

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication : **3 032 129**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **16 50714**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 D 61/02 (2016.01), B 01 D 61/04, C 07 C 53/15**

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 PROCÉDE DE SEPARATION SELECTIVE D'UN ACIDE ORGANIQUE CONTENANT DU FLUOR.

②2 Date de dépôt : 29.01.16.

③0 Priorité : 30.01.15 JP 2015017005.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *DAIKIN INDUSTRIES, LTD* —JP et *KYOTO UNIVERSITY* — JP.

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 05.08.16 Bulletin 16/31.

④5 Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 03.04.20 Bulletin 20/14.

⑦2 Inventeur(s) : TOKUNO SATOSHI, KURAMITSU MASAKI, SHIBATA NORIAKI, TANAKA SHUHEI, HAYASHI MASUHIRO et ISHIKAWA KAZUMA.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

⑦3 Titulaire(s) : *DAIKIN INDUSTRIES, LTD, KYOTO UNIVERSITY.*

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie - 03.

**FR 3 032 129 - B1**



Domaine technique

[0001]

La présente invention concerne un procédé de séparation sélective d'un acide organique contenant du fluor.

5

Etat de la technique

[0002]

Un acide organique contenant du fluor comme un acide fluorocarboxylique a d'excellentes propriétés hydrofuges, d'excellentes propriétés tensioactives ou analogues, et a été utilisé dans un spray hydrofuge, un agent de revêtement de surface, un agent de digestion, une cire, ou analogues. Conventionnellement, comme acide fluorocarboxylique représentatif, le perfluorooctanesulfonate (dans la suite, appelé "PFOS") et l'acide perfluorooctanecarboxylique (dans la suite, appelé "PFOA") ont été largement utilisés. Cependant, comme PFOS et PFOA ont une charge environnementale importante, la production et l'utilisation sont limitées par une réglementation comme la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants et leur quantité utilisée diminue.

20 [0003]

Pour la raison ci-dessus, comme acide organique contenant du fluor à la place de PFOS et PFOA, un acide perfluorohexanoïque (dans la suite, appelé "PFHxA") ou un acide fluorocarboxylique ayant une liaison éther est utilisé actuellement et sa production et sa quantité utilisée augmentent. De ce fait, la quantité de rejet liquide contenant l'acide organique contenant du fluor en grande quantité qui est rejetée sous forme d'effluent industriel augmente. Comme procédé de traitement de ce rejet liquide, actuellement, un traitement dans lequel le rejet liquide est concentré au moyen d'une membrane d'osmose inverse puis est brûlé est mis en œuvre. Par exemple, le document de brevet 1 décrit un procédé

30

dans lequel une solution aqueuse contenant un tensioactif contenant du fluor qui est un acide fluoroalcanoïque, qui est produit dans un procédé de production d'un fluoropolymère, est filtrée au moyen d'une membrane d'osmose inverse. De plus, le document non brevet 1 décrit un procédé  
 5 dans lequel 95,5-98,5% de PFHxA sont retirés au moyen d'une membrane d'osmose inverse ayant un taux de retrait de NaCl de 97,0%.

#### Littérature de l'état de la technique

[0004]

#### 10 Littérature de brevet

Document de brevet 1: JP 5055652 B

[0005]

Document non brevet 1: Steinle-Darling, E., Reinhard, M., 2008.  
 Nanofiltration for trace organic contaminant removal: structure, solution,  
 15 and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals.  
 Environmental science & technology 42, 5292-7

#### Résumé de l'invention

Problème à résoudre par l'invention

20 [0006]

Le procédé de traitement du rejet liquide contenant l'acide fluorocarboxylique au moyen de la membrane d'osmose inverse comme décrit ci-dessus nécessite l'application d'une pression transmembranaire élevée car les pores de la membrane d'osmose inverse utilisée sont très  
 25 petits. De ce fait, le procédé de traitement conventionnel nécessite une énergie élevée. En outre, comme le traitement demande beaucoup de temps, il y a des problèmes selon lesquels l'efficacité du traitement est faible et le traitement d'une grande quantité de rejet liquide est difficile.

