



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 656 887 A5

 ⑤ Int. Cl.4: C 08 J 9/34  
 B 01 D 13/00  
 B 01 D 13/04

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

## ⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑲ Numéro de la demande: 588/83

⑳ Date de dépôt: 02.02.1983

⑳ Priorité(s): 05.02.1982 US 346119

㉔ Brevet délivré le: 31.07.1986

④⑤ Fascicule du brevet  
publié le: 31.07.1986⑦③ Titulaire(s):  
Pall Corporation, Glen Cove/NY (US)⑦② Inventeur(s):  
Gsell, Thomas Charles, Levittown/NY (US)  
Joffe, Irving Brian, Huntington/NY (US)  
Degen, Peter John, Huntington/NY (US)⑦④ Mandataire:  
Scheidegger, Zwicky & Co., Zürich

## ⑤④ Membrane microporeuse de polyamide, son utilisation et son procédé de préparation.

⑤⑦ La membrane comprend une résine de polyamide hydrophobe, insoluble dans l'alcool, présentant un rapport CH<sub>2</sub>:NHCO entre les groupes méthylène CH<sub>2</sub> et les groupes amide NHCO qui se situe dans l'intervalle de 5:1 à 7:1, ladite membrane (a) ayant ses propriétés de surface pratiquement déterminées par les groupes cationiques ammonium quaternaire d'un polymère modifiant de surface cationique d'ammonium quaternaire thermodurci, conférant à la membrane un potentiel zêta positif en milieu alcalin et (b) demandant une durée de 10 min ou moins après les débuts de la filtration pour donner une eau présentant une résistivité de 14 mégohms/cm dans les conditions de l'essai de résistivité.

Pour fabriquer la membrane on prépare une solution d'une résine de polyamide et d'un polymère cationique modifiant de surface dans un solvant, on provoque la nucléation de cette solution par addition d'un non-solvant de la combinaison de résines, on étale la composition sur un support sur lequel on forme une pellicule, on met cette pellicule en contact avec un non-solvant de la combinaison de résines, provoquant ainsi la précipitation sur le support de

la combinaison de résines sous forme d'une membrane de polyamide modifiée en surface qu'on lave et qu'on sèche.

## REVENDEICATIONS

1. Membrane de polyamide modifiée en surface, sans peau, hydrophile, microporeuse, insoluble dans l'alcool, caractérisée en ce qu'elle comprend une résine de polyamide hydrophobe, insoluble dans l'alcool, présentant un rapport  $\text{CH}_2:\text{NHCO}$  entre les groupes méthylène  $\text{CH}_2$  et les groupes amide  $\text{NHCO}$  qui se situe dans l'intervalle de 5:1 à 7:1, ladite membrane (a) ayant ses propriétés de surface pratiquement déterminées par les groupes cationiques ammonium quaternaire d'un polymère modifiant de surface cationique d'ammonium quaternaire thermodurci conférant à la membrane un potentiel zêta positif en milieu alcalin et (b) demandant une durée de 10 min ou moins après les débuts de la filtration pour donner une eau présentant une résistivité de 14 mégohms cm dans les conditions de l'essai de résistivité.

2. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est traversée d'une surface à l'autre par des pores de dimension et de forme pratiquement uniformes.

3. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est traversée d'une surface à l'autre par des pores de forme conique, plus larges sur une surface de la feuille et rétrécissant vers la surface opposée de la membrane.

4. Membrane selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la résine de polyamide est un polyhexaméthylène-adipamide.

5. Membrane selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend 80 à 99,9% d'une résine de polyamide hydrophobe insoluble dans l'alcool présentant un rapport de 5:1 à 7:1 entre les groupes  $\text{CH}_2$  et les groupes  $\text{NHCO}$  et 20 à 0,1% d'un polymère modifiant de surface cationique, d'ammonium quaternaire, thermodurci, les propriétés de surface de la membrane étant pratiquement déterminées par les groupes ammonium quaternaire cationique du polymère modifiant qui confère à la membrane un potentiel zêta positif en milieu alcalin.

6. Utilisation d'une pluralité de membranes selon l'une des revendications 1 à 5 comme feuille filtrante à couches multiples.

7. Procédé de préparation d'une membrane de polyamide mouillée facilement par l'eau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les stades suivants:

(1) On prépare une solution à couler comprenant (A) un mélange résineux à couler constituée de (a) une résine de polyamide insoluble dans l'alcool présentant un rapport  $\text{CH}_2:\text{NHCO}$  entre les groupes méthylène  $\text{CH}_2$  et les groupes amide  $\text{NHCO}$  qui se situe dans l'intervalle de 5:1 à 7:1, et (b) un polymère cationique, hydro-soluble, d'ammonium quaternaire, thermodurcissable, modifiant la surface de la membrane, et (B) un solvant dans lequel ledit mélange résineux à couler est soluble;

(2) on provoque la nucléation de ladite solution à couler par addition contrôlée d'un non-solvant dudit mélange résineux à couler dans des conditions contrôlées de concentration, de température, de vitesse d'addition et de degré d'agitation, de manière à obtenir un précipité visible de particules du mélange résineux à couler, formant ainsi une composition à couler;

(3) on étale ladite composition à couler sur un support sur lequel on forme ainsi une pellicule;

(4) on met la pellicule de ladite composition à couler en contact et on la dilue avec un liquide non solvant pour le mélange résineux à couler, liquide qui comprend un mélange de liquide solvant et de liquide non solvant, provoquant ainsi la précipitation sur le support dudit mélange résineux à couler à partir de ladite composition à couler sous la forme d'une membrane de polyamide mince, sans peau, hydrophile, modifiée en surface, microporeuse;

(5) on lave la membrane afin d'en éliminer les solvants, et

(6) on sèche la membrane.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les particules du mélange résineux à couler qui ont précipité sont redissoutes avant l'étalement de la composition à couler sur le support.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les particules du mélange résineux à couler qui ont précipité sont filtrées avant étalement de la composition à couler sur le support.

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la résine de polyamide est un polyhexaméthylène-adipamide, un poly-epsilon-caprolactame, ou un polyhexaméthylène-sébaçamide.

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le système solvant du mélange résineux à couler comprend de l'acide formique, et le non-solvant ajouté pour provoquer la nucléation est l'eau.

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que le solvant du système résineux à couler comprend de l'acide formique et de l'eau.

13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisé en ce que le polymère modifiant la surface de la membrane est un polymère de polyamine-épichlorhydrine ou un polymère de polyamido polyamino-épichlorhydrine.

14. Procédé selon l'une des revendications 7 à 13, caractérisé en ce que la composition à couler est étalée en continu sur le support, la pellicule de la composition à couler est immergée en continu dans un bain du liquide non solvant et le bain est maintenu à composition pratiquement constante en non-solvant et en solvant par addition du non-solvant en quantité suffisante pour compenser la diffusion du solvant dans le bain à partir de la pellicule de la composition à couler.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le support consiste en une étoffe poreuse à structure ouverte qui est mouillée et imprégnée par la composition à couler avec formation d'une pellicule de membrane dans laquelle l'étoffe poreuse est incorporée et constitue une partie de cette pellicule.

La présente invention concerne une membrane microporeuse de polyamide, son utilisation et son procédé de préparation.

On utilise depuis un certain temps des membranes microporeuses pour filtrer de fines particules contenues dans des milieux gazeux et liquides. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479, on décrit un procédé de préparation de membranes microporeuses de polyamides possédant certaines caractéristiques avantageuses de filtration. Les membranes préparées par ce procédé sont hydrophiles, elles ont des répartitions étroites de dimensions de pores et des fines-ses de pores qui peuvent aller jusqu'à 0,04 micron environ. Pour de nombreuses exigences de filtration, ces membranes sont très efficaces. Cependant, pour certaines particules fines, par exemple des particules de diamètre nettement inférieur à 0,1 micron, elles sont inefficaces. Les raisons de cette inefficacité sont en rapport avec les mécanismes de filtration eux-mêmes.

La fonction d'un filtre consiste en l'élimination de particules en suspension et le passage du milieu fluide clarifié. Une membrane filtrante peut provoquer la clarification d'un fluide par des mécanismes différents. Les matières en particules peuvent être séparées par un tamisage mécanique dans lequel toutes les particules de dimension supérieure au diamètre de pore de la membrane filtrante sont éliminées du fluide. Avec ce mécanisme, l'efficacité de filtration est contrôlée par la dimension relative de l'impureté et le diamètre de pore du filtre, et l'élimination efficace de particules très petites, par exemple de dimension inférieure à 0,1 micron de diamètre, exige donc des membranes filtrantes à dimensions de pores minuscules.

Or, ces membranes filtrantes à pores fins ont tendance à avoir des propriétés gênantes: une forte chute de pression au travers de la membrane filtrante, une capacité réduite pour les impuretés et une durée de service écourtée.

Un filtre peut également éliminer des particules en suspension par absorption sur les surfaces de la membrane filtrante. L'élimination des particules par ce mécanisme est contrôlée par les caractéris-

tiques de surface de (1) les particules en suspension et (2) la membrane filtrante. La plupart des substances solides en suspension qu'on soumet couramment à séparation par filtration sont chargées négativement dans les systèmes aqueux. Cette caractéristique a été reconnue depuis longtemps dans les opérations de traitement de l'eau dans lesquelles on utilise des agents floculants cationiques, de charge opposée à celle de la matière en suspension, pour améliorer l'efficacité de sédimentation au cours de la clarification de l'eau.

La théorie de la stabilité des colloïdes peut être utilisée pour prédire les interactions de particules et de surfaces portant des charges électrostatiques. Si les charges des particules en suspension et de la surface de la membrane filtrante sont de même signe, avec des potentiels zêta supérieurs à environ 20 mV, les forces mutuelles de répulsion seront suffisamment puissantes pour empêcher la capture par adsorption. Si les potentiels zêta des particules en suspension et de la surface de la membrane filtrante sont faibles ou mieux encore de signe opposé, les particules auront tendance à adhérer aux surfaces de la membrane filtrante avec de hautes efficacités de capture. La plupart des suspensions de particules rencontrées dans la pratique industrielle ont un potentiel zêta négatif. Ainsi donc, les membranes filtrantes microporeuses caractérisées par des potentiels zêta positifs sont capables, dans un grand nombre d'applications industrielles, d'éliminer des particules de dimensions inférieures aux diamètres de pores de la membrane par le mécanisme de la capture électrostatique.

On pense que les propriétés hydrophiles avantageuses des membranes de polyamides du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 sont dues en partie à la haute concentration des groupes terminaux amine et acide carboxylique du polyamide sur les surfaces exposées de la membrane. On pense également que la position de ces groupes est à l'origine du profil inhabituel du potentiel zêta en fonction du pH pour ces membranes. Ce profil, positif aux pH inférieurs à 6,5, devient négatif en milieu alcalin. Par conséquent, ces membranes ont une capacité limitée à filtrer des particules très fines chargées négativement en milieu alcalin.

