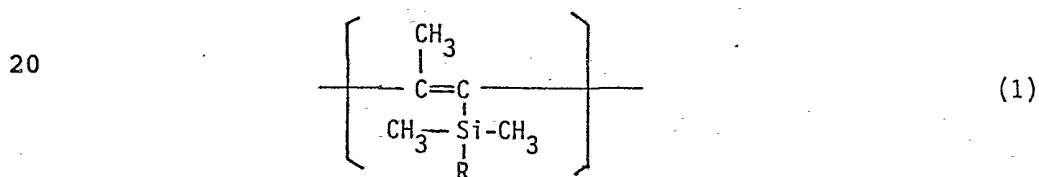
- 15 2. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a un poids moléculaire d'au moins 10 000.
3. Polymère suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est un polymère de 1-triméthylsilyl-
20 propyne.
4. Polymère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'une membrane perméable aux gaz.
5. Polymère suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la membrane a une épaisseur de 0,01 à
25 100 micromètres.
6. Polymère suivant l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la membrane a une constante de perméabilité à l'oxygène moléculaire d'environ
30 $0,75 \cdot 10^{-9} - 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s.kPa}$.
7. Polymère suivant l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la membrane a un facteur de séparateur O_2/N_2 d'environ 1,5-5.
8. Polymère suivant l'une quelconque des reven-
35 dications 4 à 7, caractérisé en ce que la membrane est composée du polymère (a) portant les motifs répétés de formule (1) et d'au moins un autre polymère (b).

9. Polymère suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le polymère (b) est au moins un polymère choisi dans le groupe comprenant des polyorganosiloxanes, des polymères oléfiniques, des polymères de 1-alcynes,
 5 des polyvinylorganosilanes, des matières cellulosiques, des polyalkylsulfones et des polymères contenant un atome d'hydrogène.

10. Polymère suivant l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la membrane contient le
 10 polymère (a) en une quantité d'au moins 20 % en poids.

11. Polymère suivant l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que la membrane a une couche de support formée d'au moins une matière poreuse choisie entre des papiers, des films plastiques poreux ou
 15 microporeux, des matières textiles et du verre poreux.

12. Procédé de production d'un polymère portant des motifs répétés de formule :



25 dans laquelle R est un radical alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone,

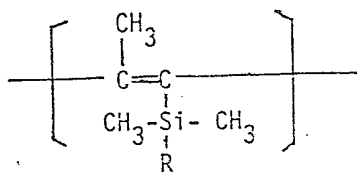
caractérisé en ce qu'il consiste à polymériser un 1-mono-alkyldiméthylsilyl-1-propyne en présence d'au moins un catalyseur comprenant un composé d'un métal de
 30 transition du groupe V du Tableau Périodique.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le composé est un halogénure.

14. Procédé suivant l'une des revendications 12 et 13, caractérisé en ce que le métal est le niobium ou
 35 le tantale.

15. Utilisation d'un polymère portant des motifs répétés de formule :

5



(1)

10 dans laquelle R est un radical alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, comme membrane perméable sélective pour la séparation ou la concentration d'un gaz particulier à partir d'un mélange gazeux.

15 16. Utilisation suivant la revendication 15, pour l'enrichissement en oxygène de l'air.

17. Utilisation suivant l'une des revendications 15 et 16, caractérisée en ce que le polymère est utilisé conjointement avec au moins un autre polymère, sous forme de mélange ou sous forme de composite.

20 18. Utilisation suivant la revendication 17, caractérisée en ce que l'autre polymère consiste en au moins un polymère choisi entre des polyorganosiloxanes, des polymères oléfiniques, des polymères de 1-alcynes, des polyvinylorganosilanes, des matières cellulosiques, 25 des polyalkylsulfones et des polymères contenant un atome d'azote.

19. Utilisation suivant l'une des revendications 17 et 18, caractérisée en ce que le rapport en poids du polymère portant les motifs répétés de formule (1) à 30 l'autre polymère a une valeur de 20:80 à 100:0.

20. Utilisation suivant l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisée en ce que le polymère est fixé sur une couche de support.