[0007]

Comme autres problèmes, comme le diamètre des pores de la membrane d'osmose inverse est très petit (0,2 nm - 1 nm) (voir Mechanism of a water circulating system, Natsumesha Co., Ltd., 2010), il y a des problèmes selon lesquels un encrassement (colmatage) survient aisément et la fréquence d'entretien de la membrane est élevée. Ceci augmente le coût du traitement et en outre l'efficacité diminue car le traitement doit être interrompu pendant l'entretien.

[0008]

Pour améliorer la capacité de traitement et empêcher l'encrassement, il est nécessaire d'augmenter le diamètre des pores de la membrane d'osmose inverse (une membrane semi-perméable). Cependant, si le diamètre des pores est augmenté, comme un acide fluorocarboxylique proprement dit utilisé dans un tensioactif, etc., est une molécule relativement petite, la molécule d'acide fluorocarboxylique passe à travers la membrane, et le taux de rejet de l'acide fluorocarboxylique diminue.

[0009]

En outre, comme le diamètre des pores de la membrane d'osmose inverse est très petit, il se produit une séparation excessive. C'est-à-dire qu'une substance ayant une faible masse moléculaire que l'on n'envisage pas de séparer, par exemple NaCl, etc., ne peut pas traverser les pores et est séparée avec l'acide fluorocarboxylique et concentrée. Quand il y a un grand nombre d'autres substances dans la solution concentrée d'acide fluorocarboxylique comme décrit ci-dessus, il devient difficile de récupérer et réutiliser l'acide fluorocarboxylique. Il en résulte qu'il est courant que cette solution concentrée d'acide fluorocarboxylique soit incinérée. De plus, pendant l'incinération, comme du fluorure d'hydrogène (HF) se forme, le four pour l'incinération nécessite une structure spéciale et son coût d'entretien devient élevé.

[0010]

Bien que les problèmes ci-dessus puissent être résolus si l'acide fluorocarboxylique peut être rejeté sélectivement, un tel procédé n'est pas connu.

5 [0011]

Ainsi, un but de la présente invention est de fournir un procédé de traitement qui soit capable de traiter une solution d'un acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone avec une faible énergie et en une courte durée, et qui soit capable de séparer sélectivement  
10 l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone.

Moyens pour résoudre le problème

[0012]

A la suite d'études intensives, les inventeurs de la présente  
15 invention ont trouvé que l'utilisation d'une membrane ayant une masse moléculaire de coupure élevée et une charge négative sur sa surface comme membrane de filtration (la membrane semi-perméable) permet une séparation sélective du fait de la répulsion à l'égard d'une charge négative de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de  
20 carbone, et peut augmenter l'efficacité du traitement.

[0013]

Selon un aspect de la présente invention, il est fourni un procédé pour séparer un acide organique contenant du fluor dans une solution contenant l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de  
25 carbone par filtration où:

une membrane de filtration a une masse moléculaire de coupure supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone et a un potentiel zêta de surface négatif.

30

[0014]

Selon un aspect de la présente invention, il est fourni un système de filtration d'une solution d'un acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone muni d'une membrane de filtration, où une membrane semi-perméable a une masse moléculaire de coupure supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone et a un potentiel zêta de surface négatif.

Effet de l'invention

10 [0015]

Selon la présente invention, en utilisant une membrane de filtration ayant une masse moléculaire de coupure supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone et ayant un potentiel zêta de surface négatif (c'est à dire la charge négative), même quand la pression sur la membrane est relativement basse, il est possible d'obtenir une capacité de traitement élevée, et une séparation sélective devient possible du fait de la répulsion à l'égard de la charge négative de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone. C'est à dire que, selon la présente invention, il devient possible de traiter la solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone avec une faible énergie et en une courte durée.

Brève description des dessins

25 [0016]

La figure 1 est un graphique montrant le taux de rejet de PFHxA dans les exemples.

Modes de réalisation pour mettre en œuvre l'invention

30

[0017]

Le procédé de la présente invention sépare un acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone dans une solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone en utilisant une membrane de filtration.