En modifiant les caractéristiques de surface des membranes hydrophiles décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 par exemple et en assurant un potentiel zêta fortement positif dans la région alcaline, on augmenterait dans une mesure importante le domaine d'utilisation de ces matières dans la filtration.

La présente invention concerne une membrane de polyamide modifiée en surface, sans peau, hydrophile, microporeuse, insoluble dans l'alcool, caractérisée en ce qu'elle comprend une résine de polyamide hydrophobe, insoluble dans l'alcool, présentant un rapport  $\text{CH}_2:\text{NHCO}$  entre les groupes méthylène  $\text{CH}_2$  et les groupes amide  $\text{NHCO}$  qui se situe dans l'intervalle de 5:1 à 7:1, ladite membrane (a) ayant ses propriétés de surface pratiquement déterminées par les groupes cationiques ammonium quaternaire d'un polymère modifiant de surface cationique d'ammonium quaternaire thermodurci, conférant à la membrane un potentiel zêta positif en milieu alcalin, et (b) demandant une durée de 10 min ou moins après les débuts de la filtration pour donner une eau présentant une résistivité de 14 mégohms/cm dans les conditions de l'essai de résistivité.

Les membranes modifiées en surface selon l'invention, avec leurs potentiels zêta fortement positifs, peuvent être utilisées pour leur efficacité de filtration considérablement améliorée dans un intervalle de pH étendu et avec une grande variété d'impuretés, y compris des matières en particules, des particules extrêmement fines chargées négativement, des bactéries et des endotoxines. Les membranes selon l'invention sont également capables de délivrer de l'eau ultra pure rapidement après les débuts de la filtration. Cette aptitude à délivrer une eau sortante à haute pureté, exempte de microparticules et d'impuretés ioniques, fait que les produits de l'invention sont particulièrement avantageux dans la filtration des liquides aqueux utilisés eux-mêmes dans les fabrications microélectroniques.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une membrane de polyamide mouillée facilement par l'eau, qui se caractérise en ce qu'il comprend les stades opératoires suivants:

(1) on prépare une solution à couler comprenant (A) un mélange résineux à couler constitué de (a) une résine de polyamide insoluble dans l'alcool à un rapport ( $\text{CH}_2:\text{NHCO}$ ) des groupes méthylène  $\text{CH}_2$  aux groupes amide  $\text{NHCO}$  dans l'intervalle de 5:1 à 7:1, et (b) un polymère cationique, hydrosoluble, d'ammonium quaternaire, thermodurcissable, modifiant la surface de la membrane, et (B) un solvant dans lequel ledit mélange résineux à couler est soluble;

(2) on induit la nucléation de ladite solution à couler par addition contrôlée d'un non-solvant à l'égard du mélange résineux à couler dans des conditions contrôlées de concentration, de température, de vitesse d'addition et de degré d'agitation, afin d'obtenir un précipité visible de particules du mélange résineux à couler, formant ainsi une composition à couler;

(3) on étale ladite composition à couler sur un support, formant ainsi sur celui-ci une pellicule;

(4) on met en contact et on dilue la pellicule de la composition à couler avec un liquide non solvant à l'égard du mélange résineux à couler, ce liquide non solvant étant constitué d'un mélange de liquides solvants et de liquides non solvants, provoquant ainsi la précipitation sur le support du mélange résineux à couler à partir de la composition à couler, sous la forme d'une membrane de polyamide mince, sans peau, hydrophile, modifiée en surface et microporeuse;

(5) on lave cette membrane afin d'en éliminer le solvant, et (6) on sèche cette membrane.

Les membranes de polyamides modifiées en surface et insolubles dans l'alcool selon l'invention ont la propriété inhabituelle d'être hydrophiles, c'est-à-dire qu'elles sont mouillées facilement par l'eau, ont des dimensions de pores (également mentionnées en tant que diamètres de pores) de 0,04 à 10 (de préférence de 0,1 à 5 microns) ou plus, des potentiels zêta modifiés, c'est-à-dire des potentiels zêta fortement positifs en milieu alcalin, des efficacités de filtration allant des dimensions moléculaires (pyrogènes) jusqu'aux particules de dimensions supérieures aux diamètres de pores, et par conséquent elles présentent de grands avantages en tant que milieux filtrants, en particulier pour la préparation de filtrats stériles du point de vue bactérien, ainsi que dans la filtration d'une eau à haute pureté servant dans les fabrications microélectroniques, en raison de leur capacité à délivrer un filtrat ultrapur exempt de microparticules et d'impuretés ioniques.

Les polymères ou résines modifiant la surface de la membrane qu'on peut utiliser pour préparer les membranes selon l'invention sont les polymères cationiques hydrosolubles, d'ammonium quaternaire, thermodurcissables. Les polymères préférés dans cette classe sont les résines de polyamide/polyamido-épichlorhydrine à fonctions époxy. Les résines de polyamine-épichlorhydrine à fonctions époxy sont particulièrement appréciées.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description détaillée donnée ci-après en référence à la figure unique du dessin annexé qui représente graphiquement la proportion en % de polymère modifiant la surface qu'on doit ajouter en fonction du temps pour obtenir de l'eau sortante présentant une résistance de 14 mégohms/cm avec une membrane modifiée en surface selon l'invention.

Les membranes de polyamides du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 sont préparées à partir de résines de polyamides insolubles dans l'alcool présentant un rapport méthylène/amide dans l'intervalle de 5:1 à 7:1, comme les membranes modifiées en surface selon l'invention. Parmi les membranes de ce groupe, on citera des copolymères de l'hexaméthylène-diamine et de l'acide adipique (Nylon 66), des copolymères de l'hexaméthylène-diamine et de l'acide sébacique (Nylon 610), des homopolymères du poly-epsilon-caprolactame (Nylon 6) et des copolymères de l'hexaméthylène-diamine et de l'acide azélaïque (Nylon 69). On préfère le Nylon 66.

Dans le procédé de préparation des membranes du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479, la résine de polyamide est dissoute dans un solvant tel que l'acide formique, et on ajoute un non-solvant tel que l'eau dans des conditions contrôlées d'agitation de manière à provoquer la nucléation de la solution.

En provoquant la nucléation de la solution de polyamide, on forme un précipité visible. Ce précipité peut se redissoudre en partie ou totalement. De préférence, les particules visibles qui ne redissolvent pas doivent être filtrées du système, par exemple à l'aide d'un filtre à 10 microns, avant la coulée de la solution cu composition à couler qui a subi la nucléation.

La solution ou composition à couler qui a subi la nucléation est ensuite coulée sur un support, par exemple une feuille poreuse de tissu de polyester ou une feuille de polyester non poreuse, sous la forme d'une pellicule: cette pellicule de solution est ensuite mise en contact et diluée par un liquide non solvant qui consiste en un mélange d'un solvant et d'un non-solvant de la résine de polyamide. Un liquide non solvant préféré à la fois dans l'invention et dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 consiste en une solution d'eau et d'acide formique. Dans la présente invention, l'acide formique est de préférence présent en proportions d'environ 35 à 60% en poids. La résine de polyamide précipite alors de la solution, formant une feuille de membrane hydrophile sur le support, feuille qui peut être lavée pour élimination du solvant. La membrane peut ensuite être décollée du support et séchée ou bien, si le support est poreux, il peut être incorporé dans la membrane et servir de support permanent, auquel cas il est séché avec la membrane. Si le support doit être incorporé dans la membrane, il doit être poreux et il doit pouvoir être mouillé et imprégné par la composition à couler: il peut s'agir par exemple d'une feuille de polyester fibreuse et poreuse à structure ouverte. Par un contrôle approprié des variables opératoires, on peut obtenir des membranes avec des pores qui la traversent à des dimensions et des formes uniformes. Inversement, si on le désire, on peut obtenir des pores de forme conique, plus larges sur une surface de la feuille et qui se rétrécissent lorsqu'on se déplace vers la surface opposée de la feuille.

Ce même mode opératoire général décrit ci-dessus est suivi dans la préparation des membranes modifiées en surface selon l'invention, sauf que les polymères modifiant la surface de la membrane qu'on utilise dans la présente invention sont combinés avec la résine de polyamide et que la solution résultante combinée à couler de polymère modifiant/polyamide, après nucléation pour former la composition à couler, est coulée en une seule fois, conduisant à de nouvelles membranes possédant de nouvelles propriétés de filtration qui étendent le domaine d'utilisation des membranes microporeuses de polyamides.

On pense que les propriétés nouvelles des membranes filtrantes préparées par le procédé du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 précité résultent en partie de la forte concentration des groupes terminaux amine et acide carboxylique du polyamide sur les surfaces de la membrane. Ces fonctions amine et acide carboxylique existant sur les surfaces de la membrane conduisent à des propriétés inattendues de la membrane, par exemple un profil inhabituel du potentiel zêta en fonction du pH et un caractère hydrophile, c'est-à-dire que la membrane est mouillée facilement par l'eau, couramment avec pénétration complète en 3 s ou moins, de préférence en 1 s ou moins, à l'immersion dans l'eau.

Comme on l'a déjà indiqué, on a maintenant trouvé que les membranes modifiées en surface selon l'invention, ayant des propriétés nouvelles et inattendues de filtration, pouvaient être préparées par le mode opératoire général décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 précité, mais en ajoutant de faibles proportions de polymères sélectionnés, modifiant la surface de la membrane, aux solutions donnant par coulée la membrane de polyamide. Ainsi donc, par le procédé de coulée en commun selon l'invention, on prépare facilement et économiquement des membranes microporeuses de polyamides, hydrophiles, modifiées en surface, ayant un potentiel zêta fortement positif en milieu alcalin, contenant de faibles proportions de matières extractibles, et possédant la capacité de délivrer de l'eau ultrapure, exempte de microparticules et d'impuretés ioniques, peu après le début de la filtration, comme on l'exige dans les fabrications microélectroniques.

On a trouvé que l'addition d'une faible proportion, par exemple 1% en poids, par rapport à la résine de polyamide, du polymère mo-

difiant la surface de la membrane à la solution de coulée de la membrane conduisant à des membranes microporeuses hydrophiles dont les propriétés de surface étaient pratiquement déterminées par le polymère modifiant. C'est la capacité de proportions relativement faibles du polymère modifiant la surface de la membrane à régler les propriétés de surface des membranes selon l'invention qui apporte à ces membranes les caractéristiques avantageuses recherchées. Par conséquent, les caractéristiques de filtration et le comportement superficiel physico-chimique de ces membranes sont contrôlés à l'aide d'une proportion relativement faible du polymère modifiant.

Les membranes de polyamides modifiées en surface préparées par le procédé de coulée en commun (1) partagent certaines caractéristiques à la fois avec (2) les membranes de polyamides de base préparées par le même procédé général de coulée, mais sans le polymère modifiant présent dans la solution de coulée, et (3) les membranes de polyamides de base préparées comme les membranes (2) ci-dessus mais qui ont été ensuite revêtues d'un polymère ou résine cationique par contact de la membrane de polyamide de base finie avec une solution du polymère ou résine cationique.

