

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 549 480

②1 N° d'enregistrement national : **83 12196**

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 G 8/08, 12/02; B 01 D 13/04, 17/04,
39/16; B 01 J 20/06, 39/18, 41/12; C 02 F 1/00; C 22 B
30/04, 34/00, 61/00.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22 juillet 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 4 du 25 janvier 1985.

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

⑦1 Demandeur(s) : GOSUDARSTVENNY NAUCHNO-ISSLE-
DOVATELSKY I PROEKTNY INSTITUT PO OBOGASCH-
NIJU RUD TSVETNYKH METALLOV « KASMEKHA-
NOBR ». — SU.

⑦2 Inventeur(s) : Nazar Yankelevich Ljubman, Gulsara Kenz-
hesovna Imangazieva, Lyalya Talipovna Nugmanova,
Alexandr Ivanovich Uskov, Tokhtobubu Chymyrbaevna Sy-
dykova et Zinaida Ilinichnakkim.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Z. Weinstein.

⑤4 Matière polymère destinée à la séparation physico-chimique des substances et procédé de préparation de ladite
matière.

⑤7 L'invention concerne la chimie des composés macromolé-
culaire.

La matière polymère faisant l'objet de l'invention, destinée
notamment à la séparation physico-chimique de substances,
est caractérisée en ce qu'elle contient un polymère poreux de
structure tridimensionnelle à l'état des dispersion solide, dont
le diamètre des pores est de 0,002 à 10 μm , et le facteur de
perméabilité de $2 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$.

La matière polymère en question peut être utilisée notam-
ment dans les procédés de sorption, d'échanges d'ions, de
coalescence, d'osmose inverse, d'hyperfiltration, etc.

FR 2 549 480 - A1

La présente invention concerne la technologie des composés macromoléculaires et a notamment pour objet une matière polymère servant à la séparation physico-chimique des substances, ainsi qu'un procédé de préparation de ladite matière.

La matière polymère revendiquée peut être utilisée pour la séparation des substances dans des procédés physico-chimiques variés et notamment dans les procédés de sorption, d'échanges d'ions, de coalescence, d'osmose inverse, d'hyperfiltration, d'ultrafiltration, de microfiltration, d'épuration des liquides et des gaz, de captage des poussières et de purification des eaux usées, et dans d'autres procédés qui nécessitent l'extraction, la séparation ou l'élimination de substances.

A l'heure actuelle, dans de nombreuses branches de l'industrie, lors de l'exécution des opérations technologiques de base, il importe d'effectuer des processus de séparation de substances. Au fur et à mesure que la technique se développe, la qualité des matières au moyen desquelles on réalise les procédés de séparation acquiert une importance de plus en plus considérable. Il importe que la qualité des matières séparatrices réponde aux impératifs imposés lors de la résolution des problèmes énumérés ci-après:

1) récupération des substances de valeur; 2) récupération de l'eau industrielle, 3) conditionnement des liqueurs et des gaz utilisés dans les procédés technologiques; 4) épuration des eaux résiduaires, ce qui est essentiel pour la protection de l'environnement.

On connaît l'utilisation sur une grande échelle, à titre de matières séparatrices, de polymères naturels sous forme de tissus de coton et de laine. A l'heure actuelle, on constate dans le domaine de la filtration une tendance générale à remplacer les tissus de coton et de laine par des matières filtrantes en fibres polymères artificielles, par exemple en fibres de polypropylène, de polytétrafluoréthylène ou de

polyamides.

Ces matières n'assurent que la séparation mécanique des substances par effet de tamisage, ce qui ne permet pas d'obtenir une différenciation des substances suivant leur type et leurs propriétés.

La profondeur et la sélectivité de la séparation sont sensiblement améliorées si l'on associe le processus de filtration au phénomène d'osmose inverse ou d'ultrafiltration. A cet effet, on synthétise spécialement des cloisons membranueuses. Les membranes les plus connues sont les membranes d'acétylcellulose que l'on obtient par coagulation humide d'une solution d'acétylcellulose dans le formamide (brevet Etats-Unis d'Amérique n° 3 666 508, classe 106-183).

Un inconvénient des matières filtrantes à base d'acétylcellulose tient à leur instabilité chimique, elles sont caractérisées par de basses performances en service, par une durée de service limitée et par leur instabilité dans les milieux acides.

La société Millipore Inc., pour éliminer les inconvénients précités et pour obtenir la stabilité dans les milieux actifs, propose de créer des filtres - membranes à base de polytétrafluoréthylène ou de chlorure de polyvinyle. Toutefois, ces matières filtrantes, malgré leur stabilité acquise, offrent un caractère hydrophobe et ne peuvent être utilisées pour la filtration de solutions aqueuses.

La société Aczona Inc. propose un procédé nouveau d'obtention de polymères microporeux à base de polyoléfines (brevet Etats-Unis d'Amérique n° 4 247 498, classe 264-41). Le procédé revendiqué prévoit la dissolution des polyoléfines à température élevée dans des hydrocarbures aromatiques, des amines, des alcools ou des cétones, avec refroidissement subséquent des solutions chauffées. Les matières obtenues de la sorte constituent, selon ladite société, une nouvelle génération de matières poreuses connues sous la dénomination

commerciale "Accurel" et à dimensions des pores réglables dans l'intervalle de 0,2 à 0,4 μ m.

5 Ainsi, on voit qu'il n'existe pas actuellement de matière filtrante polymère qui offre l'ensemble de caractéristiques requis et qui satisfasse aux impératifs modernes dans les procédés de purification des substances, de leur séparation, de leur extraction, de leur élimination, autrement dit qui soit d'application universelle, efficace et qui manifeste une action sélective.