[0018]

Dans un mode de réalisation préférable, la filtration est conduite par osmose inverse.

10 [0019]

Acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone

Dans l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone contenu dans la solution traitée par le procédé de la présente invention, le nombre d'atomes de carbone est de préférence 3-7, de préférence encore 5-7, de manière préférable encore 6-7.

[0020]

L'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone contenu dans la solution traitée par le procédé de la présente invention inclut un acide carboxylique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone et un sel de celui-ci.

[0021]

L'acide carboxylique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone inclut un composé de formule (i):



25 où:

$X^1$  est H, F ou Cl, et

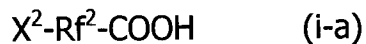
$Rf^1$  est un groupe fluoroalkylène linéaire ou ramifié ayant 1-6 atomes de carbone, un groupe ayant 1-6 atomes de carbone qui a un groupe mono-oxy fluoroalkylène, ou un groupe ayant 1-6 atomes de carbone qui a un groupe poly-oxy fluoroalkylène.

[0022]

Dans le groupe Rf<sup>1</sup> décrit ci-dessus, les exemples de groupes fluoroalkylène linéaires ou ramifiés ayant 1-6 atomes de carbone incluent, par exemple, CF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>, CHF, C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>H, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>FH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>H, C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>FH<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>H, C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>5</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>FH<sub>7</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>9</sub>H, C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>7</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>2</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>5</sub>FH<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>H, C<sub>6</sub>F<sub>10</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>8</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>7</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>10</sub> et C<sub>6</sub>FH<sub>11</sub>.

10 [0023]

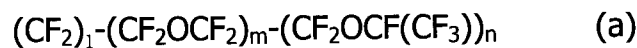
L'acide carboxylique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone est de préférence un acide perfluorocarboxylique de formule (i-a):



où:

15 X<sup>2</sup> est H ou F, et

Rf<sup>2</sup> est un groupe de formule (a):



dans la formule (a), l est 0 ou un entier de 1-4, m est 0 ou un entier de 1-3, n est 0, 1 ou 2, à condition que l+2m+3n ne soit pas supérieur à 6, m et n ne sont pas simultanément 0, et l'ordre d'occurrence des unités répétés entre parenthèses respectives n'est pas limité.

20 [0024]

Dans l'acide carboxylique contenant du fluor, le nombre d'atomes de carbone est de préférence 3-7, de préférence encore 5-7, de manière préférable encore 6-7.

[0025]

Les exemples d'acides carboxyliques contenant du fluor ayant 5-7 atomes de carbone dans un mode de réalisation préférable incluent, par exemple,

30 CF<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOH,



- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ ,  
 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{CF}_2\text{COOH}$ ,  
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ ,  
 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{CF}_2\text{COOH}$ ,  
5  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$ ,  
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ ,  
 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ ,  
 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ ,  
 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$  ou  
10  $\text{CH}_2=\text{CF}\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ .

[0026]

Dans la présente description, le terme "solution d'un acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone" n'est pas particulièrement limité à condition que ce soit un liquide contenant l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, et n'est pas limité à une solution dans laquelle l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone se dissout, et ce peut être une suspension ou une émulsion dans laquelle l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone se disperse. Dans un mode de réalisation préférable, la solution d'un acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone est une solution dans laquelle l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone se dissout.

[0027]

Dans la solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone peut exister seul ou deux ou plus de deux acides organiques contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone peuvent exister.

[0028]

Dans la solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes

de carbone peut être sous forme ionisée, sous forme non ionisée ou sous forme de sel, ou deux ou trois de ces formes peut exister ensemble. De préférence, l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone peut être sous une forme dans laquelle il est au moins  
5 partiellement ionisé.

[0029]

Le solvant dans la solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone n'est pas particulièrement limité, et peut être l'eau ou un solvant organique, ou un mélange de deux ou plusieurs  
10 solvants. Le solvant organique n'est pas particulièrement limité et peut être aqueux ou non-aqueux. Les exemples de solvants organiques incluent, par exemple, les alcools (par exemple, méthanol, éthanol, alcool isopropylique, etc.), les esters comme l'acétate de méthyle, les éthers (diéthyléther, etc.), les hydrocarbures aliphatiques (hexane, octane, etc.),  
15 les cétones (acétone, etc.), l'acétonitrile, et analogues. Le solvant est de préférence un solvant aqueux, de préférence encore l'eau.