Les trois types sont sans peau, hydrophiles (comme défini dans la présente demande et dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 précité) et microporeux. Chacun de ces types a des caractéristiques de filtration avantageuses à l'égard des fines particules, provenant en partie de la finesse des pores et des répartitions étroites de dimensions de pores. Toutefois, contrairement aux membranes de polyamides de base (2) ci-dessus, les membranes de polyamides modifiées en surface (1) et les membranes de polyamides revêtues (3) présentent un potentiel zêta positif en milieu alcalin, ce qui élargit le domaine d'utilisation des membranes (1) et (3).

Les membranes de polyamides modifiées en surface selon l'invention et les membranes de polyamides de base (2) possèdent également la capacité de délivrer de l'eau ultrapure, exempte de microparticules et d'impuretés ioniques, rapidement après le début de la filtration. Inversement, les membranes de polyamides revêtues (3) n'ont pas cette capacité au point où on la trouve dans les membranes (1) ou (2). Cette capacité telle que décrite en détail ci-après est très avantageuse dans les applications de fabrications microélectroniques. Du fait que seules les membranes de polyamides modifiées en surface (1) selon l'invention possèdent la combinaison unique d'un potentiel zêta positif en milieu alcalin et de la capacité de délivrer de l'eau ultrapure, exempte de microparticules et d'impuretés ioniques, rapidement après le début de la filtration, l'avantage de cette classe de membranes est manifeste. On pense que les propriétés extrêmement avantageuses des membranes selon l'invention résultent du nouveau procédé de préparation dans lequel le polymère modifiant devient partie intégrante de la structure globale de la membrane. La capacité de préparer ces membranes d'une manière directe, propre, efficace et économique accroît leur intérêt.

Les polymères ou résines modifiant la surface des membranes (appelés quelquefois ci-après «polymères modifiants») qu'on peut utiliser dans l'invention sont les polymères cationiques, hydrosolubles, d'ammonium quaternaire, thermodurcissables. Les polymères modifiants préférés sont ceux qui subissent des réactions de réticulation par réaction des groupes époxyde. Les polymères ou résines cationiques à fonctions époxy conduisent en général à des surfaces à charges modifiées qui, par conversion à l'état réticulé sous l'action de la chaleur, se révèlent résistantes mécaniquement et chimiquement à l'égard d'une gamme étendue d'environnements chimiques agressifs.

Les polymères cationiques thermodurcissables à fonctions époxy ou à base d'époxydes sont également préférés du fait qu'on pense qu'il se produit des interactions favorables entre les groupes terminaux amine et acide carboxylique du polyamide. Les fonctions amine et fonctions acide carboxylique sont connues pour réagir en commun efficacement avec les polymères à fonctions époxyde. On pense que les groupes amine et acide carboxylique de la résine de polyamide réagissent avec les groupes époxyde du polymère modifiant. Quoiqu'on pense que la réaction de ces groupes se produit dans

toute la structure de la membrane, on pense que la nature du procédé de formation de la membrane provoque une orientation préférentielle du polymère modifiant vers les surfaces de la membrane formée. On veut dire par là qu'en raison de l'opération de coulée en commun, conformément à l'invention, le polymère modifiant détermine les caractéristiques de surface de la membrane. En outre, on pense que la réaction des groupes conduit à une liaison intime du polymère modifiant et de la résine de polyamide avec formation d'une structure intégrale conduisant à une diminution de la quantité de matières extractibles, à une plus grande homogénéité des surfaces et à une stabilité générale accrue des membranes.

Une autre caractéristique avantageuse des polymères modifiants est en relation avec la nature de leur charge cationique. Du fait que leur caractère cationique est dû à la présence de groupes ammonium quaternaire, ils conservent leur charge positive à des pH acides neutres et alcalins.

On a constaté avec surprise qu'au cours de l'opération de formation de la membrane, les faibles proportions de polymère modifiant ajoutées semblaient être orientées préférentiellement de manière à conduire à des membranes dont les caractéristiques de surface sont pratiquement déterminées par le polymère modifiant. On pense que ce résultat reflète à la fois l'opération de formation de la membrane et la nature hydrophile des polymères modifiants. On pense que la combinaison de l'hydrophilie, de la forte interaction apparente avec les groupes terminaux du polyamide et de l'opération de coulée en commun est responsable de l'orientation préférentielle apparente des polymères modifiants vers la surface de la membrane.

On a également constaté que, quoique les polymères modifiants soient très solubles dans l'eau, ils ne sont pas extraits de la composition à couler dans le liquide non solvant utilisé pour précipiter le système de résine à couler. Apparemment, la forte interaction du polymère modifiant avec les groupes terminaux du polyamide couplée avec l'orientation préférentielle du polymère modifiant vers les surfaces de la membrane (à la fois surfaces de pores et surfaces extérieures), peut-être sous l'influence du liquide non solvant, se combinent pour donner une membrane dont les propriétés de surface sont pratiquement déterminées par les groupes ammonium quaternaire cationiques du polymère modifiant. Ce résultat inattendu est très avantageux.

Les résines à fonctions époxy ou à base époxy se situent de préférence dans deux classes: les résines de polyamido/polyamino-épichlorhydrine et les résines de polyamine-épichlorhydrine. Les premières sont des produits de réaction de l'épichlorhydrine avec des polyamides contenant dans le squelette des amines primaires, secondaires et tertiaires. Des exemples représentatifs de cette classe de produits sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n<sup>os</sup> 2926 154, 3 332 901, 3 224 986 et 3 855 158.

Les polymères hydrosolubles, non colloïdaux, cationiques therm durcissables du commerce qu'on préfère dans la classe des résines polyamido/polyamino-épichlorhydrines sont les séries de résines de marques commerciales Kymene 557 et Polycup de la firme Hercules Incorporated. On pense que ces résines sont préparées par réaction de l'épichlorhydrine avec des polyamides à bas poids moléculaire qui contiennent des groupes amino dans le squelette polymère. Les produits de réaction ont été décrits comme contenant des groupes ammonium quaternaire présents sous la forme d'ions azétidinium qui sont des structures cycliques à 4 chaînons. Le Kymene 557 et les résines de la série Polycup ont été décrits comme voisins chimiquement et par la structure, mais avec des poids moléculaires différents.

Les résines polyamine-épichlorhydrine sont des produits de condensation de polyamines telles que les polyalkylène-polyamines ou leurs précurseurs avec l'épichlorhydrine. Elles diffèrent des résines polyamido/polyamino-épichlorhydrine en ce qu'elles ne contiennent pas de chaînons amide comme partie du squelette du polymère. Des compositions commerciales de ce type sont décrites (1) dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n<sup>o</sup> 3 885 158 qui décrit des polymères préparés par réaction de l'épichlorhydrine avec le produit de condensation de polyalkylène-polyamines et du dichlorure d'éthy-

lène, et (2) dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n<sup>o</sup> 3 700 623 qui décrit des polymères préparés par réaction de l'épichlorhydrine avec une polydiallylméthylamine. Parmi les compositions du premier type, on citera le produit de marque commerciale Santores 31 de la firme Monsanto Inc. et parmi les produits du second type le produit de marque Resin R4308 (Hercules Inc.).

On préfère tout spécialement les polymères cationiques hydrosolubles à fonctions époxy entrant dans la classe des résines de polyamine-épichlorhydrine et qui portent des groupes quaternaires à l'état réticulé. Le fait que les groupes quaternaires restent dans la résine à l'état réticulé est important car il a une influence sur l'intervalle des pH dans lequel la membrane peut conserver un potentiel zêta positif. Un groupe ammonium quaternaire est cationique par nature; par conséquent, sa charge positive est indépendante de l'environnement de pH. Les produits Resin R4308 et Santores 31 portent chacun des groupes ammonium quaternaire à l'état réticulé et ont une charge positive en pH alcalin.

Un grand nombre des polymères modifiants exige une activation. Pour conférer à ces résines une meilleure stabilité au stockage et une durée de conservation prolongée avant emploi, on désactive chimiquement les groupes époxyde afin d'empêcher une réticulation prématurée de ces polymères. Ainsi donc, avant d'utiliser ces polymères, il faut les faire passer à l'état réactif therm durcissable par régénération des groupes époxyde. Habituellement, l'activation comporte l'addition d'une quantité suffisante de lessive caustique à une solution du polymère inactif afin de convertir chimiquement la forme chlorhydrine inactive en la forme époxyde réticulante. La quantité, en parties en poids, de lessive caustique par partie en poids du polymère varie avec le produit et elle est indiquée par le fabricant. L'activation complète est en général obtenue en 30 minutes environ.

La préparation des membranes selon l'invention est effectuée dans des conditions contrôlées, y compris l'addition du non-solvant, par exemple l'eau, à une solution du polyamide et du polymère modifiant, le contrôle de la concentration des constituants, le contrôle de la température et le contrôle de l'agitation du système visant à provoquer le niveau voulu de nucléation.

La discussion détaillée donnée dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n<sup>o</sup> 4 340 479 précitée concernant la relation entre les paramètres mentionnés ci-dessus est applicable d'une manière générale à la présente invention et ne sera donc pas répétée.

La manière et la vitesse d'addition du non-solvant en vue de provoquer la nucléation est en relation avec d'autres variantes opératoires telles que l'intensité du mélange, la température et la concentration des divers composants de la solution à couler. L'expression «solution à couler» est utilisée ici pour désigner la solution constituée de (A) le système résineux à couler et (B) le système solvant. De préférence, l'addition du non-solvant est réalisée au travers d'un orifice à une vitesse suffisante pour produire un précipité visible qui, de préférence, se redissout par la suite en partie au moins. En maintenant les autres paramètres constants, on obtiendra des compositions à couler possédant des caractéristiques tout à fait différentes en matière de dimension de pore des membranes résultantes par variation du diamètre de l'orifice. Par conséquent, pour chaque système déterminé, le degré voulu de nucléation résultant de la vitesse d'addition du non-solvant et de la configuration de l'orifice sera établi dans les meilleures conditions par des essais empiriques.

L'addition contrôlée du non-solvant est décrite en détail dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n<sup>o</sup> 4 340 479 précité. Avant l'addition du non-solvant servant à provoquer la nucléation, la solution à couler est préparée à partir de (A) un système résineux à couler constitué de (a) une résine de polyamide insoluble dans l'alcool telle que décrite ci-dessus, et (b) un polymère ou résine modifiant, et (B) un système solvant. Le système solvant peut consister simplement en un solvant du système résineux à couler, par exemple l'acide formique. Mais le système solvant peut également contenir une certaine proportion d'un non-solvant, par exemple l'eau. La quantité de non-

solvant présente dans la solution à couler est toujours inférieure à la quantité nécessaire pour affecter la stabilité de la solution.