21. Utilisation suivant la revendication 20, 35 caractérisée en ce que la couche de support consiste en au moins une matière poreuse choisie entre des papiers, des films plastiques poreux ou microporeux, des matières textiles et du verre poreux.

1/3

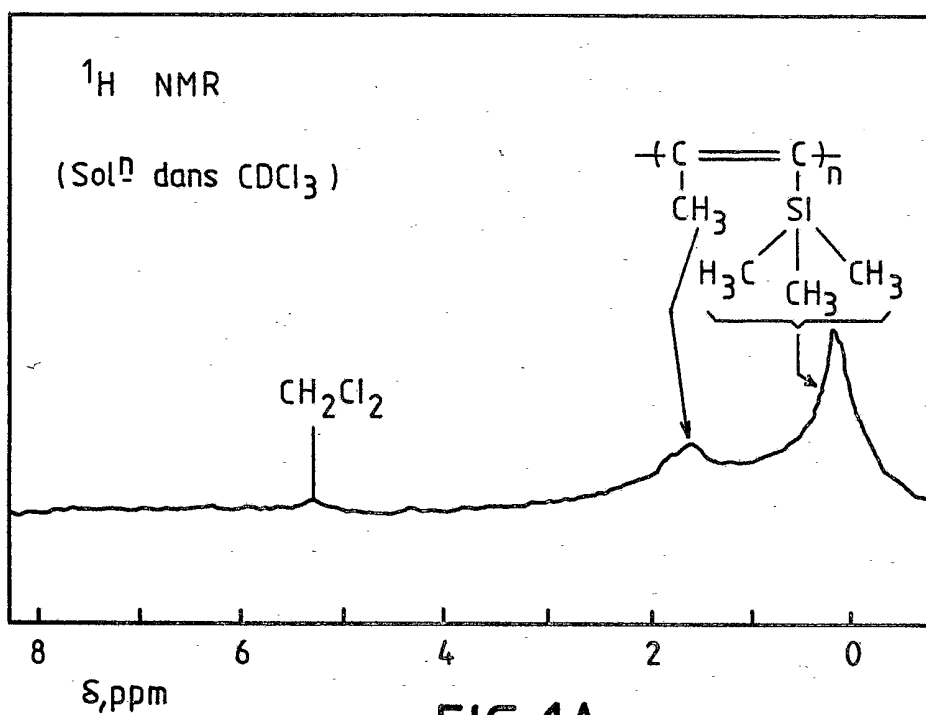


FIG.1A

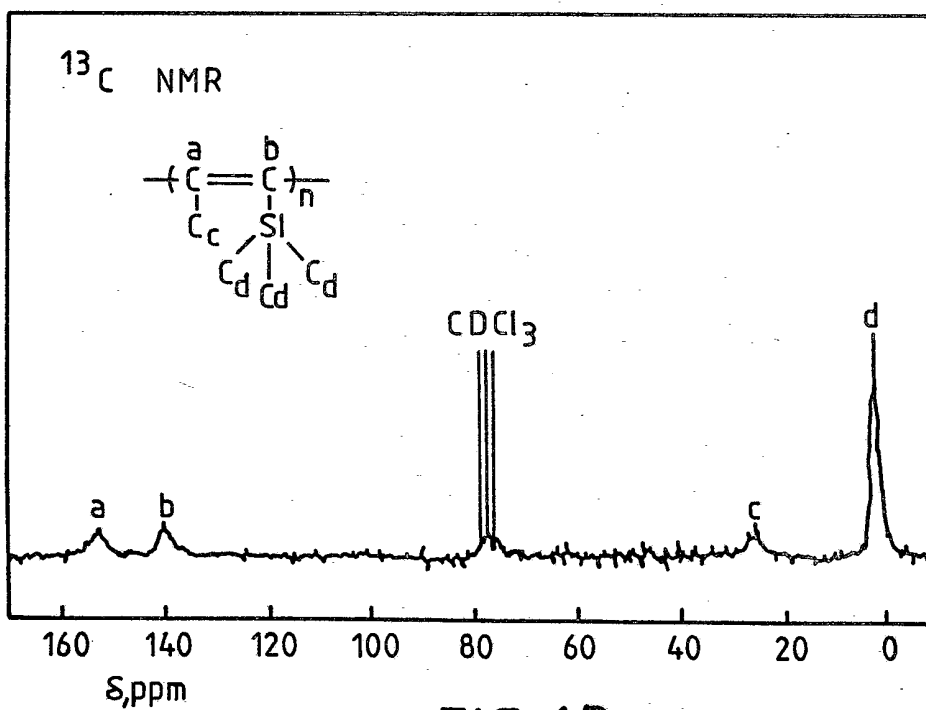


FIG.1B

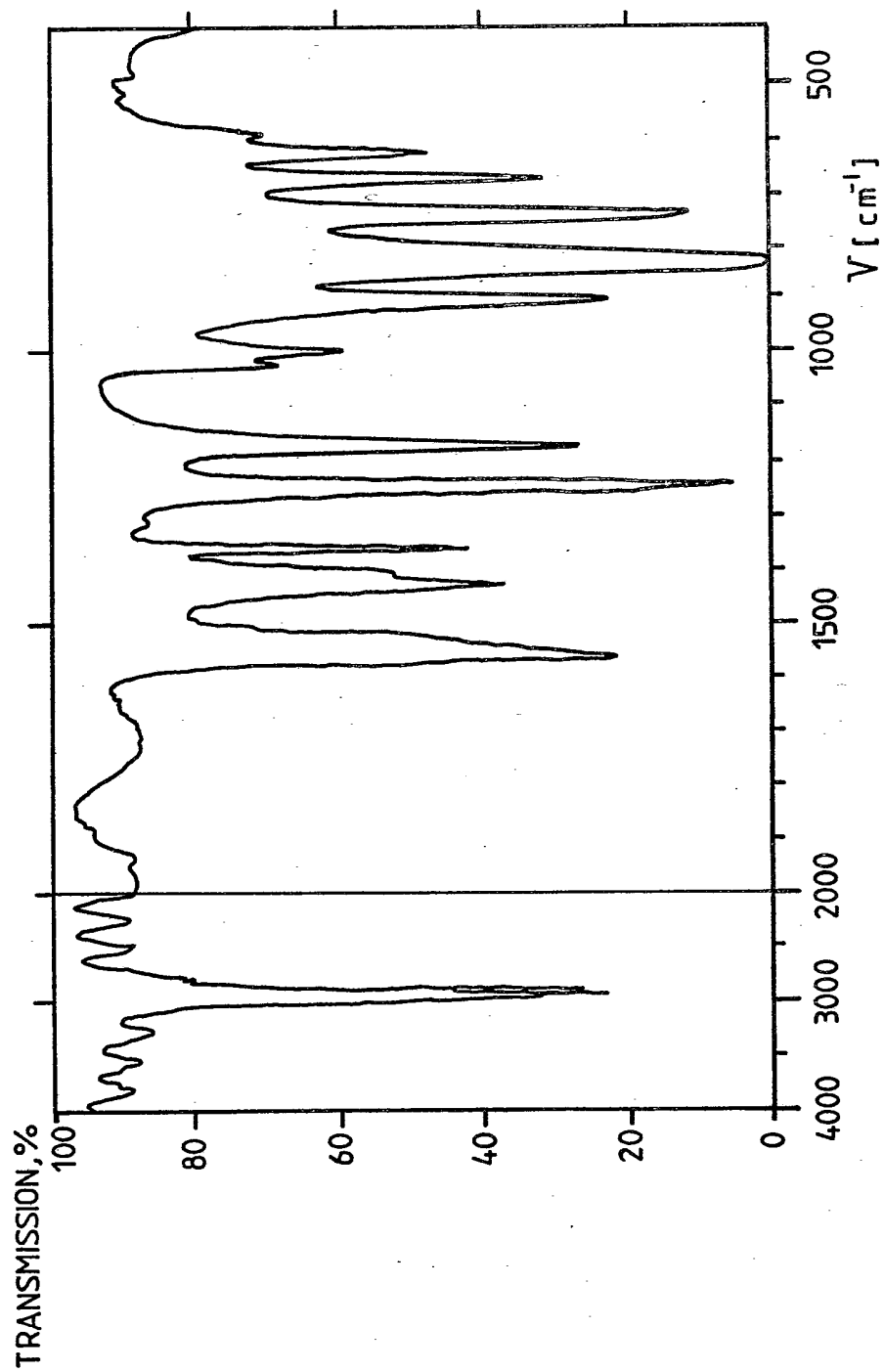


FIG.2

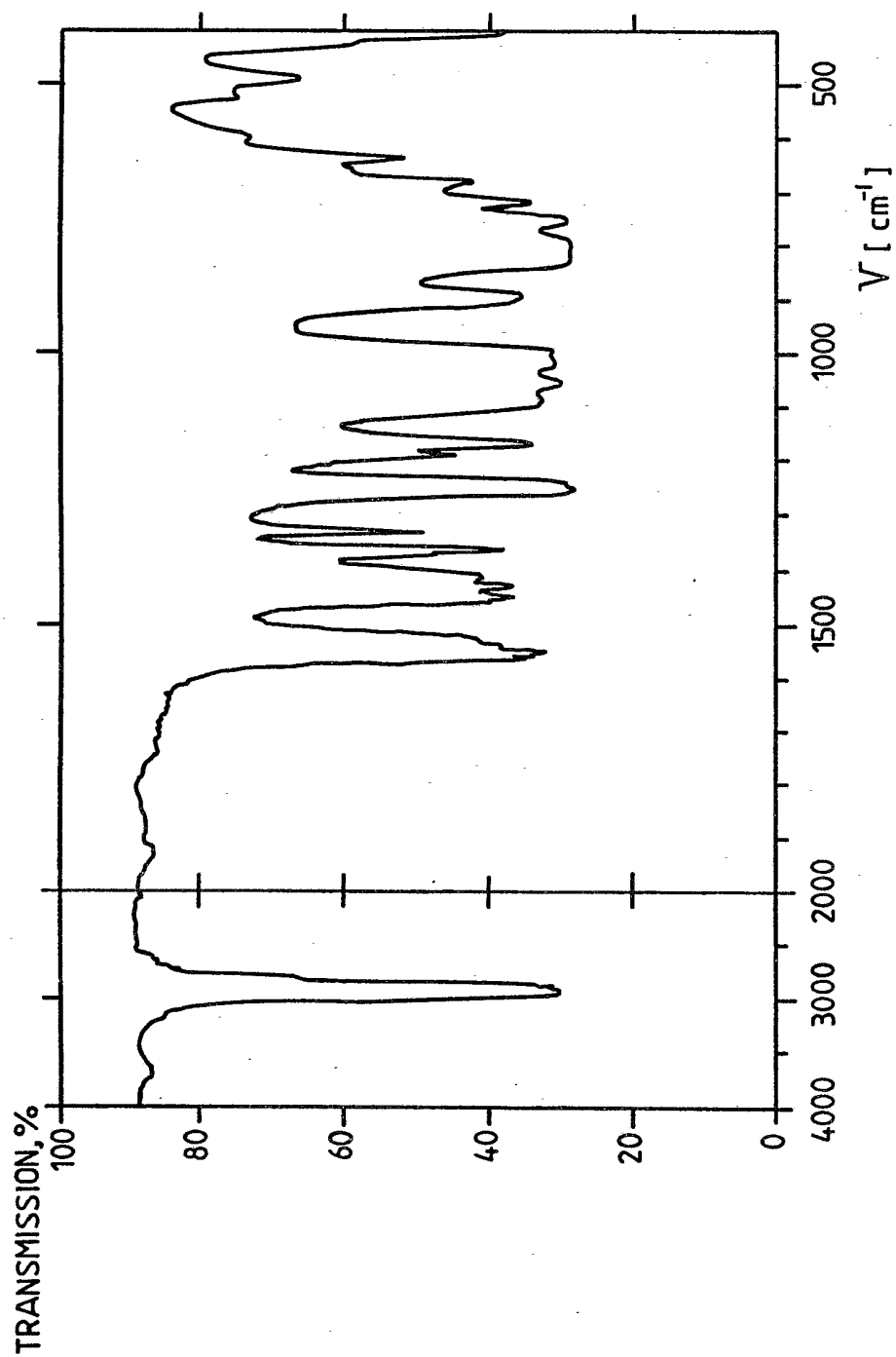


FIG. 3