[0030]

La solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone peut contenir des impuretés, c'est à dire d'autres  
20 solutés. Les exemples d'autres solutés incluent, par exemple, un sel métallique (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc.), un sel organique, et analogues.

[0031]

Le pH de la solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone n'est pas particulièrement limité, mais c'est de  
25 préférence pH 4 ou plus, de préférence encore pH 7 ou plus. En fixant le pH à 7 ou plus, il est possible d'augmenter encore le taux de rejet de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone. L'ajustement du pH peut être réalisé, par exemple, par addition d'une solution d'acide chlorhydrique ou d'une solution d'hydroxyde de sodium,  
30 bien qu'il ne soit pas limité à ceci.

[0032]

La solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone peut être une solution rejetée, par exemple, sous  
5 forme d'un effluent industriel ou une solution rejetée par un laboratoire.

[0033]

Membrane de filtration

La membrane de filtration (incluant une membrane semi-  
perméable) utilisée dans le procédé de la présente invention a une masse  
10 moléculaire de coupure supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, et a un potentiel zêta de surface négatif.

[0034]

Le terme "masse moléculaire de coupure" est connu comme étant  
15 un indice représentant le diamètre des pores d'une membrane pour l'homme du métier. La masse moléculaire de coupure est définie comme la masse moléculaire présentant un taux de rejet de 90%, quand une filtration sur membrane de substances indices est conduite et quand le taux de rejet pour chaque substance est mesuré (voir Membrane Filtration  
20 Technology, p. 54, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd.), 2006).

[0035]

Le terme "potentiel zêta de surface" est connu comme étant un  
indice représentant les propriétés électrostatiques d'une membrane pour  
l'homme du métier. Le potentiel zêta de surface est déterminé en  
25 mesurant le potentiel généré sur la surface d'une membrane quand une solution d'électrolyte est amenée à s'écouler et en calculant d'après l'équation de Helmholtz-Smoluchowski suivante:

$$\zeta = (\eta\epsilon) \times (1/\rho) \times (E/P)$$

$\zeta$ : potentiel zêta de surface

30  $\eta$ : viscosité de l'électrolyte (poise)

$\epsilon$ : conductivité électrique de l'électrolyte (S/cm)

$\rho$ : résistance spécifique du solvant ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

E: potentiel mesuré

P: pression transmembranaire.

5 [0036]

Il suffit que la masse moléculaire de coupure de la membrane de filtration (la membrane semi-perméable) utilisée dans la présente invention soit supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, mais elle est de  
10 préférence 5000 Da ou plus et 50000 Da ou moins, de préférence encore 8000 Da ou plus et 30000 Da ou moins, de manière préférable encore 15000 Da ou plus et 25000 Da ou moins. En fixant la masse moléculaire de coupure à une valeur supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, la capacité de  
15 traitement de la membrane est augmentée. C'est à dire que la quantité de transmission de solvant par unité d'aire de la membrane est augmentée. La capacité de traitement augmente avec la masse moléculaire de coupure. De plus, la pression nécessaire pour la filtration (de manière représentative, l'osmose inverse) devient plus faible. En outre, on  
20 supprime le fait que d'autres impuretés que l'on n'envisage pas de séparer soient séparées en même temps que l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone. De plus, en fixant la masse moléculaire de coupure à 20000 Da ou moins, il est possible d'augmenter encore le taux de rejet de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de  
25 carbone.