Avant la coulée, on déclenche la nucléation de la solution à couler par agitation contrôlée et addition contrôlée du liquide non solvant. La quantité et la vitesse d'addition du non-solvant sont contrôlées en même temps que l'intensité du mélange par agitation. L'avantage de l'introduction d'un non-solvant en tant que partie du système solvant à la préparation de la solution à couler réside en ce que l'on peut maintenir un meilleur contrôle de l'addition du non-solvant au cours du déclenchement de la nucléation parce qu'il faut des proportions plus faibles de non-solvant puisqu'il y a déjà du non-solvant dans la solution à couler. Par suite, on peut maintenir un meilleur contrôle de la vitesse d'addition et obtenir un produit plus uniforme à une dimension de pore quelconque voulue.

Le système résineux à couler comprend (a) une résine de polyamide insoluble dans l'alcool présentant un rapport méthylène amide de 5:1 à 7:1, et (b) un polymère ou résine modifiant de surface. Toutes les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

Les proportions relatives entre le polymère modifiant et la résine de polyamide dans la solution à couler formée en premier stade du procédé, par rapport à la résine de polyamide, peuvent varier d'un niveau supérieur de 20% en poids jusqu'à un niveau inférieur de 0,1% en poids, c'est-à-dire de 20 parties de polymère modifiant pour 100 parties de résine de polyamide jusqu'à 0,1 partie de polymère modifiant pour 100 parties de résine de polyamide. L'intervalle généralement préféré pour l'addition du polymère modifiant va d'environ 1 à 5% en poids. Des niveaux d'addition de 1 à 2,0% en poids ont donné des résultats particulièrement satisfaisants. On pense que cette addition modérée de polymère modifiant provoque une modification pratiquement complète de la surface de la membrane conduisant à une membrane dont les caractéristiques de surface sont pratiquement déterminées par les groupes ammonium quaternaire cationiques du polymère modifiant. Ainsi donc, du point de vue de l'efficacité de la membrane et de l'économie de production, l'addition d'environ 1 à 2,0% en poids du polymère modifiant, par rapport à la résine de polyamide, constitue l'addition préférée, cependant que la résine de polyamide est elle-même présente dans la solution à couler en proportion de 10 à 18%, et le polymère modifiant de surface en proportion de 0,1 à 0,9% (par rapport à tous les composants présents dans la solution).

La quantité de solvant présente dans la solution à couler formée en premier stade du procédé varie selon la nature de la résine de polyamide et du polymère modifiant. En général, la quantité de solvant présente va de 60 à 80% (par rapport à tous les composants présents dans la solution).

On notera que la solution à couler comprend (1) le système résineux à couler, c'est-à-dire la résine de polyamide et le polymère ou résine modifiant, et (2) le système solvant, c'est-à-dire un solvant pour le système résineux à couler résine de polyamide/polymère modifiant (par exemple de l'acide formique) et, si on le désire, une proportion mineure d'un non-solvant à l'égard du système résineux à couler (par exemple l'eau).

La quantité de non-solvant présente dans la solution à couler sera dans tous les cas inférieure à sa quantité dans le système liquide non solvant (bain de formation de la membrane) utilisé pour précipiter le système résineux à couler à partir de la composition à couler, cette dernière étant la composition formée à partir de la solution à couler préparée à l'origine par induction de la nucléation dans cette solution et, de préférence, élimination des particules visibles de la composition formée. En général, lorsque le non-solvant est l'eau, celle-ci sera présente dans la solution à couler en proportion allant de 0, de préférence d'au moins 5%, de préférence de 10 à 20%, jusqu'à environ 30% en poids (ici encore par rapport à tous les composants présents dans la solution).

Pour une solution à couler préférée, un polymère ou résine de polyamine-épichlorhydrine, de préférence le produit du commerce Resin R4308, est présent dans la solution à couler en proportion de

0,1 à 0,9% environ, le polyhexaméthylène-adipamide est présent en proportion de 10 à 18%, l'acide formique est présent en proportion de 65 à 75%, et l'eau en proportion de 10 à 20%; toutes ces parties s'entendent en poids et par rapport à la composition totale de la solution à couler.

La température de la composition à couler n'est pas critique pour autant qu'elle soit maintenue à un niveau constant. En général toutefois, une diminution de la température de la composition à couler conduit à une plus forte nucléation. L'intensité du mélange dans un système déterminé est une fonction d'un grand nombre de variables en relation entre elles. Pour un système quelconque déterminé, l'intensité du mélange peut être exprimée par la vitesse de rotation de l'agitateur. Un tel équipement peut avoir de nombreuses formes et de nombreuses conceptions couramment utilisées dans l'industrie et il est difficile de donner des valeurs numériques. Ainsi donc, il est nécessaire de procéder à des essais empiriques faisant intervenir les variables habituelles pour établir l'intervalle des intensités de mélange convenant pour un système particulier. Ainsi par exemple, pour un rotor de 6,35 cm opérant à un débit d'environ 500 à 1500 g de solution par minute, il faut des vitesses de mélange dans l'intervalle de 1500 à 4000 tours minute pour obtenir des membranes aux dimensions de pores dans l'intervalle intéressant.

Le système liquide non solvant utilisé pour diluer la pellicule de la composition à couler, et, par suite, précipiter le système résineux à couler, typiquement par immersion dans un bain du système liquide non solvant, peut contenir et contient de préférence une proportion substantielle d'un solvant pour le système résineux à couler, de préférence celui qui est présent dans la solution à couler.

Ainsi, le système liquide non solvant est constitué d'un mélange d'un non-solvant pour le système résineux à couler, par exemple l'eau, et d'un solvant pour le système résineux à couler, par exemple l'acide formique. Toutefois, en pourcentage, la quantité de solvant présente dans le système liquide non solvant sera inférieure à la quantité présente dans la solution à couler. Typiquement, le système liquide non solvant sera constitué d'un non-solvant, par exemple l'eau, présent en proportion allant d'environ 65 à 40% en poids, et d'un solvant pour le système résineux à couler, par exemple l'acide formique, présent en quantité allant d'environ 35 à 60% en poids. L'acide formique présent dans la solution à couler peut représenter de 60 à 80% et l'eau présente dans cette solution de 0 à 30% en poids. En exprimant ces proportions plus normalement, la teneur en acide formique va de 65 à 75% et la teneur en eau de 10 à 20%. De préférence, le bain du système liquide non solvant est maintenu à une composition pratiquement constante en non-solvant et solvant par addition au bain, de préférence en continu, du non-solvant en quantité suffisante pour compenser la diffusion du solvant dans le bain à partir de la pellicule mince de la composition à couler.

Le solvant formant en partie au moins le système solvant utilisé dans les solutions à couler peut consister en un solvant quelconque pour les systèmes résineux à couler, c'est-à-dire la combinaison de la résine de polyamide et du polymère modifiant. Un solvant préféré est l'acide formique. Parmi les autres solvants qui conviennent, on citera les autres acides aliphatiques liquides comme l'acide acétique et l'acide propionique; les phénols comme le phénol non substitué; les crésols et leurs dérivés halogénés; les acides minéraux comme l'acide chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique; les solutions aqueuses ou alcooliques saturées de sels solubles dans l'alcool comme le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium et le chlorure de lithium, et les solvants hydroxyliques, y compris les alcools halogénés.

Les seuls critères dans le choix d'un solvant sont les suivants: (1) il doit former une solution de la résine de polyamide et du polymère modifiant, (2) il ne doit pas réagir chimiquement ni avec la résine de polyamide ni avec le polymère modifiant de surface, et (3) il doit pouvoir être éliminé facilement de la membrane de polyamide modifiée en surface. Naturellement, les considérations pratiques ont également de l'importance. Ainsi par exemple, les acides minéraux sont plus dangereux à manipuler que les autres solvants mentionnés et il

faut penser aux problèmes de corrosion. Du fait que l'acide formique répond aux critères mentionnés ci-dessus et constitue également un produit courant, il constitue le solvant de choix. En raison de l'économie et des facilités de manipulation, l'eau est le non-solvant de choix pour utilisation dans le système solvant lorsqu'on utilise un non-solvant dans ce système. De manière analogue, le non-solvant préféré pour l'addition à la solution à couler dont on veut provoquer la nucléation est l'eau. Et le composant non solvant préféré pour le système liquide non solvant utilisé pour précipiter le système résineux à couler à partir de la pellicule de la composition à couler est également l'eau pour les mêmes raisons qu'on la choisit comme non-solvant dans le système solvant.

Les membranes obtenues se caractérisent en ce qu'elles sont hydrophiles, sans peau, microporeuses et insolubles dans l'alcool, avec des répartitions étroites de dimensions de pores, des efficacités de filtration allant de dimension moléculaire (pyrogènes) jusqu'à des particules de dimension supérieure au diamètre de pore, des dimensions de pores d'environ 0,04 à 10 microns, un intervalle préféré allant de 0,1 à 5 microns, des épaisseurs de pellicule dans l'intervalle de 0,01 à 1,5 mm, de préférence de 0,025 à 0,8 mm, et elles ont un potentiel zêta positif dans un intervalle de pH étendu allant d'environ 3 à 10. Les pores peuvent s'étendre pratiquement uniformément d'une surface à l'autre aussi bien par la dimension que par la forme, mais ils peuvent également être plus larges sur une surface que sur l'autre et, par conséquent, coniques entre les surfaces. En outre, les membranes peuvent être caractérisées en ce qu'elles ont des propriétés de surface pratiquement déterminées par les groupes ammonium quaternaire cationiques du polymère modifiant de surface cationique, d'ammonium quaternaire, thermodurci. Contre toute attente, les faibles proportions du polymère d'ammonium quaternaire modifiant de surface ajoutées conduisent à des membranes dont les caractéristiques de surface reflètent pratiquement la présence des groupes ammonium quaternaire cationiques. Avec leur excellente structure poreuse et leur potentiel zêta positif, ces membranes contiennent de très faibles proportions de matières extractibles, ce qui les rend spécialement avantageuses dans les applications de filtration pharmaceutiques et électroniques. En outre, ces membranes peuvent être préparées commodément et économiquement par un procédé continu direct tel que décrit ci-après.

Les membranes modifiées en surface par des teneurs modérées ou faibles de polymères modifiants, soumises à l'essai de résistivité décrit ci-après, demandent des durées de rinçage de 10 minutes ou moins, de préférence de moins de 5 minutes pour fournir une eau sortante à une résistivité de 14 mégohms/cm.

On pense que les membranes modifiées en surface, en particulier celles qui contiennent des polymères modifiants de surface en proportions faibles ou modérées, ont de courtes durées de rinçage en raison de l'interaction apparente entre le polymère modifiant de surface et les groupes terminaux de la résine de polyamide. On pense que cette interaction et la nature intégrale qui en résulte pour les membranes selon l'invention conduisent à une diminution des substances extractibles pouvant être entraînées et transportées au travers du filtre puis dans l'effluent, un phénomène qui se produit vraisemblablement avec les membranes revêtues.

On décrira maintenant les modes opératoires d'essais utilisés dans les exemples ci-après sur les membranes modifiées en surface.

Les propriétés des membranes, dans les exemples qui suivent, ont été appréciées par plusieurs méthodes d'essais qui sont décrites ci-après:

#### (a) Potentiel zêta

Les potentiels zêta des membranes ont été calculés à partir des résultats de mesure du potentiel d'écoulement produit par l'écoulement d'une solution de 0,001% en poids de KCl dans l'eau distillée au travers de plusieurs couches de la membrane fixées dans une feuille de filtre ou dans un support de membrane. Le potentiel zêta est une mesure de la charge électrique immobile nette sur une surface de membrane exposée à un fluide. Il est en relation avec le

potentiel d'écoulement produit lorsque le fluide s'écoule au travers de la membrane selon la formule suivante (J.T. Davis et collaborateurs, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1963).

$$\text{Potentiel zêta (mV)} = \frac{4\pi\eta \cdot E_s \lambda}{D \cdot P}$$

Dans cette formule,  $\eta$  est la viscosité de la solution en écoulement,  $D$  est sa constante diélectrique,  $\lambda$  est sa conductivité,  $E_s$  est le potentiel d'écoulement et  $P$  est la chute de pression au travers des membranes au cours de la durée d'écoulement. Dans les exemples suivants, la quantité  $\frac{4\pi\eta}{D}$  est maintenue constante à une valeur de  $2,052 \times 10^{-2}$  ou, après conversion en kg/m<sup>2</sup>, la constante doit être multipliée par le facteur de conversion de 703,1, de sorte que le potentiel zêta peut être exprimé par la formule:

$$\text{Potentiel zêta (mV)} = \frac{14,43 \cdot E_s \text{ (volts)} \cdot \lambda \text{ (\mu mho/cm)}}{P \text{ (kg/cm}^2\text{)}}$$

#### (b) Capacité de la membrane pour l'absorption d'un latex

On place un disque de la membrane de 47 mm de diamètre dans un support de filtre avec une surface de filtration de 9,29 cm<sup>2</sup> puis on la soumet à essai avec une suspension de 0,01% en poids de sphères de latex monodispersé dans une solution aqueuse à 0,1% en poids de Triton X-100 (adduct d'environ 10 moles d'oxyde d'éthylène sur nonylphénol, produit du commerce). La suspension de latex est pompée au travers de la membrane à l'aide d'une pompe à seringue du commerce Sage Instrument Model 341 au débit de 2 ml/minute. L'effluent du latex est détecté par la diffraction à 90° de 537 nm, mesurée à l'aide d'un photomètre à diffraction de lumière Brice-Phoenix BP 2000 avec cellule à écoulement.

La solution de latex est pompée au travers de la membrane jusqu'à ce que la diffraction de la lumière par l'effluent commence à différer de celle observée pour une solution de 0,1% de Triton X-100 seul, ce qui indique le début de la pénétration des particules de latex au travers de la membrane. La capacité d'absorption du latex (LAC) est calculée par l'équation suivante:

$$\text{LAC (mg/cm}^2\text{)} = \frac{10 \times V}{929,0}$$

dans laquelle  $V$  est le nombre de ml de la suspension de latex à 0,01% en poids qui a pu passer au travers de la membrane jusqu'au moment où l'on observe le passage du latex.

#### (c) Réduction du titre bactérien

On place des membranes stérilisées à l'autoclave dans un support de filtre approprié en acier inoxydable et on expose le support de filtre avec la membrane en place à de la vapeur d'eau à 123°C pendant 30 minutes suivies d'une période d'évacuation de 60 minutes dans un stérilisateur de laboratoire Vernitron/Better-Built Century 21 Model 222. On soumet ensuite à des essais avec des bactéries à 4 concentrations: 10<sup>6</sup>, 10<sup>8</sup>, 10<sup>10</sup>, 10<sup>12</sup> bactéries par m<sup>2</sup> pour une quantité totale d'environ 10<sup>12</sup> bactéries par m<sup>2</sup> de membrane (il s'agit du Bacteria Titer Reduction Test de la Pharmacopée des Etats-Unis).

L'effluent est recueilli dans des conditions aseptiques dans un récipient en verre stérile. On détermine le nombre des bactéries dans l'affluent et dans l'effluent en formant des dilutions en série de ces suspensions et en les déposant sur une membrane analytique de 0,22 micron. Ces membranes sont cultivées sur gélose Muller-Hinton à 38°C pendant 24 heures pour la croissance des colonies de *Serratia marcescens* et pendant 48 heures pour la croissance des colonies de *Pseudomonas diminuta*.

On compte les colonies croissant sur les membranes cultivées et on admet que le nombre de colonies observé est équivalent au nombre de bactéries dans la solution déposée.

Comme dans le cas de la réduction du titre d'adsorption des particules de latex,  $T_R$  est défini comme le rapport du compte bactérien affluant au compte bactérien effluent :

$$T_R = \frac{\text{compte affluant}}{\text{compte effluent}}$$

(d) *Mode opératoire d'essai de réduction du titre d'une endotoxine*

On mouille au préalable un disque de 47 mm de diamètre de la membrane soumise aux essais par l'alcool isopropylique et on place dans un support de disque de 47 mm dépyrogéné d'une surface de filtration de 0,000929 m<sup>2</sup> préalablement dépyrogénée par chauffage à l'étuve à 250 °C pendant 1 h. On fait passer au travers de la membrane soumise aux essais 50 ml d'eau apyrogène et on recueille les derniers 3 à 4 ml dans du verre apyrogène; on les conserve comme témoin pour le système. On envoie ensuite sur la membrane des fractions aliquotes successives de 10 ml d'endotoxine purifiée de *E. coli* 055:B5 au débit de 5 ml·minute/929 cm<sup>2</sup>, on recueille l'effluent et on le conserve comme ci-dessus. La première fraction aliquote est à une concentration de 1 ng/ml; chacune des portions successives est à une concentration de 10 fois la concentration de la précédente, jusqu'à un maximum de 100 mg/ml. On dilue les solutions affluentes et effluentes par de l'eau apyrogène en quantité nécessaire et on recherche à l'analyse la présence d'endotoxine par le test «Limulus Amebocyte Lysate Test» (Pharmacopée des Etats-Unis XX, 1980, page 888).

(e) *Résistivité de l'eau effluente*

*Préparation préalable*

On met des membranes microporeuses hydrophiles de polyamide modifiées en surface sous la forme de cartouches standards par des techniques classiques, formant des cartouches ayant une surface de filtration de 0,70 m<sup>2</sup>. On balaie ensuite les cartouches par de l'hydroxyde d'ammonium 0,2M avec une pression de 3,5 kg/cm<sup>2</sup> sur la cartouche pendant 6 minutes afin de faire passer le polymère modifiant la surface sous la forme hydroxyde. On balaie ensuite les cartouches par 1,5 l d'eau déminéralisée afin d'éliminer l'hydroxyde d'ammonium résiduel puis on sèche pendant 12 h à 79,4 °C. Les cartouches sont alors prêtes aux essais visant à mettre en évidence leur capacité à fournir de l'eau effluente à haute pureté par le mode opératoire d'essai de résistivité.

*Essai de résistivité*

On produit de l'eau à une résistivité atteignant presque la valeur théorique en faisant passer de l'eau de ville sur un lit déminéralisant du commerce Model MA 18090 de la firme Penfield Inc., puis sur deux lits échangeurs d'ions du commerce Unibed de la firme Culligan Inc. On monte les membranes soumises aux essais sous la forme de cartouches standards dans un logement de cartouche de construction habituelle et on soumet à un écoulement d'environ 10,8 l par m<sup>2</sup> de surface de membrane et par minute en utilisant l'eau qui provient du système de déminéralisation. L'eau sortant des éléments est contrôlée en permanence pour sa résistivité à l'aide d'une cellule de conductivité du commerce Model 3418 de la firme Yellow Springs Instrument Company. La cellule de conductivité est reliée à un pont de conductivité Model 31 de la firme Yellow Springs Instrument Company qui permet la mesure directe de la résistivité de l'effluent en fonction de la durée d'écoulement de l'eau. On détermine la durée en minutes nécessaire pour atteindre une résistivité de l'effluent de 14 mégohms par cm, la limite de qualité de l'eau généralement acceptée par l'industrie électronique.

*Mode opératoire général I pour la préparation par coulée continue des membranes des exemples 1 à 12 ci-après:*

On dissout des granulés de résine de Nylon 66 dans de l'acide formique à 98,5%. On ajoute la résine du commerce déjà mentionnée Resin R4308 suffisamment activée, en solution à 5% en poids dans l'eau, en quantité suffisante pour porter à la valeur voulue la proportion relative entre la résine R4308 et le Nylon 66. Cette solution à couler homogène constituée de (1) le système résineux à

couler, c'est-à-dire le Nylon 66 et la résine R4308, et (2) le système solvant, c'est-à-dire l'acide formique et l'eau, est soumise à une mesure de viscosité à 30 °C à l'appareil Rion Viscotester Model VT-04 de la firme Extech International corp., Boston, Mass., Etats-Unis, avec rotor n° 1 tournant à 63,8 tours/minute. On trouve une viscosité d'environ 6000 centipoises. Après la mesure de viscosité, on envoie la solution à couler à l'aide d'une pompe doseuse, à des débits allant de 250 g·min à environ 1500 g·min dans un mélangeur en série de conception classique à rotor de 6,35 cm dont l'intensité de mélange est contrôlée dans un intervalle de vitesse étendu. Simultanément, on ajoute un non-solvant, de l'eau, comme indiqué dans chaque exemple, par injection dosée dans le mélangeur, en quantité voulue pour parvenir au rapport acide formique/eau exigé et pour provoquer la nucléation de la solution à couler et obtenir un précipité visible.

À la sortie du mélangeur, la composition à couler est filtrée sur un filtre de 10 microns qui retire les particules de résine visibles, puis coulée sur une pièce continue en déplacement de polyester fibreux et poreux, non tissé, en 27,30 cm de largeur, à l'aide d'une lame racleuse à espacement d'environ 0,0203 cm. Dans un délai inférieur à 3 secondes, l'étoffe revêtue est immergée dans un bain de formation de la membrane consistant en le système liquide non solvant, c'est-à-dire un mélange d'acide formique et d'eau dont la composition est donnée dans chaque exemple, pendant 1 à 3 minutes environ. La concentration du bain est maintenue constante par addition continue d'eau en quantité voulue pour compenser la diffusion du solvant dans le bain à partir de la pellicule de la composition à couler.

La membrane de Nylon ainsi formée sur le support non tissé et poreux de polyester est lavée à l'eau pendant environ 3 à 6 minutes afin d'éliminer l'acide formique résiduel. L'excès d'humidité est éliminé de la membrane de Nylon par passage entre des lames d'essuyage en caoutchouc sous tension et la membrane est mise sous la forme de rouleaux à la dimension voulue pour la conservation ou les traitements subséquents. Pour l'application en filtration ou les essais de la membrane de Nylon à l'état de feuille plane, on monte la feuille de membrane dans un cadre de retenue qui empêche la rétraction dans toutes les directions et on sèche la membrane à l'étuve à 143,3 °C pendant 5 minutes environ. Les membranes sont ensuite mises sous la forme de cartouches filtrantes par des techniques connues et soumises aux essais ou à l'application dans des filtrations sous forme de cartouches.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

*Exemple 1:*

On utilise le procédé de coulée continue décrit sous le titre «mode opératoire général I» ci-dessus, pour préparer une membrane de polyamide microporeuse hydrophile à surface modifiée. La solution à couler est préparée par mélange d'environ 549 parties d'acide formique, 92,2 parties de la résine du commerce Resin R4308 activée, à 5% dans l'eau, et 108,1 parties de granulés de résine de Nylon 66. Le mélange est soumis à agitation mécanique jusqu'à homogénéité.

La solution à couler est pompée dans un mélangeur en série tournant à 3600 tours/minute au débit de 1000 g par minute; en même temps, on injecte de l'eau dans le mélangeur au débit de 36,4 g/min. La composition à couler ainsi obtenue est ensuite passée au travers d'un filtre de 10 microns qui élimine les particules visibles. La composition à couler est maintenue à une température de 48,5 °C et coulée sur l'étoffe de polyester à l'aide d'une lame racleuse à espacement d'environ 0,020 cm. L'étoffe passe devant la lame racleuse à une vitesse d'environ 15,2 m/min et passe ensuite dans un bain contenant 50,1% d'acide formique, solde: eau. La membrane est ensuite traitée comme décrit dans le mode opératoire I ci-dessus, c'est-à-dire qu'elle est lavée puis séchée dans un cadre de retenue pendant 5 minutes à 140 °C et est alors prête pour des applications en filtration ou des essais.

*Exemple 2:*

On répète l'opération de l'exemple 1, mais la solution à couler est constituée d'environ 374,5 parties d'acide formique, 53,0 parties d'une solution activée à 5,82% de la Resin R4308 dans l'eau et 72,5 parties de résine de Nylon 66. La solution à couler est pompée au débit de 500 g/min dans un mélangeur en série tournant à 2718 tours/min; en même temps, on injecte de l'eau dans le mélangeur au débit de 24,9 g/min. La composition à couler ainsi obtenue est maintenue à 54,0 °C et coulée sur l'étoffe de polyester se déplaçant à 10,1 m/min. L'étoffe est ensuite immergée dans un bain contenant 55% d'acide formique et 45% d'eau puis traitée comme décrit ci-dessus jusqu'au moment où elle est prête pour des applications de filtration ou des essais.

*Exemple 3:*

On répète l'opération de l'exemple 2, mais la vitesse de rotation du mélangeur en série est de 2717 tours/min et l'eau est injectée dans le mélangeur au débit de 17,9 g/min. La température de la composition à couler est maintenue à 54,7 °C. L'étoffe revêtue passe dans un bain contenant 55,4% d'acide formique, solde: eau, à une vitesse de 10,1 m/min. La membrane est ensuite traitée comme décrit ci-dessus jusqu'à ce qu'elle soit prête pour des applications en filtration ou des essais.

*Exemple 4:*

On prépare comme décrit ci-dessus une solution à couler constituée d'environ 73,2% d'acide formique, 12,3% d'eau, 14,02% de Nylon 66 et 0,43% de la Resin R4308 activée. La solution à couler est pompée dans le mélangeur en série tournant à 3600 tours/min au débit de 1000 g/min. Dans le mélangeur, on injecte en même temps de l'eau au débit de 32,9 g/min et on maintient la composition à couler à une température de 47,6 °C. L'étoffe de polyester passe sous la lame racleuse à espacement de 0,01 cm à la vitesse de 16,8 m/min puis dans le bain contenant 50,1% d'acide formique, solde: eau. La membrane est ensuite traitée comme décrit ci-dessus jusqu'à ce qu'elle soit prête pour des applications en filtration ou des essais.

*Exemple 5:*

On répète l'opération de formation de la membrane de l'exemple 4, mais on règle la proportion de Resin R4308 à 2% par rapport au Nylon 66, c'est-à-dire qu'on utilise deux parties de la résine R4308 pour 100 parties de Nylon 66. La solution à couler est envoyée au mélangeur au débit de 1000 g/min et la température de la composition à couler formée dans ces conditions est maintenue à 47,5 °C. L'étoffe se déplaçant à 16,8 m/min est immergée dans un bain contenant 49,6% d'acide formique, solde: eau. La membrane est ensuite traitée comme décrit ci-dessus jusqu'à ce qu'elle soit prête pour les essais ou les applications en filtration.

*Exemple 6:*

On répète l'opération de formation de la membrane de l'exemple 4, mais on règle la proportion de Resin R4308 à 1,5% par rapport au Nylon 66, c'est-à-dire qu'on utilise 1,5 partie de Resin R4308 pour 100 parties de Nylon 66. De l'eau est introduite dans le mélangeur en série au débit de 28,7 g/min et la température de la composition à couler est maintenue à 47,1 °C. L'étoffe se déplaçant à la vitesse de 18,3 m/min est immergée dans un bain contenant 50,1% d'acide formique, solde: eau. La membrane est ensuite traitée comme décrit ci-dessus jusqu'à ce qu'elle soit prête pour des applications en filtration ou des essais.

*Exemple 7:*

On répète l'opération de préparation de la membrane de l'exemple 4, mais on règle le rapport de la Resin R4308 au Nylon 66 à 1,25% dans la solution à couler, c'est-à-dire qu'on utilise 1,25 partie de Resin R4308 pour 100 parties de Nylon 66. L'eau est introduite dans le mélangeur au débit de 28,7 g/min et la température de la

composition à couler est maintenue à 48,0 °C. L'étoffe se déplaçant à la vitesse de 16,5 m/min est immergée dans un bain contenant 50,2% d'acide formique, solde: eau, puis traitée ensuite comme décrit ci-dessus jusqu'à ce qu'elle soit prête pour les essais ou les applications en filtration.

*Exemple 8:*

On répète l'opération de l'exemple 1, mais on utilise une solution à couler qui est constituée d'environ 487 parties d'acide formique, 58,9 parties d'une solution activée à 2% de Resin R4308 dans l'eau, 9,9 parties d'eau et 94,0 parties de résine de Nylon 66. La solution à couler est pompée au débit de 500 g/min dans un mélangeur en série tournant à 2648 tours/min; en même temps, on injecte dans ce mélangeur de l'eau au débit de 25,3 g/min. La composition à couler ainsi obtenue est maintenue à 53,7 °C et coulée sur l'étoffe de polyester se déplaçant à la vitesse de 10,4 m/min. L'étoffe est ensuite immergée dans un bain contenant 54% d'acide formique, solde: eau, puis traitée comme décrit précédemment jusqu'à ce qu'elle soit prête pour les essais ou les applications en filtration.

*Exemple 9:*

On répète l'opération de l'exemple 8, mais la vitesse de rotation du mélangeur en série est de 2631 tours/min et l'eau est injectée dans le mélangeur au débit de 12,0 g/min. La composition à couler est maintenue à 55,9 °C avant coulée sur l'étoffe de polyester se déplaçant à la vitesse de 9,1 m/min. L'étoffe est ensuite immergée dans un bain contenant 54% d'acide formique, solde: eau, et traitée comme décrit précédemment jusqu'à ce qu'elle soit prête pour les applications de filtration ou les essais.

*Exemple 10:*

On répète l'opération de l'exemple 8, mais la vitesse de rotation du mélangeur en série est de 2719 tours/min et l'eau est injectée dans le mélangeur au débit de 4,4 g/min. La composition à couler obtenue est maintenue à 58,7 °C et coulée sur l'étoffe de polyester se déplaçant à la vitesse de 6,7 m/min. L'étoffe est immergée dans un bain contenant 54% d'acide formique, solde: eau, puis traitée comme décrit précédemment jusqu'à ce qu'elle soit prête pour l'application en filtration ou les essais.

*Exemple 11:*

On répète l'opération de l'exemple 8, mais la vitesse de rotation du mélangeur en série est de 2651 tours/min et l'eau est injectée dans le mélangeur au débit de 6,5 g/min. La composition à couler obtenue est maintenue à 57,4 °C et coulée sur l'étoffe de polyester se déplaçant à la vitesse de 7,9 m/min. L'étoffe est immergée dans un bain contenant 59% d'acide formique, solde: eau, puis traitée comme décrit précédemment jusqu'à ce qu'elle soit prête pour des applications en filtration ou des essais.

*Exemple 12:*

On répète l'opération de l'exemple 2, mais la vitesse du mélangeur en série est de 2719 tours/min et l'eau est injectée dans le mélangeur au débit de 7,5 g/min. La composition à couler est maintenue à une température de 57,3 °C et coulée sur l'étoffe de polyester se déplaçant à 6,7 m/min. L'étoffe est immergée dans un bain contenant 55% d'acide formique, solde: eau, puis traitée comme décrit précédemment jusqu'à ce qu'elle soit prête pour les applications en filtration ou les essais.

Les diamètres de pores des membranes des exemples 1 à 12 et d'une membrane comparative préparée à partir de Nylon 66 sans addition d'un polymère modifiant la surface de la membrane ont été déterminés par des mesures de  $K_L$  comme décrit dans le brevet des Etats-Unis n° 4 340 479 précité; les résultats sont rapportés dans le tableau I ci-après.  $K_L$  désigne la pression à laquelle le débit d'air à travers la membrane mouillée par l'eau augmente brusquement. On a également déterminé les potentiels zêta et les capacités d'adsorption des membranes par les modes opératoires d'essais a) et b) respectivement; les résultats sont également rapportés dans le tableau I.

Tableau I

Membrane de l'exemple	% de Resin R4308 ajouté par rapport à la résine de Nylon 66	Diamètre de pore calculé (microns)	Potentiel zêta (millivolts) à pH 7,5	Capacité d'adsorption pour un latex de 0,038 micron (mg par m <sup>2</sup> )
1	4,1	0,1	+ 15	1033
2	4,2	0,2	+ 22	1141
3	4,1	0,45	+ 19	936
4	3,0	0,1	+ 13	743
5	2,0	0,1	+ 13	936
6	1,5	0,1	+ 12	377
7	1,25	0,1	+ 13	560
8	1,25	0,2	+ 11	226
9	1,25	0,8	+ 18	312
10	1,25	3	+ 12	86
11	1,25	1,2	+ 16	248
12	4,2	1,2	+ 25	452
Comparative	néant	0,1	- 20	0

Les résultats rapportés dans le tableau I ci-dessus montrent que le procédé selon l'invention pour préparer des membranes hydrophiles microporeuses modifiées en surface donne des membranes possédant des potentiels zêta positifs en pH alcalin. En outre, ils montrent que l'on peut préparer par ce procédé des membranes ayant des diamètres de pores très différents. De plus, les capacités d'adsorption indiquées pour les sphères de latex de 0,038 micron, c'est-à-dire des particules dont le diamètre est très inférieur à la dimension de pore (diamètre de pore) de ces membranes, prouvent l'efficacité de séparation très accrue de ces membranes à l'égard des particules, comparativement à la membrane comparative, une membrane microporeuse hydrophile de Nylon 66 préparée par le procédé du brevet des

Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 précité. Par conséquent, les membranes sont supérieures aux membranes non modifiées dans les applications de filtration ultrafine.

On a également soumis la membrane de l'exemple 12 à des essais d'aptitude à l'élimination de la bactérie *Serratia marcescens* d'une suspension aqueuse par la méthode d'essai de réduction du titre bactérien décrite en c) ci-dessus. A titre de comparaison, on a également soumis aux essais une membrane identique mais préparée sans addition du polymère modifiant de surface; les résultats obtenus avec cette membrane sont également rapportés dans le tableau II ci-après, sous la mention « comparative ».

Tableau II

Membrane de l'exemple	Efficacité sur <i>Serratia marcescens</i>	
	Micro-organismes utilisés par m <sup>2</sup> de surface de membrane	Réduction du titre
12	10 <sup>12</sup>	5,5 × 10 <sup>6</sup>
Comparative	10 <sup>12</sup>	5,5 × 10 <sup>1</sup>

Les résultats rapportés dans le tableau ci-dessus mettent en évidence l'efficacité considérablement accrue (d'environ 100 000 fois) d'élimination des bactéries pour les membranes filtrantes préparées avec addition d'un polymère modifiant, comparativement à une membrane comparative analogue non modifiée en surface.

On a soumis la membrane de l'exemple 3 à l'essai d'aptitude à l'élimination de l'endotoxine de *E. coli* contenue dans une suspen-

sion aqueuse par la méthode d'essai de réduction du titre d'endotoxine décrite ci-dessus sous d). On pense que cette endotoxine est à des dimensions moléculaires et existe sous la forme de bâtonnets d'environ 0,001 micron de diamètre. A titre de comparaison, on a soumis au même essai une membrane analogue (« comparative ») préparée sans polymère modifiant la surface de la membrane; les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau III.

Tableau III

Membrane de l'exemple	Concentration de l'endotoxine de <i>E. coli</i> en nanogrammes par ml, nécessaires pour un effluent positif
3	100 000
Comparative	1

Contre toute attente, les membranes selon l'invention offrent des améliorations extrêmement importantes dans l'efficacité d'élimination des endotoxines bactériennes comparativement à des membranes non modifiées. La présence d'une faible proportion de polymère modifiant la surface de la membrane conduit à une multiplication d'environ 100 000 fois de l'efficacité d'élimination des endotoxines par la membrane.

On a constaté avec surprise que les membranes selon l'invention, qui sont capables d'éliminer des matières indésirables possédant une

activité biologique, sont également capables de diminuer l'élimination par adsorption de certains composants désirables de compositions pharmaceutiques filtrables. Ainsi par exemple, on a soumis des membranes préparées dans le procédé de l'exemple 2 à des essais de filtration d'une solution de chlorure de benzalkonium, un conservateur couramment utilisé dans les produits pharmaceutiques, sans diminution inacceptable de la concentration de cette substance. On a fait passer une solution aqueuse à 0,04% de chlorure de benzalkonium dans deux couches de disques de 47 mm de diamètre au débit

de 0,7 l par minute et pour 929 cm<sup>2</sup> et on a déterminé la concentration du conservateur dans l'effluent par rapport à la concentration dans l'affluent en fonction du volume débité. A titre de comparai-

son, on a soumis à des essais analogues une membrane de Nylon 66 du commerce à la même dimension de pore («comparative»).

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV ci-après.

Tableau IV

Membrane de l'exemple	Dimension de pore (microns)	Production (litres pour 929 cm <sup>2</sup> ) nécessaire pour parvenir au % indiqué de la concentration de l'affluent	
		90%	95%
2	0,2	1,5	3,2
Comparative	0,2	4	5

Les résultats rapportés dans le tableau IV ci-dessus montrent que l'effluent des membranes filtrantes atteint des concentrations acceptables nettement avant l'effluent de la membrane comparative. Il s'agit d'un grand avantage lorsqu'on filtre de telles compositions pharmaceutiques parce qu'il y a moins de perte de la quantité de conservateur nécessaire.

*Mode opératoire général II: préparation par un mode opératoire discontinu des membranes des exemples 13 et 14*

Dans les exemples qui suivent, on a préparé des membranes de polyamide contenant des polymères modifiants de surface de types différents par le mode opératoire discontinu suivant: on a préparé des solutions résineuses à couler en dissolvant des granules de résine de Nylon 66, la même résine que dans les exemples 1 à 12 (ou d'autres polyamides indiqués dans les exemples) dans une solution d'acide formique et du polymère modifiant de surface indiqué. La dissolution est effectuée sous agitation à environ 500 tours/minute dans un réacteur de résine à double enveloppe maintenu à 30° C. Lorsque la dissolution est complète (habituellement au bout de 3 h), on ajoute à la solution un non-solvant, l'eau, en quantité suffisante pour régler la concentration finale des matières aux niveaux indiqués dans chaque exemple. L'eau est pompée à un débit d'environ 2 ml/min au travers d'un orifice d'environ 1 mm de diamètre placé sous la surface de la solution à un point distant d'environ 1 cm de la pale d'agitation. L'agitation est maintenue à environ 500 tours/minute au cours de l'addition de l'eau afin de provoquer la nucléation.

La composition à couler est filtrée au travers d'un filtre de 10 microns; on étale ensuite environ 40 g de la composition à couler obtenue sur une glace propre à l'aide d'une lame racleuse à espace réglable. La pellicule est ensuite immergée rapidement dans un bain contenant de l'acide formique et de l'eau aux proportions indiquées dans les exemples qui suivent.

Les membranes sont maintenues immergées dans le bain pendant plusieurs minutes puis sont décollées de la glace. Elles sont lavées dans l'eau afin d'éliminer l'acide formique résiduel et séchées à l'étuve pendant 15 minutes à 96° C à l'état retenu dans un cadre afin d'empêcher la rétraction. Les feuilles de membranes planes sont ensuite utilisées pour des applications en filtration ou pour des essais.

*Exemple 13:*

On prépare une membrane par le mode opératoire général II ci-dessus avec un polymère modifiant de surface qui consiste en le polymère du commerce Polycup 1884, une résine de polyamido/poly-amino-épichlorhydrine décrite ci-dessus présentant une densité de 1,12 et une viscosité de 325 centipoises en solution aqueuse à 35%. La solution à couler contient environ 74,2% d'acide formique, 10,0% d'eau, 14,3% de Nylon 66 et 1,43% de la résine Polycup 1884. La composition à couler est étalée en pellicule de 0,038 cm d'épaisseur sur une glace et immergée dans un bain contenant 54% d'acide formique, solde: eau. La membrane est ensuite traitée comme décrit ci-dessus dans le mode opératoire général II.

La membrane obtenue est mouillée instantanément au contact avec l'eau (moins d'une seconde) et elle a une dimension de pore d'environ 1 micron, telle que déterminée par mesure de  $K_1$ . On trouve pour la membrane un potentiel zêta de +2,8 mV à pH 8,0.

*Exemple 14:*

On prépare une membrane par le mode opératoire général II en utilisant comme résine de polyamide du poly-(hexaméthylène-azélamide) (Nylon 6,9) et comme polymère modifiant de surface la Resin R4308 activée. La solution à couler contient environ 65,4% d'acide formique, 17,7% d'eau, 16,0% de Nylon 6,9 et 0,8% de Resin R4308. La composition à couler est étalée en pellicule de 0,053 cm d'épaisseur sur une glace puis immergée dans un bain contenant 60% d'acide formique et 40% d'eau. La membrane est ensuite traitée comme décrit ci-dessus dans le mode opératoire général II.

La membrane de l'exemple 14 est complètement mouillée au contact immédiat avec l'eau (moins d'une seconde), elle a une dimension de pore de 8 microns telle que déterminée par mesure de  $K_1$ . Elle a un potentiel zêta de +3 mV à pH 8,0. Ainsi donc, la membrane préparée par ce procédé est microporeuse, hydrophile, et présente un potentiel zêta positif en pH alcalin.

On a utilisé le mode opératoire continu de préparation des membranes (mode opératoire général I ci-dessus) pour préparer un certain nombre de membranes ayant chacune une dimension de pore de 0,1 micron et contenant des proportions variées de Resin R4308 ajoutée. La préparation de ces membranes est décrite dans les exemples 1, 4, 5, 6 et 7. Les membranes ont été préparées dans des conditions identiques à partir de solutions à couler contenant la Resin R4308 en quantité d'environ 4% tombant jusqu'à environ 1%. On a également préparé une membrane analogue, mais sans la Resin R4308 par le procédé du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 précité; il s'agit donc là d'un exemple comparatif et la membrane est appelée «comparative» ci-après.

On soumet ces membranes à des essais pour détermination du potentiel zêta à pH 7,5. Toutes les membranes préparées avec addition de la résine Resin R4308 (de 1,25 à 4,1% en poids) ont un potentiel zêta fortement positif. La membrane comparative, préparée sans la résine Resin R4308, a un potentiel zêta fortement négatif dans les mêmes conditions de mesure. Ainsi donc, même de faibles additions de Resin R4308 donnent des membranes possédant un potentiel zêta fortement positif et une efficacité de filtration améliorée à l'égard des particules chargées négativement en suspension aqueuse.

On a également transformé les membranes des exemples 1, 4, 5, 6 et 7 en cartouches filtrantes par des techniques connues. On a balayé ces cartouches filtrantes par de l'hydroxyde d'ammonium 0,2M avec une pression de 3,52 kg/cm<sup>2</sup> sur les cartouches pendant 6 min puis on a balayé par 1,5 litre d'eau déminéralisée. On a ensuite séché pendant 12 heures à 79,4° C. On a soumis les cartouches filtrantes à des essais visant à déterminer leur capacité de délivrer, rapidement après le début de la filtration, de l'eau sortante à haute pureté et teneur extrêmement faible en ions, conformément aux exigences posées pour la filtration d'une eau de qualité électronique. A titre de comparaison, on a utilisé dans le même essai une cartouche filtrante contenant la membrane comparative, préparée dans des conditions analogues mais sans le polymère modifiant de surface; les résultats obtenus avec cette cartouche figurent sous la mention «comparative» dans le tableau V. On trouvera également dans ce tableau V les durées nécessaires pour que les effluents de ces cartouches filtrantes

atteignent une résistivité de 14 mégohms, la mesure étant faite comme décrit pour l'essai de résistivité ci-dessus, ainsi que les poten-

tiels zêta et les capacités d'absorption des particules des membranes filtrantes.