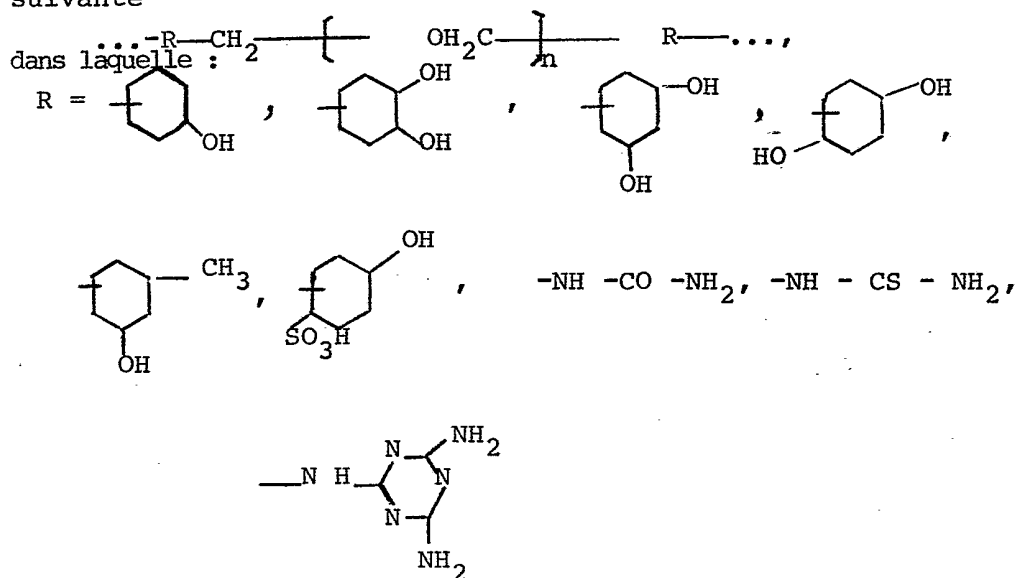
10 Le but de la présente invention est donc de créer une matière polymère filtrante présentant une capacité filtrante variant dans un large intervalle, c'est-à-dire qui soit apte à servir dans différents procédés de séparation physico-chimique des substances et qui possède une haute
15 efficacité de séparation et soit stable en utilisation tout en pouvant être préparée par un procédé simple.

Les objectifs visés ont été atteints par la création d'une matière polymère destinée à la séparation physico-chimique de substances, qui est caractérisée, suivant l'in-
20 vention, en ce qu'elle contient un polymère poreux de structure tridimensionnelle à l'état de dispersion solide et dont le diamètre des pores est de 0,002 à 10 μ m, et le facteur de perméabilité, de $2 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ cm.s⁻¹.

Le procédé de préparation de la matière polymère conforme à l'invention consiste à faire réagir le formaldéhyde
25 sur au moins un monomère capable de former avec le formaldéhyde un polymère de structure tridimensionnelle en présence d'un catalyseur de polymérisation en milieu aqueux, le pH étant maintenu entre 0,1 et 4, et la concentration en polymère formé, dans les limites de 20 à 65% en masse, après
30 quoi on laisse reposer pendant un laps de temps suffisant pour former une dispersion solide dont le diamètre des pores est de 0,002 à 10 μ m, et le facteur de perméabilité, de $2 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ cm.s⁻¹.

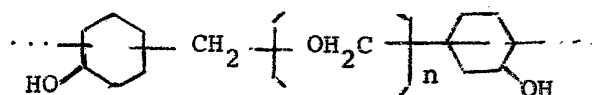
La matière polymère filtrante obtenue possède une capacité séparatrice élevée dans des procédés physico-chimiques variés, notamment dans les procédés de sorption, d'échange d'ions, de coalescence, d'osmose inverse, d'hy-
 5 perfiltration, etc., La matière revendiquée offre une résistance mécanique élevée et une haute tenue à l'osmose. Se présentant sous forme d'un corps solide, elle se prête facilement à l'usinage mécanique. En utilisant la matière revendiquée, il est possible de créer des produits de
 10 configurations quelconques.

Suivant l'invention, la matière polymère comprend un polymère dont le motif élémentaire répond à la formule suivante



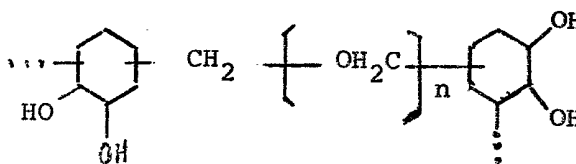
$n = 0 \text{ à } 2.$

15 Suivant la constitution du motif du polymère, ainsi que suivant sa perméabilité et les dimensions de ses pores, différentes variantes de la matière revendiquée sont possibles. La matière polymère dont le motif élémentaire répond à la formule :



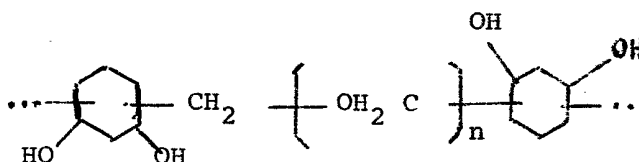
dans laquelle $n = 0$ à 2 , est utilisée pour la séparation par coalescence des émulsions.

La matière polymère dont le motif élémentaire répond
5 à la formule:



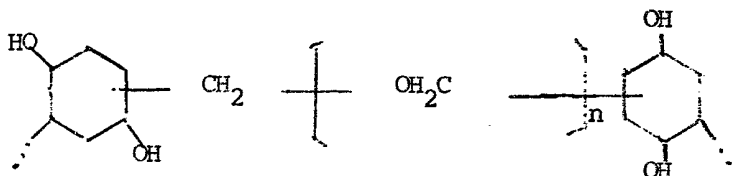
dans laquelle $n = 0$ à 2 , sert essentiellement à l'extraction de l'arsenic.

La matière polymère dont le motif élémentaire répond à
10 la formule :



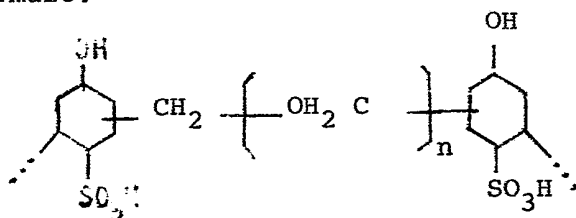
dans laquelle $n = 0$ à 2 , est utilisée pour l'extraction du thallium.

La matière polymère dont le motif élémentaire répond
15 à la formule:



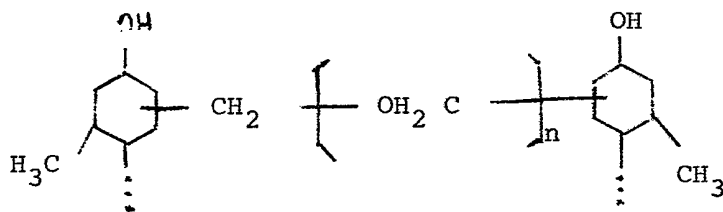
dans laquelle $n = 0$ à 2 , est employée pour le transfert des électrons et essentiellement pour l'élimination de l'oxygène.

La matière polymère dont le motif élémentaire répond
5 à la formule:



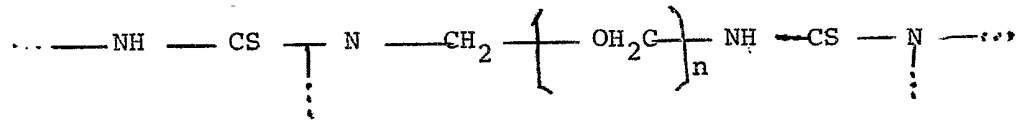
dans laquelle $n = 0$ à 2 , est utilisée pour les échanges de cations et essentiellement pour la déminéralisation de l'eau.

La matière polymère dont le motif élémentaire répond
10 à la formule:



dans laquelle $n = 0$ à 2 , sert à la sorption des composants organiques en solution.

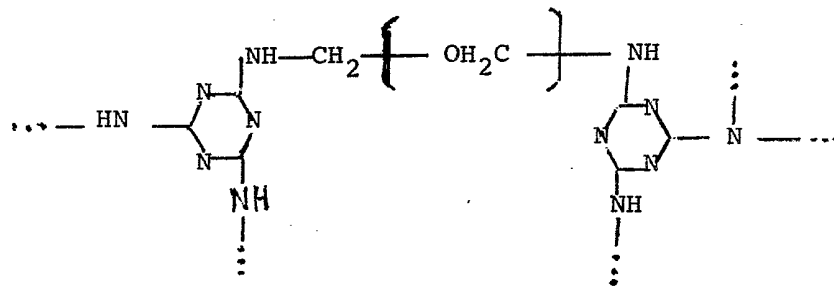
La matière polymère dont le motif élémentaire répond
15 à la formule:



dans laquelle $n = 0$ à 2 ,

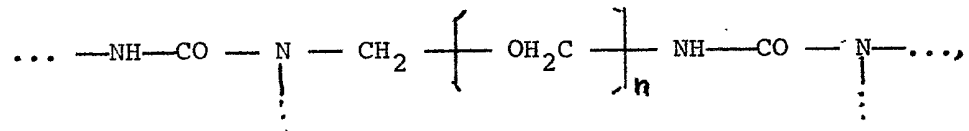
est utilisée pour la séparation par échange d'ions et essentiellement pour l'extraction des ions de métaux lourds.

La matière polymère dont le motif élémentaire répond
5 à la formule:



dans laquelle $n = 0$ à 2 , est utilisée pour la séparation par échange d'anions et pour la séparation du molybdène d'avec le rhénium.

La matière polymère dont le motif élémentaire répond à
10 la formule:



dans laquelle $n = 0$ à 2 , est utilisée pour la filtration dans les milieux fortement alcalins.

Un avantage de la matière revendiquée tient à sa capacité de filtration élevée dans les procédés de séparation
15 tels que la sorption, les échanges d'ions, la coalescence, la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, etc. Par ailleurs, on extrait quantitativement les composants dissous tels que l'arsenic, l'antimoine, le molybdène, le

thallium, etc. La matière revendiquée peut être utilisée pour la filtration des liquides, l'épuration des gaz et le piégeage des poussières.

Ainsi qu'il a été indiqué dans ce qui précède, la matière polymère revendiquée, destinée à la séparation physico-chimique des substances, est caractérisée, suivant l'invention, en ce qu'elle contient un polymère poreux de structure tridimensionnelle à l'état de dispersion solide, dont le diamètre des pores est de 0,002 à 10 μ m, et le facteur de perméabilité, de $2 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ cm.s⁻¹.

L'un des critères qui caractérisent la matière polymère filtrante est le fait que le polymère est à l'état de dispersion solide. On entend par "dispersion solide" l'état d'un polymère ayant les propriétés d'une suspension associées à celles d'un corps solide au cas où de l'eau est dispersée au sein du polymère.

Un autre critère qui caractérise la matière polymère filtrante est la présence au sein du polymère d'une structure tridimensionnelle. Un autre critère encore de la matière revendiquée est sa porosité et sa perméabilité. Le diamètre de ses pores est compris entre 0,002 et 10 μ m, tandis que son facteur de perméabilité est de $2 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ cm.s⁻¹.

On prépare la matière polymère précitée par un procédé qui, suivant l'invention, consiste à faire réagir le formaldéhyde sur au moins un monomère capable de former avec le formaldéhyde un polymère de structure tridimensionnelle. On effectue la réaction en présence d'un catalyseur de polymérisation dans un milieu liquide. Au cours de la réaction, on maintient le pH du milieu dans un intervalle de 0,1 à 4, et la concentration en polymère formé, entre 20 et 65% en masse. Après que la concentration en polymère ait atteint les limites indiquées, on laisse au repos la solution de polymère pendant un laps de temps suffisant pour former le polymère sous forme d'une dispersion solide.

A titre de monomère initial apte à la réaction avec le formaldéhyde, il est possible d'utiliser n'importe quel monomère capable, en réagissant avec le formaldéhyde, de former une structure tridimensionnelle. On pourrait citer à titre d'exemples de ces monomères: le phénol, les phénols polyatomiques, les crésols, les composés sulfophénoliques, les composés de carbamide, etc.

On peut utiliser comme catalyseurs des composés tels que les bases et les acides.

On effectue la réaction à une température de 20 à 90°C suivant le monomère de départ et le type de catalyseur de polymérisation utilisé.

Le rapport en moles du formaldéhyde au monomère est de 1,3:1 à 8,0:1.

Comme indiqué dans ce qui précède, au cours de la réaction on maintient la concentration du polymère formé dans les limites de 20 à 65% en masse. La limite inférieure est déterminée par le fait que lorsque la concentration en polymère est inférieure à 20%, la matière ne se trouve pas en état de dispersion solide; en d'autres termes, le polymère s'effrite et perd ses propriétés précitées. La limite supérieure de la concentration en polymère est déterminée par le fait que lorsque la concentration en polymère est supérieure à 65%, sa porosité et, en conséquence, sa perméabilité diminuent.

Ainsi, si les limites indiquées ne sont pas respectées, il est impossible d'obtenir une matière douée des propriétés requises. Pendant la réaction, le pH du milieu est maintenu entre 0,1 et 4. Si le pH est inférieur à 0,1, la porosité diminue et la perméabilité baisse d'autant. Lorsque le pH est supérieur à 4, le degré d'adhérence entre les particules diminue et la matière ne peut plus être obtenue à l'état de dispersion solide. En effectuant la polymérisation dans des moules spéciaux, il devient possible d'obtenir simultanément

la matière et le produit. Les produits peuvent avoir des formes variées selon leur destination; par exemple: tubes, feuilles, membranes, fibres, tubes capillaires, etc.

Pratiquement, le procédé est mis en oeuvre de la
5 manière suivante: on mélange les composants de départ
précités (le formaldéhyde et le monomère) dans un rapport
en moles 1,3:1 à 8,0:1 dans un milieu aqueux, et on les
laisse reposer jusqu'à formation d'un produit sous forme
10 d'une dispersion solide, en maintenant au cours de cette
opération une concentration en polymère de 20 à 65% et un
pH de 0,1 à 4. Le produit obtenu est caractérisé par sa
porosité, sa perméabilité et sa structure tridimensionnelle.
Un tel produit est commercialisable et prêt à l'utilisation.
15 Comme le montre la description ci-dessus, le procédé est
simple au point de vue technologique et peut être facilement
appliqué à l'échelle industrielle, car il n'exige pas d'équi-
pements industriels spéciaux ni de composants onéreux ou
difficiles à obtenir.

Un autre avantage de l'invention tient à la possibilité
20 d'obtenir simultanément la matière et le produit constitué
de cette matière.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention
seront mieux compris à la lecture de la description suivante
de plusieurs exemples de réalisation concrets mais non
25 limitatifs. Dans tous les exemples, la concentration en poly-
mère est indiquée en % en masse.

Exemple 1.

On place dans un récipient réactionnel 670 g de phénol,
187 cm³ d'une solution aqueuse à 35% de formaldéhyde, 190 g
30 de paraformaldéhyde et 26 g d'hydroxyde de sodium. On maintient
le mélange réactionnel à 60°C pendant 90 minutes, après quoi
on ajoute 996 cm³ d'acide acétique à 98% et de l'acide chlor-
hydrique jusqu'à un pH de 3.

On maintient la solution obtenue, d'une concentration en polymère de 43%, à une température de 70°C pendant 25 heures, après quoi on retire le polymère du récipient. Ce polymère a une structure tridimensionnelle et constitue une dispersion solide dont le diamètre des pores est de 2.10^{-3} à 4.10^{-3} μ m, et le facteur de perméabilité, de $2,2.10^{-7}$ cm.s⁻¹. On utilise cette matière dans les processus d'osmose inverse en tant que membrane de séparation.

Exemple 2.

On place dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, 323 g de phénol, 370 cm³ d'une solution aqueuse à 35% de formaldéhyde et 13 g d'hydroxyde de sodium. On brasse le mélange et on le maintient à 60°C pendant 90 minutes, après quoi on y ajoute 1376 cm³ d'acide acétique à 98% et de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH=3. On verse la solution obtenue, d'une concentration en polymère formé de 21%, dans l'interstice entre les tubes d'un moule confectionné en acier inoxydable et constituant un cylindre d'une hauteur de 280 mm et d'un diamètre intérieur de 120 mm, dans lequel on installe coaxialement un noyau de 70 mm de diamètre extérieur. On ferme d'une manière étanche le moule rempli et on le place dans une étuve à une température de 80°C. Au bout de 25 heures on refroidit le moule et on en extrait un moulage de teinte jaune de 270 mm de hauteur et dont l'épaisseur des parois filtrantes est de 25 mm.

Le moulage obtenu présente les caractéristiques suivantes: diamètre des pores 8 à 10 μ m, facteur de perméabilité, $5,7.10^{-3}$ cm.s⁻¹. On soumet le moulage considéré à des essais de séparation d'une émulsion par coalescence. On fait passer une émulsion contenant 66 mg/l de kérosène à travers le produit moulé polymère à une vitesse de 590 l/h. A la sortie du moulage on obtient un système facilement et rapidement séparable, composé de deux phases: une phase aqueuse qui contient 0,7 mg/l de kérosène et

une phase organique contenant 0,18 g/l d'eau.

Exemple 3.

On place dans un récipient réactionnel 454 cm³ d'une solution aqueuse à 30,6% de pyrocatechine, 144 cm³ d'une
5 solution aqueuse à 37% de formaldéhyde, et de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH=2. On brasse la solution à une température de 60°C pendant 1 h 40 min et on refroidit à 30,7°C. On maintient la solution obtenue, d'une concentration en polymère de 32%, à une température de 30,7°C pendant 46
10 heures et à une température de 82°C pendant 30 h. Ensuite on extrait du récipient un polymère de structure tridimensionnelle qui se présente comme une dispersion solide dont le diamètre des pores est de 4 à 7 μ m, et le facteur de perméabilité, de $8,6 \cdot 10^{-4}$ cm.s⁻¹.
15 On a soumis la matière obtenue à des essais d'épuration des liqueurs de la production électrolytique du cuivre. On fait passer à travers la matière la liqueur initiale, de composition, g/l: cuivre 47,0; arsenic 11,8; nickel 18,7; antimoine 0,8; slimes 0,1; acide sulfurique 160, et on obtient
20 au bout d'une heure 24 litres d'un filtrat de composition suivante, g/l:
cuivre 47,0; arsenic 10,9; nickel 18,7; antimoine 0,1; slimes 0,018; acide sulfurique 160. On rétablit la capacité de filtration par soufflage à l'air comprimé, tandis qu'on
25 effectue l'élution (le lavage) de l'antimoine par traitement avec de l'acide chlorhydrique 7N. Au cours de l'élution on obtient 1,0 l d'un produit (éluat) contenant 16,3 g/l d'antimoine.

Exemple 4.

30 On place dans un récipient réactionnel 454 cm³ d'une solution aqueuse à 30,6% de pyrocatechine, 144 cm³ d'une solution aqueuse à 37% de formaldéhyde et de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH=2. On brasse la solution à une température de 55°C pendant 1 h 50 min. On refroidit jusqu'à une température de 32,6°C. On maintient la solution obtenue, d'une
35

concentration en polymère formé de 32%, à une température de 32,6°C pendant 46 heures et à une température de 82°C pendant 30 heures. Ensuite on extrait du récipient le polymère, qui a une structure tridimensionnelle et qui se présente sous forme
5 d'une dispersion solide dont le diamètre des pores est de 3 à 5 μm , et le facteur de perméabilité, de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$.

On soumet la matière obtenue à des essais d'épuration de l'acide sulfurique visant à en éliminer l'arsenic. On fait passer à travers la matière la solution initiale, de composition
10 suivante, g/l: arsenic 3,5; fer 0,98; acide sulfurique 380, à une vitesse spécifique de 200 volumes spécifiques/heure. On obtient un filtrat de composition suivante, g/l: arsenic 0,007; fer 0,83; acide sulfurique 366. On effectue la régénération de la matière par son traitement à l'eau à une température
15 de 70°C.

Exemple 5.

On prépare un mélange réactionnel en mélangeant 1,15 l d'une solution aqueuse à 44,0% de résorcine, 498 cm^3 d'une solution aqueuse à 35% de formaldéhyde et de l'acide chlorhydrique jusqu'à un pH de 4, et on procède à son brassage pendant
20 3 heures. On verse la solution obtenue, d'une concentration en polymère de 40%, dans 14 moules fabriqués en polyéthylène. Le moule est constitué de tubes coaxiaux dont l'interstice intertubulaire est rempli de solution de polymère obtenue. On
25 place les moules remplis dans un thermostat à eau à une température de 20°C. A l'expiration de 24 heures, on les transfère dans une étuve à une température de 80°C et on les y maintient pendant 48 heures. Ensuite on extrait des moules des moulages doués de résistance mécanique, sous forme de tubes de 341 mm
30 de longueur, de 4 mm d'épaisseur des parois filtrantes, de 0,03 à 0,6 μm de diamètre des pores et d'un facteur de perméabilité de $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}^{-1}$. La charge de rupture en compression du moulage est de 24,5 MPa.

On soumet les moulages tubulaires polymères obtenus à des essais d'ultrafiltration. On effectue l'épuration par ultrafiltration d'un électrolyte de cuivre de composition suivante, g/l: acide sulfurique 153, cuivre 45, nickel 12, arsenic 6, antimoine, 0,8, inclusions dispersées de slimes (dimensions des particules 0,04 à 0,1 μ m) 0,048, teneur en substances organiques émulsionnées 0,18.

Composition du filtrat obtenu, g/l: acide sulfurique 153, cuivre 45, nickel 12, arsenic 8, antimoine 0,8, inclusions dispersées de slimes - néant, substances organiques émulsionnées 0,001.

Le rendement en filtrat est de 98%, le concentré contient environ 2,3 g/l d'inclusions de slimes et 9 g/l de substances organiques émulsionnées.

Le fonctionnement de l'unité d'ultrafiltration pendant 150 h n'a pas conduit à une modification tant soit peu marquée des propriétés filtrantes des produits tubulaires en polymère.

Exemple 6.

On place dans un récipient réactionnel 452 cm³ d'une solution aqueuse à 30% de résorcine, 138 cm³ d'une solution aqueuse à 37% de formaldéhyde et de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 4, et on effectue le brassage pendant 2 à 6 heures. On maintient la solution obtenue, d'une concentration en polymère formé de 38%, à une température de 20°C pendant 46 heures et ensuite à une température de 82°C pendant 24 heures. A l'expiration de ce laps de temps, on retire du récipient un polymère ayant une structure tridimensionnelle et se présentant sous forme d'une dispersion solide dont le diamètre des pores est de 6 à 9 μ m, et le facteur de perméabilité, de $6,6 \cdot 10^{-3}$ cm.s⁻¹.

On soumet ce polymère à des essais d'élimination du

thallium contenu dans les liqueurs résiduelles de la production de plomb et de zinc. On fait passer la liqueur de départ (pH = 9) de composition suivante, g/l: zinc 1,5; cadmium 0,2 ; thallium 0,02, à travers le polymère à une
5 vitesse de 400 volumes spécifiques à l'heure. Le filtrat contient, g/l: zinc 1,5; cadmium 0,2; thallium -traces. On effectue la régénération du polymère par traitement à l'acide sulfurique à 15% avec obtention d'un éluat contenant 11,8 g/l de thallium.

10 Exemple 7.

On place dans un récipient réactionnel 200 cm³ d'une solution aqueuse à 55% d'hydroquinone, 226 cm³ d'une solution aqueuse à 37% de formaldéhyde, et de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH $\approx$ 0,1. On effectue le brassage pendant 1 h 30 min.
15 On maintient pendant 24 h la solution obtenue, d'une concentration en polymère de 45%, à une température de 50°C, et pendant 48 h à une température de 83°C. A l'expiration de ce laps de temps, on retire du récipient le polymère, qui a une structure tridimensionnelle et qui se présente sous forme d'une
20 dispersion solide dont le diamètre des pores est de 5 à 7 μ m, et le facteur de perméabilité, de $1,9 \cdot 10^{-3}$ cm.s.⁻¹.

On soumet la matière obtenue à des essais d'élimination de l'oxygène de l'eau.

Exemple 8.

25 On place dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, 324 g de m-crésol, 226 cm³ d'une solution aqueuse à 37% de formaldéhyde, 98 g de paraformaldéhyde et 17 g d'hydroxyde de sodium. On brasse le mélange et on le maintient à 60°C pendant 90 min, après
30 quoi on ajoute 892 cm³ d'acide acétique à 98% et de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 1. On maintient la solution obtenue, d'une concentration en polymère formé de 31 %, à une température de 80°C. Au bout de 25 heures, on retire du récipient le polymère, qui a une structure tridimensionnelle et se présente sous forme d'une dispersion solide dont le diamètre des
35

pores est de 3 à 5 μm , et le facteur de perméabilité, de $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$.

On soumet la matière obtenue à des essais d'élimination de composants organiques dissous. On fait passer la solution de départ, contenant 5 mg/l de kérosène, à travers la matière à une vitesse de 200 volumes spécifiques par heure. Le kérosène n'est pas décelable par chromatographie dans le filtrat qui s'écoule. On effectue la régénération de la matière par traitement à la vapeur vive.

10 Exemple 9.

On prépare le mélange réactionnel par dissolution de 160 g d'urée dans 220 cm^3 d'une solution aqueuse à 35% de formaldéhyde et addition subséquente de 10 g de résorcine. On brasse le mélange obtenu à $\text{pH} = 4$ pendant 15 minutes.

15 On verse la solution d'une concentration en polymère de 59%, dans des moules. Les moules sont confectionnés en polyéthylène par disposition coaxiale de tubes, et on verse la solution dans l'interstice entre les tubes. On laisse au repos les moules remplis à la température ambiante. A l'expiration de

20 24 heures on les transfère dans une étuve à une température de 80°C et on les y laisse au repos pendant 48 heures. Ensuite on retire des moules des moulages doués de résistance mécanique, sous forme de tubes de 170 mm de longueur, d'une épaisseur des parois filtrantes de 4 mm, dont le diamètre des pores est

25 de 0,003 à 0,008 μm , et dont le facteur de perméabilité est de $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$.

On utilise les produits tubulaires polymères dans un procédé d'osmose inverse.

Exemple 10.

30 On prépare un mélange réactionnel en versant ensemble 1,3 l d'une solution aqueuse à 37% d'urée, 72 cm^3 d'acide phosphorique à 17% et 811 cm^3 d'une solution aqueuse à 35% de formaldéhyde. On brasse le mélange ($\text{pH} = 3,5$) pendant 2 minutes. On verse la solution obtenue, d'une concentration en polymère formé de 34%,

dans l'espace intertubes d'un moule confectionné en acier inoxydable et constituant un cylindre de 280 mm de hauteur et d'un diamètre intérieur de 120 mm, dans lequel on introduit coaxialement un noyau de 70 mm de diamètre extérieur.

- 5 On maintient le moule rempli à la température ambiante pendant 2 heures et à une température de 80°C pendant 24 heures. Après refroidissement on retire le moulage sous forme d'un tube mat de teinte blanche à parois épaisses. Le moulage obtenu est un polymère à l'état de dispersion
- 10 solide dont le diamètre des pores est de 0,7 à 0,7 μm , et le facteur de perméabilité, de $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; contrainte de rupture en compression : 72,6 kPa; stable dans les milieux basiques forts.

- On utilise ledit moulage à titre de cartouche filtrante.
- 15 Son pouvoir de rétention relativement à la phase solide d'une suspension d'argile à dimension des particules de 1 μm est pratiquement de 100%. Le moulage se prête entièrement à la régénération par soufflage à l'air.

Exemple 11.

- 20 On prépare un mélange réactionnel en versant ensemble 1,0 l d'une solution aqueuse à 43% d'urée, 232 cm^3 d'une solution aqueuse à 19% de résorcine, 55 cm^3 d'acide phosphorique à 15%, et 875 cm^3 d'une solution aqueuse à 35% de formaldéhyde. On brasse le mélange (pH = 4,0) pendant 2 minutes.
- 25 On verse la liqueur, d'une concentration en polymère formé de 34%, dans l'interstice entre les tubes d'un moule fabriqué en acier inoxydable et formant un cylindre de 280 mm de haut et d'un diamètre intérieur de 120 mm, dans lequel on place coaxialement un noyau de 70 mm de diamètre extérieur. On laisse au
- 30 repos le moule rempli à la température ambiante pendant 2 heures et à une température de 80°C pendant 24 heures. Après refroidissement, on retire le moulage, dont la matière a une structure tridimensionnelle et qui forme une dispersion solide dont le diamètre des pores est de 0,9 à 1,8 μm , et le

facteur de perméabilité, de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$; contrainte de rupture en compression : 853 kPa.

On utilise le moulage en tant que cartouche de filtration.

5 Exemple 12.

On place dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, 396 g de mélamine, 739 cm^3 d'une solution aqueuse à 35% de formaldéhyde et 53 cm^3 d'une solution aqueuse à 26% d'ammoniaque. On
10 brasse le mélange à une température de 60°C pendant 120 minutes. Ensuite on ajoute 351 cm^3 d'eau avec 351 cm^3 d'acide acétique à 98%. On verse la liqueur obtenue ($\text{pH} = 4$), d'une concentration en polymère formé de 33%, dans l'interstice entre les
15 tubes d'un moule fabriqué en acier inoxydable et qui est formé de tubes assemblés coaxialement. On place le moule rempli dans une étuve à une température de 70°C . Au bout de 25 heures, on retire un moulage de teinte blanche d'une hauteur de 275 mm et dont l'épaisseur des parois filtrantes est de 25 mm. La matière du moulage a une structure tridimensionnelle et constitue
20 une dispersion solide dont le diamètre des pores est de 0,4 à 0,6 ~~m~~ μm , et le facteur de perméabilité, de $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$.

On soumet le moulage obtenu à des essais de séparation de molybdène et de rhénium. On filtre la liqueur initiale ($\text{pH} = 1$), de composition suivante g/l : rhénium 0,18, molybdène
25 0,42, à travers ledit moulage à une vitesse spécifique de 200 volumes spécifiques par heure. La liqueur qui s'écoule du moulage ne contient pratiquement pas de molybdène, la concentration en rhénium ne varie pas, c'est-à-dire que l'on obtient une séparation complète du molybdène et du rhénium. On régénère la
30 cartouche filtrante en la traitant par une solution à 10% d'ammoniaque avec obtention d'un produit d'élution contenant 8,8 g/l de molybdène.

Exemple 13.

On place dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un

réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, 500 g de mélamine, 945 cm³ d'une solution aqueuse à 35% de formaldéhyde et 61 cm³ d'une solution aqueuse à 26% d'ammoniaque. On brasse le mélange à une température de 60°C pendant 120 min, après quoi on y ajoute 430 cm³ d'une liqueur de composition suivante, g/l: 5
acide chlorhydrique 37, résorcine 117. On verse la solution obtenue (pH = 4), d'une concentration en polymère formé de 52%, dans l'espace intertubulaire d'un moule confectionné en acier inoxydable et constitué de tubes assemblés coaxialement. 10
On place le moule rempli dans une étuve à une température de 70°C. Au bout de 25 heures, on retire un moulage d'une teinte blanche, d'une hauteur de 275 mm et d'une épaisseur des parois filtrantes de 25 mm. La matière du moulage a une structure tridimensionnelle et consiste en une dispersion solide dont 15
le diamètre des pores est de 0,8 à 2,2 μ m, et le facteur de perméabilité, de $3,7 \cdot 10^{-4}$ cm.s⁻¹.

On soumet le moulage obtenu à des essais d'élimination d'acides de milieux aqueux. On fait passer la solution initiale, contenant 100 mg/l d'acide chlorhydrique, à travers le moulage 20
à une vitesse de 200 volumes spécifiques par heure. La concentration en acide chlorhydrique de 200 l de filtrat est abaissée jusqu'à 0,3 mg/l. On réalise la régénération de l'élément filtrant par traitement avec une solution aqueuse à 10% d'ammoniaque.

25 Exemple 14.

On place dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, 456 g de thio-urée, 140 g de résorcine et 1,1 l d'une solution aqueuse à 30% de formaldéhyde. On brasse le mélange à une température de 60°C pendant 120 minutes, après quoi on ajoute 540 cm³ d'une solution de composition suivante, g/l : acide sulfurique 28, urée 170. On verse la solution obtenue (pH = 0,1), d'une concentration en polymère formé de 20%, dans l'espace intertubulaire d'un moule confectionné en polyéthylène, se présentant sous 30

forme de tubes assemblés coaxialement. On place le moule rempli dans une étuve à une température de 70°C et on l'y maintient pendant 25 heures. Le moulage obtenu à une teinte orange. Sa hauteur est de 275 mm et l'épaisseur des parois filtrantes est de 25 mm. La matière du moulage a une structure tridimensionnelle et consiste en une dispersion solide dont le diamètre des pores est de 5 à 10 μ m, et le facteur de perméabilité, de $1,8 \cdot 10^{-2}$ cm.s⁻¹. On soumet le moulage obtenu à des essais d'extraction de métaux lourds à partir de liqueurs techniques. On fait passer la liqueur de départ, contenant 80 mg/l de bismuth, à travers le moulage à une vitesse de 200 volumes spécifiques par heure. La concentration en bismuth de 420 l de filtrat est abaissée jusqu'à 0,08 mg/l. On effectue la régénération de la matière filtrante en la traitant avec une solution de composition suivante, g/l: thio-urée 100, acide sulfurique 56, avec obtention d'un produit d'élution contenant 3,6 g/l de bismuth.

Exemple 15.

On place dans un ballon réactionnel tricol muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, 611g de phénol. On porte le ballon réactionnel à 90°C au bain-marie sous agitation et on ajoute avec l'ampoule à brome 340 cm³ d'acide sulfurique à 86% pendant 1 heure. On brasse le mélange pendant encore 1 heure à 90°C. Ensuite on ajoute 1,2 l d'une solution aqueuse à 35% de formaldéhyde, 450 cm³ d'acide acétique à 98%, et on introduit 520 g de paraformaldéhyde. On verse la solution obtenue (pH = 0,1), d'une concentration en polymère formé de 31 %, dans l'espace inter-tubulaire d'un moule confectionné en acier inoxydable et qui est formé de tubes assemblés coaxialement. On immerge le moule rempli dans un bain-marie bouillant. Au bout de 25 heures, on retire le moulage de couleur cerise foncé. La matière du moulage a une structure tridimensionnelle et consiste en une dispersion solide dont le diamètre des pores est de 0,3 à 0,5

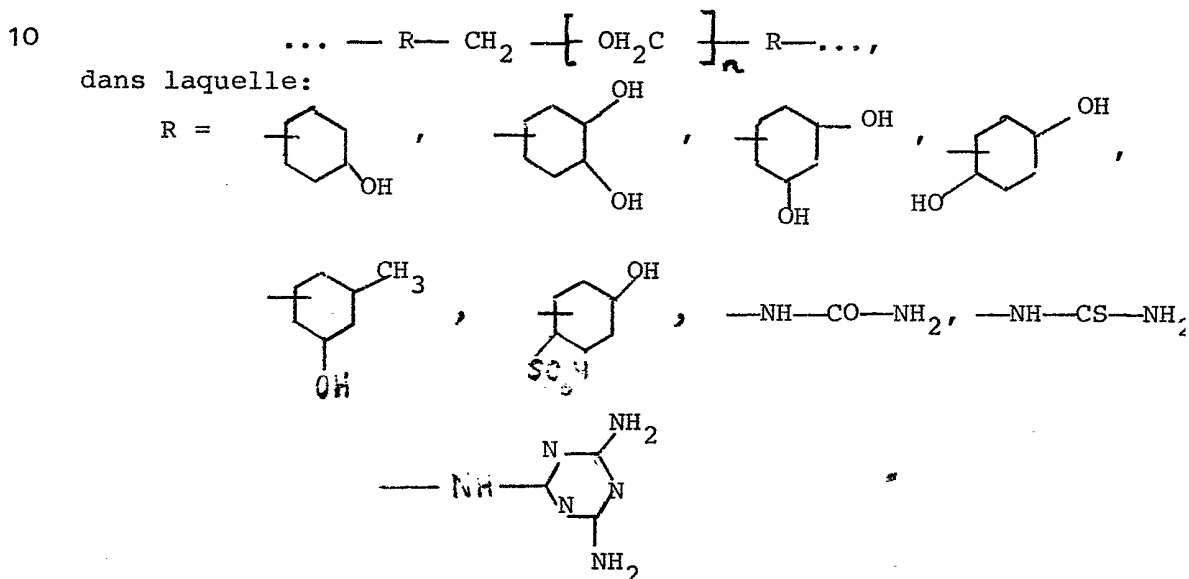
μ m, et le facteur de perméabilité, de $2,2 \cdot 10^{-5}$ cm.s⁻¹.

5 Le moulage obtenu est soumis à des essais de déminéralisation de l'eau. On fait passer la solution de départ, contenant 100 mg/l de calcium, à travers le moulage à une vitesse de 200 volumes spécifiques par heure. La concentration en calcium de 500 l de filtrat est abaissée jusqu'à 1,2 mg/l. On régénère la matière filtrante en la traitant par une solution aqueuse à 5% de chlorure de sodium et on la remet en service.

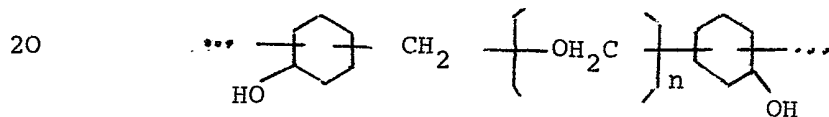
REVENDICATIONS

1. Matière polymère, destinée notamment à la séparation physico-chimique de substances, caractérisée en ce qu'elle contient un polymère poreux de structure tridimensionnelle à l'état de dispersion solide, dont le diamètre des pores est de 0,002 à 10 μ m, et le facteur de perméabilité, de $2 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ cm.s⁻¹.

2. Matière polymère suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un polymère de motif élémentaire répondant à la formule suivante:

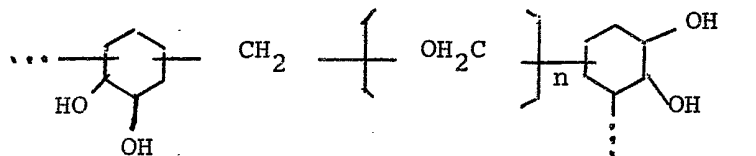


3. Matière polymère destinée à la séparation d'émulsions par coalescence, suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient un polymère de motif élémentaire répondant à la formule suivante:



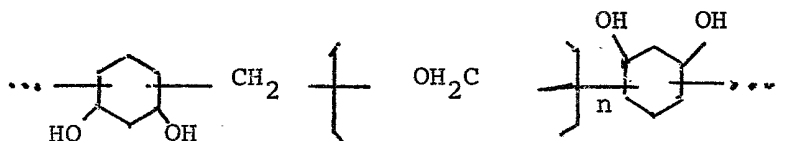
où n = 0 à 2.

4. Matière polymère destinée à la séparation par échange d'ions et essentiellement à l'extraction d'arsenic, suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient un polymère de motif élémentaire répondant à la formule suivante:



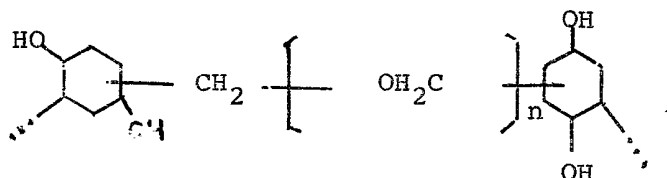
où $n = 0$ à 2.

5. Matière polymère destinée à la séparation par échange d'ions et essentiellement à l'extraction de thallium, suivant les revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient un polymère de motif élémentaire répondant à la formule suivante:



où $n = 0$ à 2.

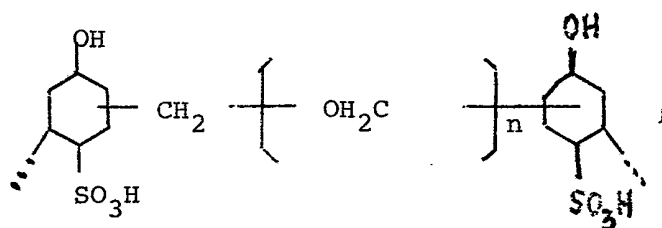
6. Matière polymère destinée au transfert d'électrons et essentiellement à l'élimination d'oxygène de l'eau, suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient un polymère de motif élémentaire répondant à la formule:



où $n = 0$ à 2.

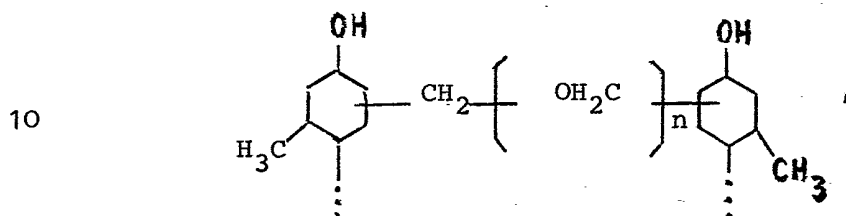
7. Matière polymère destinée à l'échange de cations et essentiellement à la déminéralisation de l'eau, suivant l'une

des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient un polymère de motif élémentaire répondant à la formule suivante:



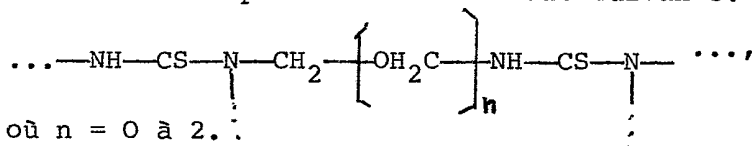
5 où $n = 0$ à 2.

8. Matière polymère destinée à la sorption de composants organiques dissous, suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient un polymère de motif élémentaire répondant à la formule suivante:



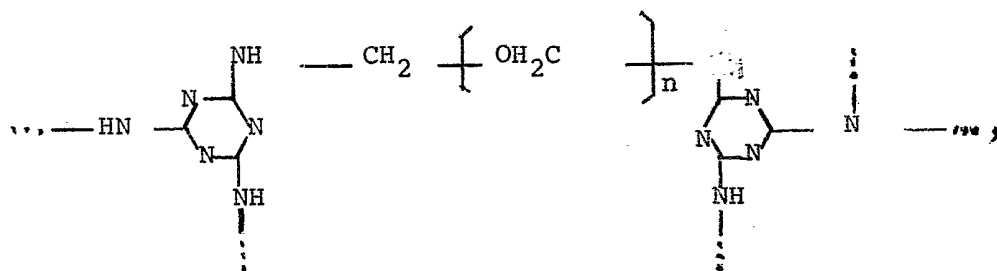
où $n = 0$ à 2.

9. Matière polymère destinée à la séparation par échange d'ions et essentiellement à l'extraction d'ions de métaux lourds, suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient un polymère de motif élémentaire répondant à la formule suivante:



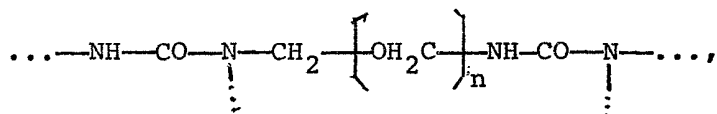
où $n = 0$ à 2.

10. Matière polymère destinée à la séparation d'anions oxygénés par échange d'anions, ainsi qu'à la séparation du molybdène du rhénium, caractérisée en ce qu'elle contient un polymère de motif élémentaire répondant à la formule suivante:



où $n = 0$ à 2 .

11. Matière polymère destinée à la filtration dans des milieux fortement alcalins, suivant les revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient un motif élémentaire répondant à la formule suivante:

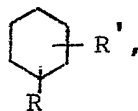


où $n = 0$ à 2 .

12. Procédé de préparation d'une matière polymère suivant l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on fait réagir le formaldéhyde sur au moins un monomère capable de former avec le formaldéhyde un polymère tridimensionnel, en présence d'un catalyseur de polymérisation en milieu aqueux, le pH dudit milieu étant maintenu dans la plage de 0,1 à 4, et la concentration du polymère formé, dans les limites de 20 à 65% en masse, après quoi on laisse reposer le mélange réactionnel jusqu'à formation d'un polymère sous forme d'une dispersion solide dont le diamètre des pores est de 0,002 à 10 μm , et le facteur de perméabilité, de $2 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le rapport en moles du formaldéhyde au monomère est de 1,3:1 à 8,0:1.

14. Procédé suivant l'une des revendications 12 et 13, caractérisé en ce qu'on utilise comme monomère un monomère répondant à la formule suivante:



R et R' étant des radicaux identiques ou différents -OH, -OH₃, -SO₃H.

5 15. Procédé suivant l'une des revendications 12 et 13, caractérisé en ce qu'on utilise comme monomère un composé de carbamide.

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce qu'à titre de monomère on utilise l'urée, la thio-urée ou la mélamine.

10 17. Procédé suivant l'une des revendications 12 à 16, caractérisé en ce qu'on effectue les opérations à une température de 20 à 90°C.