[0037]

Le potentiel zêta de surface de la membrane de filtration (la membrane semi-perméable) utilisée dans la présente invention a une valeur négative et est de préférence -10 mV ou moins, de préférence  
30 encore -30 mV ou moins, de manière préférable encore -50 mV ou moins,

de préférence encore -80 mV ou moins. La limite inférieure du potentiel zêta de surface n'est pas particulièrement limitée, mais elle est de préférence -300 mV ou plus, par exemple -200 mV ou plus ou -150 mV ou plus. Du fait que la membrane de filtration a un potentiel zêta de surface négatif, même quand une membrane ayant une masse moléculaire de coupure supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone est utilisée, une séparation avec un taux de rejet élevé est réalisable du fait de la répulsion entre la charge négative de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone et la charge de surface négative de la membrane. Plus le potentiel zêta de surface négatif est élevé (c'est à dire plus la charge négative de la surface de la membrane est importante), plus la masse moléculaire de coupure de la membrane qui peut être utilisée devient élevée.

15 [0038]

Le potentiel zêta de surface de la membrane peut être modifié de manière appropriée en choisissant la substance formant la membrane. A titre d'alternative, le potentiel zêta de surface de la membrane peut être ajusté en ajustant le pH de la solution.

20 [0039]

Dans un mode de réalisation préférable, la membrane de filtration utilisée dans la présente invention a une masse moléculaire de coupure de 5000 Da ou plus et 50000 ou moins, de préférence de 8000 Da ou plus et 30000 Da ou moins, de préférence encore de 15000 Da ou plus et 25000 Da ou moins, et un potentiel zêta de surface de -30 mV ou moins, de préférence de -50 mV ou moins, de préférence encore de -80 mV ou moins.

[0040]

La substance constituant la membrane de filtration utilisée dans la présente invention n'est pas particulièrement limitée à condition qu'elle

puisse avoir un potentiel zêta de surface négatif, et inclut une résine de polyester totalement aromatique, une résine de poly(alcool vinylique), une résine de pipérazine-amide, une polyéthersulfone sulfonée, et analogues.

[0041]

5 La membrane de filtration utilisée dans la présente invention est disponible, par exemple, auprès de NITTO DENKO Corporation sous NTR7450 et NTR7410.

[0042]

10 Les conditions (la pression transmembranaire, la température, etc.) dans le procédé de la présente invention peuvent être déterminées de manière appropriée selon différents facteurs comme la composition de la solution qui doit être traitée, le type de membrane utilisé, ou analogues par l'homme du métier.

[0043]

15 Selon la présente invention, bien que la membrane de filtration ait une masse moléculaire de coupure supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone peut être séparé sélectivement avec succès.

20 [0044]

De ce fait, la présente invention fournit aussi un système de filtration muni d'une membrane de filtration pour une solution d'un acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, où une membrane semi-perméable a une masse moléculaire de coupure  
25 supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone et a un potentiel zêta de surface négatif.

[0045]

Bien que la présente invention ne soit pas liée à une théorie quelconque, la raison pour laquelle il est possible de séparer un acide  
30 organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, bien qu'une

membrane ayant une masse moléculaire de coupure supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone soit utilisée, peut être considérée comme étant la suivante. La membrane de filtration utilisée dans la présente invention a  
5 une charge négative sur la surface. D'autre part, l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone a aussi une charge négative. On considère qu'il en résulte que leurs charges négatives se repoussent mutuellement, et du fait de cette force de répulsion électrique, il est difficile que l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes  
10 de carbone se rapproche de la membrane.

#### Exemples

[0046]

Une solution aqueuse d'acide perfluorohexanoïque (dans la suite, appelé PFHxA) (la concentration initiale était 100 ng/L) a été soumise à un  
15 test de filtration sur membrane au moyen d'un appareil de test à membrane plate de type à courant transversal. Comme membrane, une membrane NTR7450 (masse moléculaire de coupure: 10000 Da, potentiel zêta de surface: -33 mV; taux de rejet de NaCl nominal: 50%) et une  
20 membrane NTR7410 (masse moléculaire de coupure: 20000 Da, potentiel zêta de surface: -99 mV; taux de rejet de NaCl nominal: 10%) fabriquées par NITTO DENKO Corporation ont été utilisées. Les conditions de traitement étaient les suivantes. Le pH n'a pas été ajusté par rapport à l'état initial.