Tableau V

Membrane de l'exemple	% de résine R4308 ajoutée à la résine de Nylon 66	Potentiel zêta (millivolts) à pH 7	Capacité d'adsorption de sphères de latex de 0,038 micron (mg/m <sup>2</sup> )	Durée (min) au bout de laquelle l'effluent atteint une résistivité de 14 mégohms/cm
1	4,1	+15	1033,34	22
4	3,0	+13	742,71	15
5	2,0	+13	936,46	7,5
6	1,5	+12	376,73	2,0
7	1,25	+13	559,72	2,5
Comparative	néant	-20	0,0	2,5

Les résultats rapportés dans le tableau montrent que les membranes ont des propriétés nouvelles utilisables dans la filtration de l'eau électronique, comparativement aux membranes de la technique antérieure. Les membranes modifiées en surface selon l'invention ont des potentiels zêta positifs en milieu alcalin, des efficacités de séparation considérablement améliorées à l'égard des particules ultra-fines et la capacité de délivrer un effluent purifié à teneur extrêmement faible en ions rapidement après les débuts de la filtration.

La figure unique du dessin annexé représente graphiquement la relation entre (1) la durée qui s'écoule après le début de la filtration avant que l'eau filtrée possède la résistivité exigée de 14 mégohms/cm (c'est le temps de rinçage dont il a été question dans l'essai de résistivité décrit précédemment), et (2) le pourcentage de Resin R4308 ajouté; on a reporté sur le graphique le temps de rinçage en fonction du % de Resin R4308 ajouté pour chacune des cartouches filtrantes ci-dessus. Ce graphique montre que le temps de rinçage diminue en fonction linéaire lorsque les quantités de Resin R4308 ajoutées diminuent. Les résultats rapportés dans le tableau V ci-dessus montrent que, à une addition d'environ 1 à 1,5% de Resin R4308 ajoutée, la membrane obtenue a un potentiel zêta fortement positif et un temps de rinçage pratiquement identique à celui d'une membrane non modifiée. Ce comportement est extrêmement avantageux car cette membrane fournit efficacement de l'eau à haute résistivité et conserve cependant une efficacité améliorée de filtration par des effets électrostatiques.

#### Exemple 15:

On soumet une membrane microporeuse hydrophile de polyamide modifiée en surface, préparée par le procédé selon l'invention à partir du Nylon 66 utilisé dans les exemples 1 à 12 et de la résine Resin R4308, à une dimension de pore de 2 microns, à des essais dans lesquels on veut mettre en évidence la capacité de séparer des particules provoquant le trouble et les précurseurs de trouble d'un alcool du commerce (cherry-brandy) à 40% d'alcool en volume. Avant filtration, on refroidit l'alcool à 0° C environ: à cette température, il est nettement trouble, ce qui indique la présence d'une phase insoluble dispersée, à l'état de fine division. On fait passer l'alcool refroidi au travers d'un milieu filtrant constitué de deux couches de la membrane microporeuse décrite ci-dessus. A cet effet, on monte un disque de 44 mm de diamètre constitué de deux couches de la membrane décrite ci-dessus dans un support de membrane et on fait passer l'alcool réfrigéré au travers de ce milieu filtrant à un débit de 0,5 ml/min pour 929 cm<sup>2</sup> de surface de membrane.

La chute de pression initiale au travers du milieu filtrant est de 0,32 kg/cm<sup>2</sup>. Après 5 heures de fonctionnement, la chute de pression a monté à 0,51 kg/cm<sup>2</sup>. Pendant les 5 heures de filtration, l'effluent garde un aspect clair et cristallin, exempt de tout louche. Le volume total d'alcool filtré dans la période de 5 heures correspond à 125 litres pour 929 cm<sup>2</sup> de surface filtrante. Après filtration, on laisse

l'alcool revenir à température ambiante. Il n'apparaît pas de trouble. Même lorsqu'on le réfrigère à nouveau, l'alcool reste clair.

Cet exemple montre qu'une membrane selon l'invention peut être utilisée pour le traitement des boissons alcooliques qu'on veut clarifier et protéger contre les formations de louche.

#### Exemple 16:

Afin de mettre encore en évidence la capacité des membranes selon l'invention à opérer correctement dans certaines applications de filtration telles que la préparation d'eau à résistivité voisine de la résistivité théorique pour les fabrications électroniques, on soumet une série d'éléments A à D décrits ci-après à des essais de détermination des «substances extractibles» par le mode opératoire également décrit ci-après.

Dans cette série d'essais, on prépare des éléments filtrants ondulés de conception classique à surface utile d'environ 0,46 m<sup>2</sup> par des techniques classiques à partir de trois membranes microporeuses différentes. Ces éléments, désignés A à D dans le tableau VI ci-après, ont été préparés à partir de membranes qui avaient été elles-mêmes préparées comme décrit ci-après.

#### Éléments

A. Il s'agit d'une membrane hydrophile microporeuse de polyamide à une dimension de pore de 0,2 micron qu'on a préparée par le mode opératoire général décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 à partir du Nylon 66 utilisé dans les exemples 1 à 12 du présent brevet. Sur la membrane formée, on a appliqué en revêtement la Resin R4308 par imprégnation à l'aide d'une solution à 3% de R4308 dans l'eau; la résine R4308 a été activée au préalable conformément aux recommandations du fabricant; après imprégnation, on a essuyé la membrane afin d'éliminer l'excès de résine puis on a transformé la membrane en l'élément filtrant appelé A dans le tableau VI ci-après.

B. La membrane de l'élément B a été préparée par le même procédé que la membrane de l'élément A. Elle a également une dimension de pore de 0,2 micron.

C. Cette membrane a été préparée par le procédé de coulée en commun selon l'invention à partir de (1) le Nylon 66 déjà utilisé pour les membranes des éléments A et B ci-dessus et (2) la résine R4308. La membrane obtenue a également une dimension de pore de 0,2 micron et elle est constituée de 98% de polyamide et 2% de Resin R4308.

D. (Comparatif.) Cette membrane comparative a été préparée par le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 340 479 à partir d'un Nylon 66 identique à ceux des éléments A et B ci-dessus. La membrane obtenue a également une dimension de pore de 0,2 micron. Elle ne contient pas de polymère modifiant ni (1) en tant que partie intégrante de structure (contrairement à l'élément C) ni (2) en tant que composant de revêtement de la membrane (contrairement aux éléments A et B).

Les éléments filtrants A à D décrits ci-dessus ont été soumis aux essais suivants:

On a soumis les éléments A et B séparément à une opération d'extraction en faisant passer sur ces éléments, pendant la durée indiquée dans le tableau VI ci-après, 1,8962 litre par min et par élément d'eau déminéralisée à température ambiante. Cette opération d'extraction a été effectuée dans le but d'éliminer la plus grande quantité possible de matières solubles des éléments A et B. Ni l'élément C ni l'élément D n'ont été soumis à ce traitement.

Après l'opération d'extraction à l'eau effectuée sur les éléments A et B, on a soumis chacun des éléments séparément à un balayage à l'eau déminéralisée à température ambiante sous la pression et pendant la durée indiquées dans le tableau VI ci-après. On notera que les durées et les pressions de balayage ont conduit à un courant

total d'eau, pur chaque élément individuel, d'environ 189 litres pour les éléments A et B et 227 litres pour les éléments C et D.

Après le balayage à l'eau déminéralisée, on a filtré les éléments à 96° C pendant 12 heures environ et on a traité à la vapeur à l'autoclave à 121° C pendant 1 heure environ puis on a extrait à nouveau chaque élément séparément par l'eau déminéralisée. L'opération d'extraction a été effectuée en bouchant le pied de chaque élément et en plaçant chaque élément dans un bain séparé de 1,5 litre d'eau déminéralisée puis en retournant tête-bêche chacun des éléments (le sommet de l'élément filtrant dépassant d'environ 5 cm le niveau supérieur du bain dans la position initiale), pendant 4 heures.

Dans chaque cas, on a ensuite évaporé l'eau du bain et on a pesé le résidu non volatil afin de déterminer les substances extractibles de chaque élément filtrant. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau VI ci-après.

Tableau VI

Élément	Extraction par l'eau déminéralisée	Balayage à l'eau déminéralisée	Matières extractibles (mg)	Potentiel zêta (mV)
A	30 min	5 min à 1,4 bar	96	18-20
B	60 min	5 min à 1,4 bar	68	18-20
C	néant	3 min à 3,5 bars	27	18-20
D	néant	3 min à 3,5 bars	25	-18

Les résultats rapportés dans le tableau VI montrent que dans les éléments C et D, les quantités de substances extractibles sont nettement diminuées comparativement aux éléments préparés avec des membranes de polyamides revêtues (A et B), cela bien que les éléments A et B aient été extraits à l'eau déminéralisée (30 et 60 min respectivement). On peut également constater à l'examen des résultats rapportés dans le tableau VI que l'élément C, préparé par le procédé de coulée en commun selon l'invention, contient moins de substances extractibles que l'élément comparatif D. Toutefois, l'élément C combine l'avantage du potentiel zêta positif à pH 7 (et à des pH plus élevés) avec celui de la faible teneur en substances extractibles de l'élément comparatif D qui a par contre un potentiel zêta négatif à pH 7 (et aux pH supérieurs), gênant pour de nombreuses applications.

#### Possibilités d'applications industrielles

On a montré que les membranes modifiées en surface selon l'invention étaient supérieures par de nombreuses propriétés importantes en matière de filtration aux membranes antérieures non traitées. Elles sont également supérieures à de nombreux égards aux membranes revêtues, par exemple par l'efficacité améliorée dans l'utilisation du polymère modifiant de surface et dans certaines propriétés de surface des produits finals comparatifs. On peut les utiliser pour des applications de filtration sous leur forme manufacturée, avec ou sans incorporation du support de montage. On peut combiner ou

assurer entre elles deux, ou plus, membranes pour former des feuilles filtrantes de membranes à couches multiples ou les transformer en éléments filtrants par des techniques connues et les utiliser dans des cartouches filtrantes, par exemple des éléments filtrants sous forme de feuilles ondulées supportées à l'intérieur d'une cartouche de type classique.

Les membranes présentent des potentiels zêta positifs dans un intervalle de pH étendu allant d'environ 3 à 10 et des efficacités de séparation considérablement améliorées à l'égard des particules chargées négativement en suspension aqueuse. En outre, elles ont une efficacité améliorée dans la séparation des bactéries et des endotoxines contenues dans les liquides aqueux. De plus, les propriétés physiques et chimiques améliorées couplées à leur capacité de fournir rapidement une eau à haute pureté exempte de microparticules et d'impuretés ioniques font que ces membranes sont particulièrement avantageuses à l'utilisation dans les fabrications microélectroniques.

Ces membranes trouvent des utilisations dans l'industrie et dans le domaine médical pour le traitement de l'eau servant à des applications critiques comme l'eau pour injections médicinales, les fabrications microélectroniques pour les raisons exposées ci-dessus, la filtration du sérum sanguin contribuant à la stérilité, la filtration de liquide parentéraux et d'une manière générale toute utilisation dans laquelle un liquide contenant des ions doit être filtré avec un haut degré de clarté.

FIG. 1