25 Pression transmembranaire: 0,700 MPa

Débit de circulation:  $1,0 \pm 0,1$  L/minute

Température de l'eau:  $20 \pm 2^\circ\text{C}$

[0047]

Après 0, 6, 12, 24, 48 et 72 heures, 500 mL de la solution qui a  
30 pénétré et 50 mL de la solution aqueuse au début et à la fin de la collecte

de la solution qui a pénétré ont été collectés et la concentration de PFHxA a été analysée. La concentration a été mesurée en utilisant une CLHP/SM/SM après concentration des échantillons par un procédé d'extraction en phase solide. Sur la base des résultats obtenus, le taux de  
 5 rejet de PFHxA pour chaque test a été calculé d'après l'équation suivante:

$$\text{Taux de rejet de PFHxA (\%)} = 1 - \left\{ \frac{C_p}{(C_{s_1} + C_{s_2}) / 2} \right\} \times 100 \quad (1)$$

$C_p$ : Concentration de la solution qui a pénétré (ng/L)

$C_{s_1}$ : Concentration de la solution concentrée au début de la collecte de la solution qui a pénétré (ng/L)

10  $C_{s_2}$ : Concentration de la solution concentrée à la fin de la collecte de la solution qui a pénétré (ng/L)

[0048]

La transition du taux de rejet de PFHxA pour chaque membrane est montrée sur la figure 1. Les taux de rejet après 72 heures étaient 99,0%  
 15 (NTR7450) et 98,3% (NTR7410), respectivement. Ainsi, il a été confirmé que, malgré un faible taux de rejet de NaCl (50% et 10%, respectivement), un taux de rejet de PFHxA important peut être obtenu. Comme ces membranes sont des membranes de polyéthersulfone sulfonée et ont une charge négative sur la surface des membranes, elles  
 20 repoussent la charge négative de PFHxA et bloquent PFHxA.

Applicabilité industrielle

[0049]

Comme la présente invention a une capacité de traitement élevée  
 25 et peut séparer sélectivement un acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, la présente invention peut être utilisée pour le traitement d'un déchet contenant un acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, ou analogues.



## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour séparer un acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone dans une solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone par filtration où:

une membrane de filtration a une masse moléculaire de coupure supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone et a un potentiel zêta de surface négatif, et La solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone contient un sel métallique.

2. Procédé selon la revendication 1 où la filtration est conduite par osmose inverse.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 où la masse moléculaire de coupure de la membrane de filtration est 5000 Da ou plus et 50000 Da ou moins.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-3 où la masse moléculaire de coupure de la membrane de filtration est 8000 Da ou plus et 30000 Da ou moins.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-4 où la masse moléculaire de coupure de la membrane de filtration est 15000 Da ou plus et 25000 Da ou moins.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-5 où le potentiel zêta de surface de la membrane de filtration est -30 mV ou moins.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-6 où le potentiel zêta de surface de la membrane de filtration est -50 mV ou moins.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-7 où le potentiel zêta de surface de la membrane de filtration est -80 mV ou moins.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-8 où la masse moléculaire de coupure de la membrane de filtration est 5000 Da ou plus et 50000 Da ou moins et le potentiel zêta de surface de la membrane de filtration est -30 mV ou moins.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-9 où l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone est un acide carboxylique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone ou un sel de celui-ci.

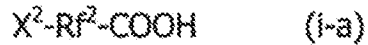
11. Procédé selon la revendication 10 où l'acide carboxylique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone est un acide carboxylique contenant du fluor de formule (i):



où:

$X^1$  est H, F ou Cl, et

$RF^1$  est un groupe fluoroalkylène linéaire ou ramifié ayant 1-6 atomes de carbone, un groupe ayant 1-6 atomes de carbone qui a un groupe mono-oxy fluoroalkylène, ou un groupe ayant 1-6 atomes de carbone qui a un groupe poly-oxy fluoroalkylène; ou un acide perfluorocarboxylique de formule (i-a):



où:

$X^2$  est H ou F, et

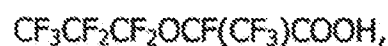
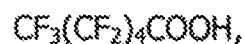
$Rf^2$  est un groupe de formule (a):



dans la formule (a), l est 0 ou un entier de 1-4, m est 0 ou un entier de 1-3, n est 0, 1 ou 2, à condition que  $l+2m+3n$  ne soit pas supérieur à 6, m et n ne sont pas simultanément 0, et l'ordre d'occurrence des unités répétées entre parenthèses respectives n'est pas limité.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-11 où le nombre d'atomes de carbone dans l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone est 5-7.

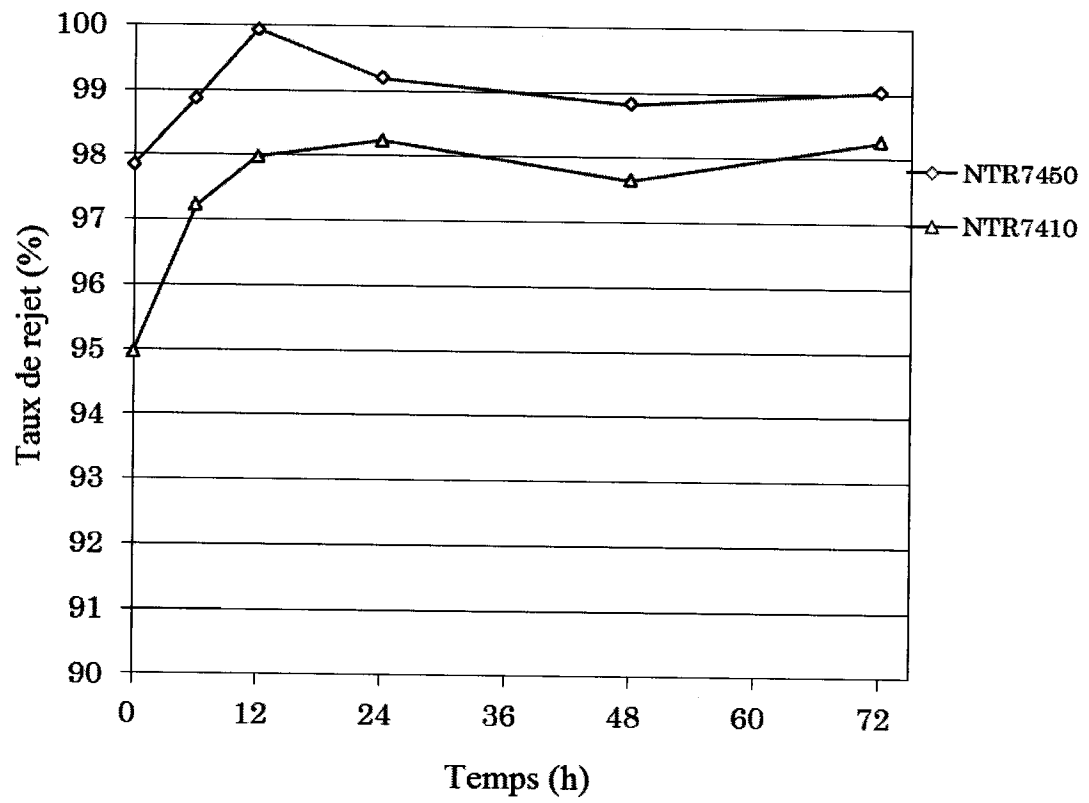
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-11 où l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone est



14. Système de filtration muni d'une membrane de filtration pour une solution d'un acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone, où

une membrane semi-perméable a une masse moléculaire de coupure supérieure à la masse moléculaire de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone et a un potentiel zêta de surface négatif, et la solution de l'acide organique contenant du fluor ayant 2-7 atomes de carbone contient un sel métallique.

Fig. 1



# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP1323460 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 02 juillet 2003 (2003/07/02)

WO2006098872 A2 (UNIV CALIFORNIA [US]) 21 septembre 2006 (2006/09/21)

WO2013116408 (CALIFORNIA INST OF TECHN [US]) 08 août 2013 (2013/08/08)

CN103408103 A (INST PROCESS ENG CHINESE ACAD [CN]) 27 novembre 2013 (2013/11/27)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT