

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/109503 A1

(43) Date de la publication internationale
04 juin 2020 (04.06.2020)

(51) Classification internationale des brevets :
C09D 127/16 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
B01D 71/34 (2006.01) *C08K 5/04* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **HIDALGO, Manuel** ; CRRRA, Rue Henri Moissan, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE CEDEX (FR).
LAJOUX, Aristide ; CRRRA, Rue Henri Moissan, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE CEDEX (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/082966

(74) Mandataire : **ROGEAU, Antoine** ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(22) Date de dépôt international :
28 novembre 2019 (28.11.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,

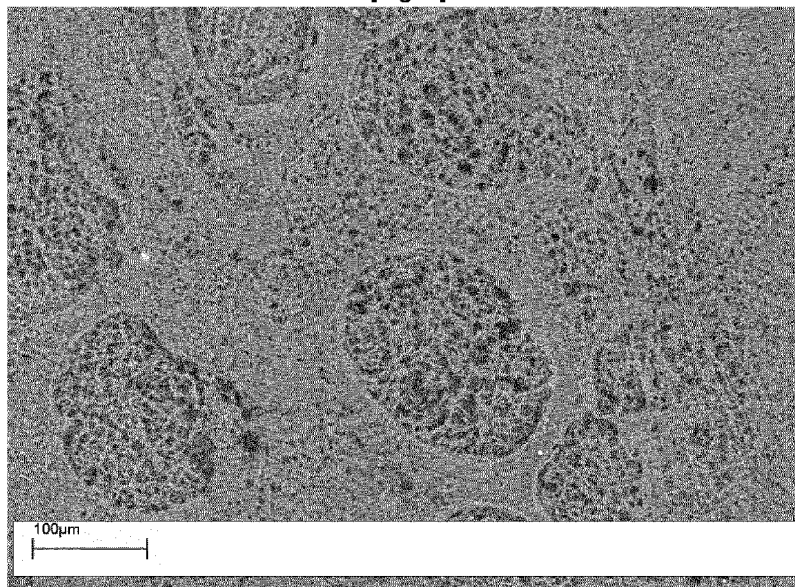
(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1872142 30 novembre 2018 (30.11.2018) FR

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POROUS FLUOROPOLYMER FILMS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE FILMS DE POLYMERE FLUORE POREUX

[Fig. 1]



(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing a porous film of a fluoropolymer, comprising the following steps: - providing an ink comprising the fluoropolymer and a vehicle comprising a solvent of the fluoropolymer and a non-solvent of the fluoropolymer, said solvent of the fluoropolymer and said non-solvent of the fluoropolymer being miscible with one another; - depositing the ink on a substrate; - evaporating the vehicle comprising the solvent and the non-solvent.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'un film poreux d'un polymère fluoré, comprenant les étapes suivantes : - la fourniture d'une encre comprenant le polymère fluoré et un véhicule comprenant un solvant du polymère fluoré et un non-solvant du polymère fluoré, ledit solvant du polymère fluoré et ledit non-solvant du polymère fluoré étant miscibles entre eux; - le dépôt de



WO 2020/109503 A1

MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

5

DESCRIPTION**TITRE : PROCEDE DE PREPARATION DE FILMS DE POLYMERE
FLUORE POREUX**

10

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un film de polymère fluoré poreux.

15

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Les polymères fluorés tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et les copolymères dérivés de celui-ci ont un grand nombre d'usages, en particulier dans lesquels ils sont déposés sous forme d'un film sur un substrat.

20

Ainsi, il est connu de fabriquer des copolymères électroactifs à base de fluorure de vinylidène (VDF) et de trifluoroéthylène (TrFE), pouvant éventuellement contenir un troisième monomère tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ou le 1,1-chlorofluoroéthylène (CFE). D'autres copolymères, à base de VDF et d'hexafluoropropène (HFP), présentent une utilité pour la protection, planarisation ou passivation de substrats ou dispositifs électroniques.

25

Le dépôt de tels polymères fluorés sous forme de film peut être effectué à partir d'une formulation appelée « *encre* », formée en mélangeant du polymère fluoré, et éventuellement des additifs, dans une composition de véhicule.

30

Cependant, dans certaines applications, notamment dans le domaine de l'électronique, des batteries ou des membranes de filtration ou de séparation, il est nécessaire que les films de polymère fluoré soient poreux.

Ainsi, différents procédés ont été développés pour fabriquer des films poreux de polymère fluoré.

35

Par exemple, l'article de Tamaño-Machiavello *et al.*, Hydrophobic/Hydrophilic P(VDF-TrFE)/PHEA Polymer Blend Membranes, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 54, p.672-679, décrit un procédé d'obtention de membranes mixtes hydrophobe/hydrophile. Dans

une première étape, une membrane poreuse d'un copolymère P(VDF-TrFE) est préparée. Pour cela, le copolymère est mélangé avec du polyoxyde d'éthylène (POE) en tant qu'agent porogène sacrificiel et le mélange est mis en solution dans du N,N-diméthylformamide (DMF), un solvant du copolymère fluoré. La solution est déposée sur un support à une température de 70°C puis refroidie à température ambiante. Le POE est ensuite enlevé de la membrane par immersion de celle-ci dans de l'eau, ce qui crée des cavités ou pores en lieu et place du POE sacrificiel qui part en solution dans l'eau. La membrane doit ensuite être rincée à l'eau pour bien enlever tout le POE. Ce procédé est un procédé multi-étape, long et qui utilise un solvant toxique, le DMF. De plus, l'utilisation d'eau peut laisser des traces d'humidité ou des impuretés ioniques dans le film poreux, ce qui n'est pas souhaitable.

Cet article mentionne également de manière générale des procédés de fabrication de membranes poreuses faisant appel à des étapes d'immersion/rinçage, de séparation de phase induite par des changements de températures (TIPS, pour Temperature-Induced Phase Separation) et de pénétration d'eau issue d'air humidifié dans un film fraîchement déposé (VIPS pour Vapour-Induced Phase Separation). Tous ces procédés sont multi-étapes ou complexes et délicats à mettre en œuvre ou reposent sur l'utilisation indésirable d'eau.

Il existe donc un réel besoin de fournir un procédé de préparation d'un film poreux de polymère fluoré plus facile à mettre en œuvre, ne nécessitant pas d'immersion du film dans l'eau ni l'utilisation de polymères porogènes, pouvant contaminer la membrane finale, ni des changements de température.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu un procédé de préparation d'un film poreux d'un polymère fluoré, comprenant les étapes suivantes :

- la fourniture d'une encre comprenant le polymère fluoré et un véhicule comprenant un solvant du polymère fluoré et un non-solvant du polymère fluoré, ledit solvant du polymère fluoré et ledit non-solvant du polymère fluoré étant miscibles entre eux ;
- le dépôt de l'encre sur un substrat ;
- l'évaporation du véhicule comprenant le solvant et le non-solvant.

Dans ce procédé:

le non-solvant est choisi dans le groupe constitué de l'alcool benzylique, du benzaldéhyde, ou d'un mélange de ceux-ci ;et,

le solvant a une pression de vapeur saturante à 20°C supérieure à celle du non-solvant, de préférence supérieure d'au moins 20 Pa.

Dans des modes de réalisation, le polymère fluoré est un polymère comprenant des unités issues du fluorure de vinylidène ainsi que des unités
5 issues d'au moins un autre monomère de formule $CX_1X_2=CX_3X_4$, dans laquelle chaque groupement X_1 , X_2 , X_3 et X_4 est choisi de manière indépendante parmi H, Cl, F, Br, I et les groupes alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone, qui sont optionnellement partiellement ou totalement halogénés ; et de préférence le polymère fluoré comprend des unités issues du fluorure de
10 vinylidène et d'au moins un monomère choisi parmi le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, le 1,1-chlorofluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le 3,3,3-trifluoropropène, le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène ; et de préférence encore le polymère fluoré est choisi
15 parmi le poly(fluorure de vinylidène-*co*-hexafluoropropène), le poly(fluorure de vinylidène-*co*-trifluoroéthylène), le poly(fluorure de vinylidène-*ter*-trifluoroéthylène-*ter*-chlorotrifluoroéthylène) et le poly(fluorure de vinylidène-*ter*-trifluoroéthylène-*ter*-1,1-chlorofluoroéthylène).

Dans des modes de réalisation, le solvant est choisi dans le groupe
20 constitué des cétones, des esters, notamment des esters cycliques, du diméthylsulfoxyde, des esters phosphoriques tels que le triéthyl phosphate, des carbonates, des éthers tels que le tétrahydrofurane, et un mélange de ceux-ci, de préférence le solvant étant choisi dans le groupe constitué de l'acétate d'éthyle, de la méthyl éthyl cétone, de la gamma-butyrolactone, du
25 triéthyl phosphate, de la cyclopentanone, du monométhyl éther acétate de propylène glycol et d'un mélange de ceux-ci.

Dans des modes de réalisation, le solvant est la gamma-butyrolactone et le non-solvant est l'alcool benzylique, ou le solvant est l'acétate d'éthyle et le non-solvant est l'alcool benzylique, ou le solvant est la méthyl éthyl cétone
30 et le non-solvant est l'alcool benzylique.

Dans des modes de réalisation, le véhicule comprend une proportion
massique de non-solvant du polymère fluoré, en pourcentage, compris dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 60 %) à la limite de solubilité, plus préférentiellement dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 60 %) à (la
35 limite de solubilité – 10 %), encore plus préférentiellement dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 50 %) à (la limite de solubilité – 20 %); et/ou le véhicule comprend une proportion massique de solvant du polymère fluoré, en pourcentage, compris dans la gamme allant de (100 - la limite de solubilité)

à (100 – (la limite de solubilité – 60 %)), plus préférentiellement dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 10 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 60 %)), encore plus préférentiellement dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 20 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 50 %)) ;
5 par rapport au poids total du mélange de solvant et non-solvant du polymère fluoré ; la limite de solubilité étant exprimée en pourcentage massique.

Dans des modes de réalisation, l'évaporation du véhicule comprenant le solvant et le non-solvant est effectuée à une température inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 50°C.

10 Dans des modes de réalisation, le dépôt est effectué par revêtement par centrifugation, par pulvérisation ou atomisation, par enduction notamment avec une barre ou un tire-film, par enduction avec une tête à fente, par immersion, par impression à rouleaux, par impression en sérigraphie, par impression en flexographie, par impression en lithographie ou par impression
15 par jet d'encre.

Dans des modes de réalisation, l'encre ne comprend pas de polymère sacrificiel.

Dans des modes de réalisation, la température appliquée lors de l'évaporation du véhicule comprenant le solvant et le non-solvant est
20 essentiellement constante ou varie de moins de 20°C, de préférence de moins de 10°C.

Dans des modes de réalisation, le procédé est un procédé pour la fabrication d'une membrane de filtration ou séparation, ou d'une membrane de batterie.

25 La présente invention concerne également un film poreux susceptible d'être obtenu par le procédé ci-dessus, ledit film ayant un volume poreux estimé par la méthode Barret Joyner Halenda allant de 0,020 cm³/g à 0,05 cm³/g, préférentiellement allant de 0,025 cm³/g à 0,05 cm³/g.

30 La présente invention concerne également un film poreux susceptible d'être obtenu par le procédé ci-dessus, ledit film ayant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 2 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 3 m²/g.

35 La présente invention permet de répondre au besoin exprimé ci-dessus. Elle fournit plus particulièrement un procédé de préparation d'un film poreux d'un polymère fluoré simple, aisément mis en œuvre et ne nécessitant pas obligatoirement, pendant la formation du film, l'application de changements de

température ou de températures autres que la température ambiante ou qu'une température fixe proche de la température ambiante. De plus, le procédé selon l'invention ne nécessite pas l'utilisation d'autres polymères sacrificiels, notamment hydrophiles, difficiles à enlever et pouvant affecter la pureté des films, ni l'immersion du film dans des non-solvants et plus particulièrement de l'eau pouvant laisser des traces d'humidité ou des impuretés ioniques dans les films poreux finaux.

Cela est accompli grâce à l'utilisation d'une encre dont le véhicule liquide comprend un solvant du polymère fluoré et un non-solvant du polymère fluoré, ledit solvant et ledit non-solvant du polymère fluoré étant miscibles entre eux, les conditions de dépôt du film étant ajustées de façon à permettre d'obtenir une porosité dans le film à partir de cette encre.

Sans vouloir être liés par une théorie, les inventeurs pensent que la présence de non-solvant pourrait provoquer une précipitation locale du polymère fluoré au moment du « séchage » (c'est-à-dire pendant l'évaporation du véhicule de l'encre déposée sur un substrat), conduisant à terme à la constitution de pores.

Selon certains modes de réalisation particuliers, l'invention peut être mise en œuvre à partir d'encres dont le véhicule présente un profil écotoxicologique favorable.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[Fig. 1] représente un cliché de microscope électronique à balayage du film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 1.

[Fig. 2] représente un cliché de microscope électronique à balayage du film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 1.

[Fig. 3] représente un cliché de microscope électronique à balayage du film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 1.

[Fig. 4A] représente un cliché de microscope électronique à balayage de film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, pour une évaporation effectuée à la température ambiante.

[Fig. 4B] représente un cliché de microscope électronique à balayage de film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, pour une évaporation effectuée à 30°C.

[Fig. 4C] représente un cliché de microscope électronique à balayage de film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, pour une évaporation effectuée à 40°C.

[Fig. 4D] représente un cliché de microscope électronique à balayage de film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, pour une évaporation effectuée à 50°C.

5 [Fig. 4E] représente un cliché de microscope électronique à balayage de film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, pour une évaporation effectuée à 60°C.

La barre horizontale blanche en bas à droite de chaque cliché représente une longueur de 10 µm.

10 [Fig. 5A] représente un cliché de microscope optique de film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, pour une évaporation effectuée à la température ambiante.

[Fig. 5B] représente un cliché de microscope optique de film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, pour une évaporation effectuée à 30°C.

15 [Fig. 5C] représente un cliché de microscope optique de film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, pour une évaporation effectuée à 40°C.

[Fig. 5D] représente un cliché de microscope optique de film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, pour une évaporation effectuée à 50°C.

[Fig. 5E] représente un cliché de microscope optique de film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, pour une évaporation effectuée à 60°C.

20 La barre horizontale blanche en bas à droite de chaque cliché représente une longueur de 100 µm.

[Fig. 6] représente de manière schématique un réseau de neurones pouvant être utilisé pour la mise en œuvre de l'invention, dans certains modes de réalisation.

25 [Fig. 7] représente de manière schématique un système informatique pouvant être utilisé pour la mise en œuvre de l'invention, dans certains modes de réalisation.

DESCRIPTION DETAILLEE

30 L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Sauf indication contraire, tous les pourcentages concernant des quantités sont des pourcentages massiques.

35 Dans la présente demande, l'expression « *un polymère fluoré* » doit être comprise comme signifiant « *un ou plusieurs polymères fluorés* ». Il en est de même de toutes les autres espèces. Ainsi, par exemple, l'expression « *un non-solvant* » doit être comprise comme signifiant « *un ou plusieurs non-solvants* ».

Encre

Le procédé selon l'invention utilise une encre comprenant un polymère fluoré et un véhicule.

5 Le polymère fluoré est de préférence un polymère à chaîne carbonée qui comporte des unités structurales (ou unités, ou unités de répétition, ou motifs) comportant au moins un atome de fluor.

De préférence, le polymère fluoré comprend des unités issues de (c'est-à-dire qui sont obtenues par polymérisation de) monomères de fluorure de vinylidène (VDF).

10 Dans certains modes de réalisation, le polymère fluoré est un homopolymère PVDF.

Il est toutefois préféré que le polymère fluoré soit un copolymère (au sens large), c'est-à-dire qu'il comprenne des unités issues d'au moins un autre monomère X que le VDF.

15 Un seul monomère X peut être utilisé, ou plusieurs monomères X différents, selon les cas.

Dans certains modes de réalisation, le monomère X peut être de formule $CX_1X_2=CX_3X_4$, dans laquelle chaque groupement X_1 , X_2 , X_3 et X_4 est choisi de manière indépendante parmi H, Cl, F, Br, I et les groupes alkyles en C1-C3 (de préférence en C1-C2), qui sont optionnellement partiellement ou totalement halogénés – ce monomère X étant différent du VDF (c'est-à-dire que si X_1 et X_2 représentent H, au moins l'un parmi X_3 et X_4 ne représente pas F ; et si X_1 et X_2 représentent F, au moins l'un parmi X_3 et X_4 ne représente pas H).

25 Dans certains modes de réalisation, chaque groupement X_1 , X_2 , X_3 et X_4 représente indépendamment un atome H, F, Cl, I ou Br, ou un groupement méthyle comportant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis parmi F, Cl, I et Br.

30 Dans certains modes de réalisation, chaque groupement X_1 , X_2 , X_3 et X_4 représente indépendamment un atome H, F, Cl, I ou Br.

Dans certains modes de réalisation, un seul des X_1 , X_2 , X_3 et X_4 représente un atome Cl ou I ou Br, et les autres des groupements X_1 , X_2 , X_3 et X_4 représentent indépendamment : un atome H ou F ou un groupement alkyle en C1-C3 comportant éventuellement un ou plusieurs substituants fluor ; de préférence, un atome H ou F ou un groupement alkyle en C1-C2 comportant éventuellement un ou plusieurs substituants fluor ; et de

préférence encore, un atome H ou F ou un groupement méthyle comportant éventuellement un ou plusieurs substituants fluor.

Des exemples de monomères X sont : le fluorure de vinyle (VF), le trifluoroéthylène (TrFE), le tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropène (HFP), les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène (sous forme cis ou de préférence trans), l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, les perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f-O-CF=CF_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther ou PPVE et le perfluorométhylvinyléther ou PMVE).

Dans certains modes de réalisation, le monomère X comporte un atome de chlore ou de brome. Il peut en particulier être choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène (CFE) est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (sous forme cis ou trans, de préférence trans) ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Dans certains modes de réalisation préférés, le polymère fluoré comprend des unités issues du VDF et du HFP, ou encore est un polymère P(VDF-HFP) consistant en des unités issues du VDF et du HFP.

La proportion molaire d'unités de répétition issues de l'HFP vaut de préférence de 2 à 50 %, notamment de 5 à 40 %.

Dans certains modes de réalisation préférés, le polymère fluoré comprend des unités issues du VDF et du CFE, ou du CTFE, ou du TFE, ou du TrFE. La proportion molaire d'unités de répétitions issues des monomères différents du VDF est de préférence inférieure à 50 %, de préférence encore inférieure à 40 %.

Dans certains modes de réalisation préférés, le polymère fluoré comprend des unités issues du VDF et du TrFE, ou encore est un polymère P(VDF-TrFE) consistant en des unités issues du VDF et du TrFE.

Dans certains modes de réalisation préférés, le polymère fluoré comprend des unités issues du VDF, du TrFE et d'un autre monomère X tel que défini ci-dessus, différent du VDF et du TrFE, ou encore est un polymère P(VDF-TrFE-X) consistant en des unités issues du VDF, du TrFE et d'un autre

monomère X tel que défini ci-dessus, différent du VDF et du TrFE. Dans ce cas, de préférence, l'autre monomère X est choisi parmi le TFE, le HFP, les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène (sous forme cis ou de préférence trans), le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le CTFE ou le CFE sont particulièrement préférés.

Lorsque des motifs issus du VDF et du TrFE sont présents, la proportion de motifs issus du TrFE est de préférence de 5 à 95 mol.% par rapport à la somme des motifs issus du VDF et du TrFE, et notamment : de 5 à 10 mol.% ; ou de 10 à 15 mol.% ; ou de 15 à 20 mol.% ; ou de 20 à 25 mol.% ; ou de 25 à 30 mol.% ; ou de 30 à 35 mol.% ; ou de 35 à 40 mol.% ; ou de 40 à 45 mol.% ; ou de 45 à 50 mol.% ; ou de 50 à 55 mol.% ; ou de 55 à 60 mol.% ; ou de 60 à 65 mol.% ; ou de 65 à 70 mol.% ; ou de 70 à 75 mol.% ; ou de 75 à 80 mol.% ; ou de 80 à 85 mol.% ; ou de 85 à 90 mol.% ; ou de 90 à 95 mol.%. Une gamme de 15 à 55 mol.% est particulièrement préférée.

Lorsque des motifs issus d'un autre monomère X, en plus du VDF et du TrFE, sont présents (le monomère X étant notamment le CTFE ou le CFE), la proportion de motifs issus de cet autre monomère X dans le polymère fluoré (par rapport à la totalité des motifs) peut varier par exemple de 0,5 à 1 mol.% ; ou de 1 à 2 mol.% ; ou de 2 à 3 mol.% ; ou de 3 à 4 mol.% ; ou de 4 à 5 mol.% ; ou de 5 à 6 mol.% ; ou de 6 à 7 mol.% ; ou de 7 à 8 mol.% ; ou de 8 à 9 mol.% ; ou de 9 à 10 mol.% ; ou de 10 à 12 mol.% ; ou de 12 à 15 mol.% ; ou de 15 à 20 mol.% ; ou de 20 à 25 mol.% ; ou de 25 à 30 mol.% ; ou de 30 à 40 mol.% ; ou de 40 à 50 mol.%. Des gammes de 1 à 20 mol.%, et de préférence de 2 à 15 mol.%, sont particulièrement adaptées.

La composition molaire des motifs dans les polymères fluorés peut être déterminée par divers moyens tels que la spectroscopie infrarouge ou la spectroscopie RAMAN. Les méthodes classiques d'analyse élémentaire en éléments carbone, fluor et chlore ou brome ou iode, telle que la spectroscopie à fluorescence X, permettent de calculer la composition massique des polymères, d'où l'on déduit la composition molaire.

On peut également mettre en œuvre les techniques de RMN multinoyaux, notamment proton (1H) et fluor (19F), par analyse d'une solution du polymère dans un solvant deutéré approprié.

Il est enfin possible de combiner l'analyse élémentaire, par exemple pour les hétéroatomes comme le chlore ou le brome ou l'iode, et l'analyse RMN. C'est ainsi que la teneur en unités issues du CTFE, dans un terpolymère

P(VDF-TrFE-CTFE) par exemple, peut être déterminée par une mesure de la teneur en chlore par analyse élémentaire.

La viscosité du polymère fluoré vaut de préférence de 0,1 à 100 kPo (kiloPoises) en effectuant une mesure à 230°C et à 100 s⁻¹ de taux de cisaillement (selon la norme ASTM D4440)

Le polymère fluoré est de préférence statistique et linéaire.

Le polymère fluoré peut être homogène ou hétérogène. Un polymère homogène présente une structure de chaînes uniforme, la répartition statistique des unités issues des différents monomères ne variant pratiquement pas entre les chaînes. Dans un polymère hétérogène, les chaînes présentent une distribution en unités issues des différents monomères de type multimodale ou étalée. Un polymère hétérogène comprend donc des chaînes plus riches en une unité donnée et des chaînes plus pauvres en cette unité.

Le véhicule de l'encre comprend un solvant du polymère fluoré et un non-solvant du polymère fluoré. Le solvant du polymère fluoré et le non-solvant du polymère fluoré sont miscibles entre eux.

Par « *véhicule comprenant un/le solvant du polymère fluoré et un/le non-solvant du polymère fluoré* », on entend l'association notamment d'un solvant du polymère fluoré avec un non-solvant du polymère fluoré. Ce véhicule est de préférence homogène au niveau moléculaire.

Par « *solvant du polymère fluoré* », on entend un liquide dans lequel le polymère fluoré est capable de se dissoudre. Par « *dissolution du polymère fluoré dans un solvant* », on entend la formation d'une solution vraie, c'est-à-dire monophasée ou homogène au niveau moléculaire.

Par « *non-solvant du polymère fluoré* », on entend un liquide dans lequel le polymère fluoré n'est pas capable de se dissoudre complètement (ou dans lequel le polymère fluoré n'est pas complètement soluble). L'ajout du polymère dans un non-solvant ne permet pas l'obtention d'une solution vraie, monophasée ou homogène au niveau moléculaire.

La solubilité du polymère fluoré dans un liquide donné peut être déterminée par exemple en ajoutant une quantité de polymère fluoré de 5 % p/p audit liquide à la température ambiante (par exemple 25°C), en agitant, si nécessaire en chauffant modérément à une température inférieure ou égale à 60°C (par exemple à une température de 60°C), par exemple pendant 60 minutes, puis en laissant refroidir jusqu'à la température ambiante (par exemple 25°C) et en observant visuellement, à cette température, au bout de par exemple 60 minutes s'il reste ou non du polymère solide en suspension.

Par « *miscibles* », on entend capables de se mélanger pour former, en absence du polymère, un mélange homogène au niveau moléculaire et de préférence transparent, sans aucune trace de séparation de phases liquide/liquide.

5 L'utilisation d'un véhicule dans lequel le solvant et le non-solvant sont miscibles permet une manipulation plus aisée de l'encre et facilite la préparation du film poreux.

Les solvants et non-solvants utilisables dans la présente invention peuvent être, d'une manière générale, tout véhicule liquide à température
10 ambiante, et peuvent être notamment choisis parmi les alcools, les éthers, les véhicules halogénés, les alcanes, les cycloalcanes, les véhicules aromatiques, les cétones, les aldéhydes, les esters, dont les esters cycliques, les carbonates, les phosphates, les furanes, les amides et les sulfoxydes, ainsi que les combinaisons de ceux-ci.

15 En tant que solvant du polymère fluoré, n'importe quel véhicule liquide capable de dissoudre le polymère fluoré peut être utilisé. De préférence, le solvant est choisi dans le groupe constitué des cétones, des esters, notamment des esters cycliques, du diméthylsulfoxyde, des esters phosphoriques tels que le triéthyl phosphate, des carbonates, des éthers tels
20 que le tétrahydrofurane, et un mélange de ceux-ci. Les solvants très volatils sont particulièrement préférés, en particulier la méthyl éthyl cétone ou l'acétate d'éthyle. Ce dernier présente également l'avantage de présenter un profil écotoxicologique favorable. Des solvants peu volatils peuvent aussi être
25 utilisés, notamment la gamma-butyrolactone, le triéthyl phosphate, la cyclopentanone, le monométhyl éther acétate de propylène glycol. Le solvant du polymère fluoré peut être un mélange de deux ou plus des solvants ci-dessus.

De manière particulièrement préférée, le non-solvant est l'alcool benzylique, le benzaldéhyde, ou un mélange de ceux-ci. Ces non-solvants
30 offrent l'avantage à la fois d'être peu volatils et de présenter un profil écotoxicologique favorable (non-solvants dits « *verts* »).

De manière particulièrement avantageuse, le non-solvant n'est pas l'eau et, de préférence encore, ne comprend pas d'eau.

Des exemples d'associations de solvant et de non-solvant du polymère
35 fluoré utilisables dans l'invention sont : acétate d'éthyle/alcool benzylique ; acétate d'éthyle/benzaldéhyde ; gamma-butyrolactone/alcool benzylique ; gamma-butyrolactone/benzaldéhyde ; triéthyl phosphate/alcool benzylique ; triéthyl phosphate/benzaldéhyde ; cyclopentanone/alcool benzylique ;

cyclopentanone/benzaldéhyde ; monométhyl éther acétate de propylène glycol/alcool benzylique ; monométhyl éther acétate de propylène glycol/benzaldéhyde ; méthyl éthyl cétone /alcool benzylique ; méthyl éthyl cétone /benzaldéhyde. De manière particulièrement préférée, le solvant est la
5 gamma-butyrolactone et le non-solvant est l'alcool benzylique, ou le solvant est l'acétate d'éthyle et le non-solvant est l'alcool benzylique, ou le solvant est la méthyl éthyl cétone et le non-solvant est l'alcool benzylique.

De manière avantageuse, le solvant peut présenter un point d'ébullition inférieur à celui du non-solvant. Cela peut permettre d'accélérer la précipitation
10 du polymère fluoré lors de l'évaporation du véhicule de l'encre et d'utiliser des encres comprenant une proportion de non-solvant du polymère fluoré plus faible. De préférence, le solvant présente un point d'ébullition inférieur d'au moins 10°C à celui du non-solvant, de préférence encore inférieur d'au moins 20°C, de préférence encore inférieur d'au moins 30°C.

De manière avantageuse, le solvant peut présenter une pression de
15 vapeur saturante à 20°C supérieure à celle du non-solvant. Cela peut permettre d'accélérer la précipitation du polymère fluoré lors de l'évaporation du véhicule de l'encre et d'utiliser des encres comprenant une proportion de non-solvant du polymère fluoré plus faible. De préférence, le solvant présente
20 une pression de vapeur saturante à 20°C supérieure d'au moins 20 Pa à celle du non-solvant, de préférence encore supérieure d'au moins 50 Pa, de préférence encore supérieure d'au moins 100 Pa.

Pour un mélange comprenant un solvant et un non-solvant du polymère
25 fluoré donnés, il est possible de déterminer une « *limite de solubilité* » (ou limite de dissolution) du polymère fluoré dans ce mélange, à une certaine température et à une certaine concentration en polymère ; au sens de l'invention, cette « *limite de solubilité* » correspond à la proportion massique de non-solvant (par rapport au total du mélange de solvant et non-solvant) à partir de laquelle le polymère fluoré précipite de manière macroscopiquement
30 visible (c'est-à-dire visible à l'œil nu) dans le mélange. Cette limite de solubilité peut être définie en déterminant la solubilité du polymère fluoré dans des mélanges avec des proportions massiques croissantes de non-solvant, de la manière décrite ci-dessus mais en ajoutant dans le liquide le polymère à la concentration considérée et en observant visuellement s'il reste ou non du
35 polymère solide en suspension à la température considérée.

De préférence, l'encre comprend une proportion massique de non-solvant du polymère fluoré, en pourcentage, comprise dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 60 %) à la limite de solubilité, plus préférentiellement

dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 60 %) à (la limite de solubilité – 10 %), encore plus préférentiellement dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 60 %) à (la limite de solubilité – 20 %), encore plus préférentiellement dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 50 %) à (la limite de solubilité – 20 %), par rapport au poids total du mélange de solvant et non-solvant du polymère fluoré, la limite de solubilité étant exprimée en pourcentage massique et telle que définie au paragraphe précédent.

L'utilisation de non-solvant en une proportion massique inférieure à la limite de solubilité, voire significativement inférieure à la limite de solubilité, peut permettre une préparation plus facile de l'encre et peut permettre d'améliorer la stabilité de l'encre dans le temps.

Dans des modes de réalisation, l'encre comprend une proportion massique de non-solvant du polymère fluoré, en pourcentage, comprise dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 60 %) à (la limite de solubilité – 50 %), ou dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 50 %) à (la limite de solubilité – 40 %), ou dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 40 %) à (la limite de solubilité – 30 %), ou dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 30 %) à (la limite de solubilité – 20 %), ou dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 20 %) à (la limite de solubilité – 15 %), ou dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 15 %) à (la limite de solubilité – 10 %), ou dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 10 %) à (la limite de solubilité – 8 %), ou dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 8 %) à la limite de solubilité, par rapport au poids total du mélange de solvant et non-solvant du polymère fluoré, la limite de solubilité étant exprimée en pourcentage massique.

De préférence, l'encre comprend une proportion massique de solvant du polymère fluoré, en pourcentage, comprise dans la gamme allant de (100 – la limite de solubilité) à (100 – (la limite de solubilité – 60 %)), plus préférentiellement dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 10 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 60 %)), encore plus préférentiellement dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 20 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 50 %)), par rapport au poids total du mélange de solvant et non-solvant du polymère fluoré, la limite de solubilité étant exprimée en pourcentage massique.

Dans des modes de réalisation, l'encre comprend une proportion massique de solvant du polymère fluoré, en pourcentage, comprise dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 50 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 60 %)), ou dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité –

40 %) à (100 – (la limite de solubilité – 50 %)), ou dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 30 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 40 %)), ou dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 20 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 30 %)), ou dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 15 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 20 %)), ou dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 10 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 15 %)), ou dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 8 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 10 %)), ou dans la gamme allant de (100 – la limite de solubilité) à (100 – (la limite de solubilité – 8 %)), par rapport au poids total du mélange de solvant et non-solvant du polymère fluoré, la limite de solubilité étant exprimée en pourcentage massique.

Dans d'autres modes de réalisation, l'encre comprend de 0,1 à 5 %, ou de 5 à 10 %, ou de 10 à 20 %, ou de 20 à 30 %, ou de 30 à 40 %, ou de 40 à 50 %, ou de 50 à 60 %, ou de 60 à 70 %, ou de 70 % à 80 %, ou de 80 à 90 %, ou de 90 à 95 %, ou de 95 à 99,9 %, en poids de solvant du polymère fluoré, par rapport au poids total de véhicule liquide.

Dans des modes de réalisation, l'encre comprend de 0,1 à 5 %, ou de 5 à 10 %, ou de 10 à 20 %, ou de 20 à 30 %, ou de 30 à 40 %, ou de 40 à 50 %, ou de 50 à 60 %, ou de 60 à 70 %, ou de 70 % à 80 %, ou de 80 à 90 %, ou de 90 à 95 %, ou de 95 à 99,9 %, en poids de non-solvant du polymère fluoré, par rapport au poids total de véhicule liquide.

L'encre peut contenir de 0,1 à 60 %, de préférence de 0,5 à 30 %, de préférence encore de 1 à 25 %, de préférence encore de 3 à 20 % en poids de polymère, par rapport au poids total de l'encre. Le polymère peut consister en le polymère fluoré ci-dessus, ou peut comprendre ledit polymère fluoré et un ou plusieurs polymères additionnels. L'encre comprend de préférence de 0,1 à 60 %, de préférence encore de 0,5 à 30 %, plus préférentiellement de 1 à 25 %, encore plus préférentiellement de 3 à 20 %, en poids du polymère fluoré, par rapport au poids total de l'encre.

De manière avantageuse, l'encre ne comprend pas de polymère sacrificiel. Par « *polymère sacrificiel* » (ou « *polymère porogène* »), on entend un polymère destiné à être retiré pour former le film poreux, l'élimination de ce polymère du film créant des pores dans le film. Un tel polymère est donc présent dans l'encre servant à la formation du film mais n'est pas substantiellement présent dans le film poreux final.

L'encre peut éventuellement comprendre un ou plusieurs additifs, notamment choisis parmi les agents modifiants de la rhéologie, les agents modifiants de la tenue au vieillissement, les agents modifiants de l'adhésion,

les pigments ou colorants, les charges (y compris les nanocharges). L'encre peut également contenir un ou des additifs ayant servi à la synthèse du ou des polymères.

5 Cependant, de manière particulièrement préférée, l'encre ne comprend pas d'agents modifiants de la rhéologie (appelés également « *additifs rhéologiques* »), notamment les particules de silice, les particules de carbonate de calcium, et/ou les particules de polymère réticulées. De préférence, l'encre ne comprend pas d'agents modifiants de la tension superficielle ou interfaciale, tels que les tensioactifs.

10 Dans certains modes de réalisation dans lesquels on souhaite faire réticuler les polymères après dépôt de la composition, l'encre comprend au moins un additif d'aide à la réticulation de préférence choisi parmi les amorceurs radicalaires, les photoamorceurs, les co-agents tels que des molécules bifonctionnelles ou polyfonctionnelles en termes de doubles liaisons
15 réactives, les agents de réticulation basiques tels que des di-amines, et les combinaisons de ceux-ci.

Dans d'autres modes de réalisation, aucun additif d'aide à la réticulation, tel qu'un photoamorceur ou un agent de réticulation, n'est présent dans l'encre.

20 La teneur totale en additifs est de préférence de moins de 20 % en poids, de préférence encore de moins de 10 % en poids, par rapport au total des polymères et des additifs.

L'encre présente de préférence une teneur en matières sèches non volatiles de 0,1 à 60 %, de préférence de 0,5 à 30 %, de préférence encore de
25 1 à 25 %, de préférence encore de 3 à 20 % en poids.

Dépôt de l'encre

L'encre décrite ci-dessus est déposée sur un substrat. Le substrat peut être une surface d'un métal, revêtue ou non d'une couche d'oxyde ou de
30 nitrure dudit métal ou d'un autre métal, d'une matière plastique, de bois, de papier, de béton, de mortier ou coulis, de verre, de plâtre, de toile textile tissée ou non-tissée, de cuir... De préférence, le substrat est une surface de verre, ou de silicium, revêtue ou non de nitrure de silicium ou d'oxydes de silicium, ou de quartz, ou de matériau polymère (notamment polyéthylène téréphtalate
35 ou polyéthylène naphthalate), ou d'un métal autre que le silicium, ou une surface mixte composée de plusieurs matériaux différents, revêtue ou non de couches passivantes d'oxydes ou nitrures métalliques.

L'application de l'encre peut comprendre un étalement par des moyens discrets ou continus. Le dépôt peut être effectué notamment par revêtement par centrifugation (« *spin-coating* »), par pulvérisation ou atomisation (« *spray coating* »), par enduction notamment avec une barre ou un tire-film (« *bar coating* »), par enduction avec une tête à fente (« *slot-die coating* »), par immersion (« *dip coating* »), par impression à rouleaux (« *roll-to-roll printing* »), par impression en sérigraphie (« *screen-printing* »), par impression en flexographie, par impression en lithographie ou par impression par jet d'encre (« *ink-jet printing* »).

De préférence, le dépôt de l'encre sur le substrat est effectué à une température inférieure ou égale à 60°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 50°C, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 40°C, par exemple à la température ambiante (entre 15 et 30°C).

Filmification

Le véhicule comprenant le solvant et le non-solvant du polymère fluoré est évaporé après le dépôt. La couche de polymère fluoré (qui peut également comprendre optionnellement un ou d'autres polymères et/ou additifs) se solidifie alors pour former un film poreux.

Afin d'obtenir un film poreux, et non un film continu (c'est-à-dire non poreux), une température inférieure ou égale à une « *température limite d'évaporation* » est appliquée lors de l'étape d'évaporation du véhicule de l'encre (également appelée étape de « *séchage* » dans la présente description). Cette température limite d'évaporation dépend du véhicule de l'encre, notamment du solvant et du non-solvant du polymère fluoré et de leurs proportions, et de la durée de l'évaporation lorsque celle-ci est inférieure à quelques heures.

De préférence, la température à laquelle est effectuée l'évaporation du véhicule de l'encre est inférieure ou égale à 60°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 55°C, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 50°C. Par exemple, l'évaporation du véhicule de l'encre est effectuée à une température allant de 0 à 60°C, plus préférentiellement de 5 à 55°C, encore plus préférentiellement à température ambiante (de 15 à 30°C). Dans des modes de réalisation, la température vaut de 0 à 5°C, ou 5 à 10°C, ou de 10 à 15°C, ou de 15 à 20°C, ou de 20 à 25°C, ou de 25 à 30°C, ou de 30 à 35°C, ou de 35 à 40°C, ou de 40 à 45°C, ou de 45 à 50°C, ou de 50 à 55°C, ou de 55 à 60°C, ou de 60 à 65°C, ou de 65 à 70°C.

La durée de l'évaporation peut être par exemple de 1 minute à 48 heures, de préférence de 5 minutes à 24 heures, de préférence encore de 10 minutes à 15 heures. Pendant cette durée, la température peut rester constante, ou bien varier, du moment qu'elle reste inférieure ou égale à la température limite d'évaporation. Par exemple, la température peut varier dans les gammes citées ci-dessus.

De manière avantageuse, la température appliquée pendant l'étape d'évaporation du véhicule de l'encre présente une variation au cours de l'étape dont l'amplitude est inférieure ou égale à 50°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 30°C, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 20°C, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 10°C. Dans certains modes de réalisation, la température appliquée reste constante ou essentiellement constante pendant l'évaporation du véhicule de l'encre. La porosité du film peut être ajustée en faisant varier la température lors de l'étape d'évaporation.

De préférence, l'environnement dans lequel l'évaporation du véhicule est effectuée a une humidité relative inférieure ou égale à 10 %, de préférence encore inférieure ou égale à 5 %, de préférence encore inférieure ou égale à 3 %, de préférence encore égale à 0 %.

Avantageusement, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape d'immersion du film de polymère fluoré dans un liquide pour créer des pores dans ledit film, en particulier pas d'étape d'immersion du film dans l'eau ou dans un liquide aqueux.

La couche de polymère fluoré ainsi constituée (après évaporation) peut avoir notamment une épaisseur de 50 nm à 150 μm , de préférence de 200 nm à 120 μm , et de préférence encore de 500 nm à 100 μm .

Dans certains modes de réalisation, une étape de réticulation peut être effectuée en soumettant la couche à des rayonnements, tels que des rayonnements X, gamma, UV ou par activation thermique.

Le film poreux comporte de préférence des pores ayant un diamètre moyen de 0,1 à 10 μm , de préférence encore de 0,2 à 5 μm , de préférence encore de 0,3 à 4 μm . Le diamètre moyen des pores peut être mesurer par microscopie électronique à balayage.

L'obtention d'un film poreux peut être déterminée par une observation du film au microscope optique et/ou électronique (par exemple au microscope électronique à balayage) et/ou par une observation de l'aspect du film à l'œil nu : un film poreux ayant un aspect blanc, par opposition à l'aspect translucide ou transparent d'un film non-poreux.

Applications

Le film poreux de polymère fluoré peut être utilisé en tant que couche électroactive et/ou en tant que couche diélectrique dans un dispositif électronique, et notamment lorsque le polymère fluoré est un copolymère P(VDF-TrFE) ou P(VDF-TrFE-CFE) ou P(VDF-TrFE-CTFE) comme décrit ci-dessus et que les pores sont remplis par une autre substance liquide ou solide, telle que par exemple une huile isolante, un polymère électroactif, ou non-électroactif isolant, de manière à ce que la couche composite obtenue présente des propriétés diélectriques.

Lorsque le film poreux de l'invention est utilisé en dépôt sur un substrat, une ou plusieurs couches supplémentaires peuvent être déposées sur le substrat muni du film de polymère fluoré, par exemple une ou plusieurs couches de polymères, de matériaux semi-conducteurs, ou de métaux, de manière connue en soi.

On entend par dispositif électronique soit un composant électronique unique, soit un ensemble de composants électroniques, susceptible(s) de remplir une ou des fonctions dans un circuit électrique ou électronique.

Selon certaines variations, le dispositif électronique est plus particulièrement un dispositif optoélectronique, c'est-à-dire susceptible d'émettre, de détecter ou de contrôler un rayonnement électromagnétique.

Des exemples de dispositifs électroniques, ou le cas échéant optoélectroniques, concernés par la présente invention sont les mémoires ferroélectriques, les transistors (notamment à effet de champ), les puces, les batteries, les électrodes, les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes (LED), les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les capteurs, les actionneurs, les transformateurs, les dispositifs haptiques, les microsystemes électromécaniques (MEMS) et les détecteurs.

Les dispositifs électroniques et optoélectroniques sont utilisés et intégrés dans de nombreux appareils, équipements ou sous-ensembles électroniques et dans de nombreux objets et applications tels que les téléviseurs, les ordinateurs, les téléphones portables, les écrans rigides ou flexibles, les modules photovoltaïques à couches minces, les sources d'éclairage, les capteurs et convertisseurs d'énergie, les appareils médicaux, les sols et parois, les toits et plafonds, etc.

Dans tous les cas, le dispositif électronique peut notamment comprendre un substrat et des éléments électroniques supportés sur celui-ci, qui peuvent comprendre des couches de matériau conducteur, de matériau

semi-conducteur et autres. Les éléments électroniques sont de préférence sur une seule face du substrat mais dans certains modes de réalisation ils peuvent être sur les deux faces du substrat. La couche poreuse selon l'invention peut faire partie intégrante des composantes électroniques, recouvrir tout ou partie des éléments électroniques, et tout ou partie du substrat.

Le film poreux peut également être utilisé, dans un dispositif électronique, tel qu'un détecteur ou un émetteur d'ultrasons, en tant que couches absorbante d'ondes ultrasonores.

Il peut également être utilisé en tant que, ou pour la fabrication d'une, membrane séparatrice dans une batterie, par exemple dans une batterie à base de lithium

Le film poreux de polymère fluoré peut également être utilisé en tant que, ou pour la fabrication d'une, membrane de filtration ou de microfiltration, ou membrane de séparation, telles qu'une membrane de séparation dans un dispositif de séparation liquide-liquide, liquide-gaz, liquide-solide, gaz-gaz ou solide-solide.

Préparation de l'encre

L'encre peut être préparée en dispersant le polymère fluoré, sous forme solide, (et éventuellement les autres polymères) dans le véhicule comprenant le solvant et le non-solvant du polymère fluoré, et, de préférence, en effectuant un mélange.

La température appliquée lors de la préparation est de préférence de 0 à 100°C, de préférence encore de 10 à 75°C, de préférence encore de 15 à 60°C, et idéalement de 20 à 30°C. Dans certains modes de réalisation, la préparation est effectuée à température ambiante. Avantageusement, la préparation est effectuée sous agitation modérée.

Le véhicule comprenant le solvant et le non-solvant du polymère fluoré peut être préparé en mélangeant le solvant du polymère fluoré avec le non-solvant du polymère fluoré. Ce mélange peut être préparé avant, pendant ou après l'incorporation du polymère fluoré (et/ou des éventuels autres polymères), c'est-à-dire que le polymère fluoré peut être dispersé dans le solvant et le non-solvant déjà mélangés, ou le polymère fluoré, le solvant et le non-solvant peuvent être ajoutés au même moment, ou le polymère fluoré peut être ajouté dans le solvant ou dans le non-solvant, le non-solvant ou le solvant étant ajouté par la suite.

Lorsque des additifs doivent être ajoutés pour former l'encre selon l'invention, ils peuvent l'être avant, pendant ou après la dispersion des polymères dans le véhicule liquide.

5 Le solvant et le non-solvant du polymère fluoré peuvent être un solvant ou un non-solvant connu du polymère fluoré. Alternativement, on peut évaluer la solubilité du polymère fluoré dans un véhicule liquide donné, de sorte à déterminer si ce véhicule est un solvant ou un non-solvant du polymère fluoré, par exemple de la manière décrite ci-dessus.

10 Selon d'autres modes de réalisation, on peut déterminer la solubilité du polymère fluoré dans un véhicule liquide donné par un procédé mis en œuvre par ordinateur. Ce procédé repose sur une fonction configurée pour associer une probabilité de solubilité du polymère fluoré à des paramètres de solubilité d'une composition de véhicule, par exemple déterminée par apprentissage.

15 Fonction déterminée par apprentissage

De préférence, la fonction ci-dessus est déterminée par un procédé mis en œuvre par ordinateur.

20 La détermination de cette fonction peut reposer sur la formation d'un ensemble de données d'apprentissage puis l'apprentissage de la fonction sur la base de l'ensemble de données d'apprentissage.

L'ensemble de données d'apprentissage comprend, pour plusieurs compositions de véhicule respectives :

- une pluralité de paramètres de solubilité de la composition de véhicule ;
- 25 – en association avec une information sur la solubilité du polymère fluoré dans la composition de véhicule en question.

30 Par « *association* » on entend ici qu'il existe un lien entre les données en question, pour chaque composition de véhicule. Ainsi, les paramètres de solubilité et les informations sur la solubilité peuvent figurer dans une base de données relationnelle. Par exemple, les paramètres de solubilité et les informations sur la solubilité peuvent être renseignés dans des champs respectifs d'une même base.

35 L'information sur la solubilité du polymère fluoré est de préférence une information binaire de type oui / non, c'est-à-dire soluble ou insoluble. Elle peut ainsi par exemple être codée sous la forme d'un 0 ou d'un 1. Cette information peut être si besoin déterminée par un essai expérimental pour chaque composition de véhicule de l'ensemble de données d'apprentissage, par exemple en ajoutant une certaine quantité de polymère fluoré à la composition

de véhicule, en agitant, si nécessaire en chauffant modérément (par exemple à une température inférieure ou égale à 60°C, ou inférieure ou égale à 50°C, ou inférieure ou égale à 40°C) mais de préférence à la température ambiante, et en observant visuellement au bout de par exemple 15 ou 60 minutes s'il
5 reste ou non du polymère solide en suspension. La quantité de polymère fluoré utilisée dans l'essai peut être notamment de 1 à 10 % p/p, de préférence d'environ 5 % p/p.

Les paramètres de solubilité de la composition de véhicule peuvent notamment être au nombre de deux, ou de préférence au nombre de trois.

10 Il est en particulier préféré de choisir les paramètres de solubilité parmi les paramètres de solubilité de Hansen.

Les paramètres de solubilité de Hansen sont les suivants :

- δ_d : composante dispersive (énergie liée aux forces de dispersion entre les molécules de la composition) ;
- 15 – δ_p : composante polaire (énergie liée aux forces dipolaires intermoléculaires entre les molécules de la composition) ; et
- δ_h : composante hydrogène (énergie liée aux liaisons hydrogènes entre les molécules de la composition).

De préférence, tous les paramètres de solubilité de Hansen sont fournis à une même température de référence, par exemple 25°C.

Les paramètres de solubilité utilisés dans l'ensemble de données d'apprentissage peuvent ainsi être δ_d et δ_p ; ou δ_d et δ_h ; ou δ_p et δ_h ; ou de manière particulièrement préférée δ_d , δ_p et δ_h .

Les paramètres de solubilité de Hansen peuvent être donnés en MPa^{1/2} ou dans toute autre unité (par exemple en (cal/cm³)^{1/2}).

Les paramètres de solubilité peuvent être déterminés par des essais expérimentaux combinés à des considérations théoriques (méthodes semi-empiriques). Ainsi par exemple, Hoy détermina les composantes δ_d , δ_p et δ_h de manière semi-empirique en utilisant (*Handbook of Solubility Parameters, and Other Cohesion Parameters*, édition de 1983, page 59) :

1. L'évaluation expérimentale du paramètre de solubilité de Hildebrand exprimé comme δ_t (paramètre de solubilité de Hildebrand) = $(\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$ (mesures d'enthalpie de vaporisation et utilisation d'équations d'état).
- 35 2. L'estimation de δ_h à partir d'un nombre d'agrégation obtenu à partir d'une équation issue de la régression du volume molaire en fonction du ratio T_b/T_c (température d'ébullition, température de cristallisation), de la masse moléculaire et de la densité.

3. Le calcul du paramètre δ_p par une méthode de contribution de groupes à l'attraction molaire.
4. La déduction du paramètre δ_d , par différence, à partir de l'expression du paramètre de solubilité de Hildebrand (point 1).

5 De préférence, les paramètres de solubilité sont issus d'une ou plusieurs tables de référence préexistantes. Par « *table de référence* », on entend une compilation de données relatives à l'énergie cohésive (ce que traduisent, *in fine*, les paramètres de solubilité) de différentes compositions de véhicule, ces données étant issues de travaux expérimentaux ou semi-empiriques effectués selon une même méthodologie, et de préférence avec
10 un même appareillage et par une même équipe.

Dans certains modes de réalisation, tous les paramètres de solubilité de l'ensemble de données d'apprentissage proviennent d'une même table de référence. Dans d'autres modes de réalisation, les paramètres de solubilité de
15 l'ensemble de données d'apprentissage proviennent de deux ou plus de deux tables de référence différentes. Il a été constaté de façon surprenante que l'utilisation de données issues d'au moins deux tables de référence différentes conduit à la détermination d'une fonction fiable. L'utilisation d'au moins deux tables de référence différentes peut être avantageuse dans la mesure où elle
20 peut minimiser le risque de biais ou d'erreur dans les données d'apprentissage. Il est ainsi possible d'intégrer dans l'ensemble de données d'apprentissage un premier jeu de paramètres de solubilité pour une composition de véhicule donnée, issu d'une première table de référence, et un deuxième jeu de paramètres de solubilité pour la même composition de
25 véhicule donnée, issu d'une deuxième table de référence. Il est également possible de procéder ainsi pour plusieurs compositions de véhicule données ou pour toutes les compositions de véhicule.

A titre d'exemple, les paramètres de solubilité peuvent être issus d'une table de référence contenue dans le *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, par Allan F.M. Barton, 2^{ème} édition (1991), et par exemple du tableau 2 du chapitre 7 et/ou du tableau 5 du chapitre 8 de cet ouvrage.
30

Les compositions de véhicule de l'ensemble de données d'apprentissage peuvent être des substances pures et/ou des mélanges de substances. Le terme « *substance pure* » est utilisé par opposition à « *mélange de substances* ». Une substance pure présente ainsi de préférence une pureté massique supérieure ou égale à 98 %, ou à 99 %, ou à 99,5 %, ou
35

à 99,9 %. Il est entendu qu'une substance pure au sens de la présente demande peut contenir de faibles quantités d'impuretés.

Lorsque des mélanges de substances sont pris en considération, les paramètres de solubilité peuvent être déterminés par des essais
5 expérimentaux ou semi-empiriques, ou de préférence être calculés sous forme de combinaison linéaire à partir des paramètres de solubilité des substances pures en mélange. Dans une telle combinaison linéaire, les coefficients de pondération appliqués correspondent de préférence aux proportions volumiques de chacune des substances.

10 L'ensemble de données d'apprentissage peut être divisé en un ensemble de données d'entraînement et un ensemble de données de test. L'apprentissage peut alors être mis en œuvre en effectuant des séquences d'une phase d'entraînement (sur l'ensemble de données d'entraînement) et d'une phase de test (sur l'ensemble de données de test), et ce jusqu'à ce que
15 la phase de test donne un résultat positif (c'est-à-dire jusqu'à ce que la phase de test remplisse un critère de validation). Alternativement, l'ensemble de données d'apprentissage peut être entièrement constitué par l'ensemble de données d'entraînement, et aucune phase de test n'est effectuée, ou bien la phase de test est effectuée sur des données supplémentaires.

20 Il est également possible de prévoir que l'ensemble de données d'apprentissage soit successivement divisé N fois de manière différente en un ensemble de données d'entraînement et un ensemble de données de test. A chaque fois, les séquences de phase d'entraînement et phase de test sont effectuées comme décrit ci-dessus. Cela aboutit à obtenir N modèles
25 différents. Le modèle ayant la meilleure validation statistique (erreur la plus faible) est choisi comme modèle final pour la fonction.

Cette méthode est particulièrement bien adaptée lorsque l'ensemble de données d'apprentissage est de taille modeste, car elle offre une utilisation efficace d'un nombre limité de données.

30 L'apprentissage peut être effectué par apprentissage machine (« *machine learning* »), selon toute technique connue de l'homme du métier.

L'apprentissage peut être en particulier basé sur un modèle de réseau de neurones.

35 Le réseau de neurones peut être à réponse binaire (réseau de perceptrons) ou à réponse graduelle, donnant une probabilité par exemple sous la forme d'une valeur quelconque entre 0 et 1 (réseau de neurones sigmoïdes par exemple).

Le réseau de neurones comporte une couche d'entrée, une ou plusieurs couches intermédiaires, ou couches cachées, et une couche de sortie.

La couche d'entrée contient une partie des données d'apprentissage. Elle alimente une couche intermédiaire ou cachée unique, ou bien une
5 succession de couches intermédiaires ou cachées, qui alimente(nt) elle(s)-même(s) la couche de sortie.

Chaque couche intermédiaire effectue une opération numérique à partir des données issues de la couche précédente, l'opération numérique impliquant des paramètres variables. Le résultat de l'opération numérique
10 alimente la couche suivante.

La couche de sortie effectue elle aussi une opération numérique à partir des données issues de la couche précédente, l'opération numérique impliquant des paramètres variables. Le résultat de l'opération numérique fournit une estimation de probabilité de solubilité.

Une fonction d'erreur est ensuite calculée à partir de cette estimation de probabilité de solubilité et de l'information sur la solubilité correspondante qui figure dans l'ensemble de données d'apprentissage. Les paramètres variables de la, ou des couches intermédiaires et de la couche de sortie sont optimisés de sorte à minimiser la fonction d'erreur. Le réseau peut, dans
20 certains cas, se retro-alimenter avec des résultats de calculs (sorties) devenant des entrées pour des neurones de la couche considérée ou des couches précédentes. De préférence, un réseau sans retro-alimentation est utilisé.

A titre d'exemple, et en faisant référence à la **figure 6**, les paramètres de solubilité 1, 2, 3 peuvent être fournis en entrée à trois neurones 4, 5, 6 d'une
25 couche intermédiaire unique, qui alimentent eux-mêmes une couche de sortie 7.

Chacun des neurones intermédiaires 4, 5, 6 calcule une fonction numérique à partir des paramètres de solubilité 1, 2, 3. La fonction numérique
30 peut par exemple comprendre une combinaison linéaire ou affine des paramètres de solubilité 1, 2, 3, les coefficients (poids) de la combinaison linéaire ou affine correspondant à des paramètres variables tels que décrits ci-dessus ; la fonction numérique peut également comprendre l'application d'une autre fonction mathématique à une telle combinaison linéaire ou affine, à titre
35 d'exemple l'application d'une fonction tangente hyperbolique.

La couche de sortie 7 calcule une fonction numérique à partir des valeurs issues des neurones intermédiaires 4, 5, 6.

Dans certains modes de réalisation, un seuil peut être associé à chaque neurone intermédiaire 4, 5, 6. Chaque neurone intermédiaire 4, 5, 6 est donc activé ou non vis-à-vis de la couche de sortie 7, c'est-à-dire alimente la couche de sortie 7 ou non, selon que la valeur de la fonction numérique calculée
5 remplit une condition définie par rapport au seuil ou non. Le seuil, tout comme les poids, représente un paramètre variable tel que décrit ci-dessus.

La fonction numérique de la couche de sortie 7 peut par exemple comprendre une combinaison linéaire ou affine des valeurs issues des neurones intermédiaires 4, 5, 6, les coefficients de la combinaison linéaire ou
10 affine correspondant à des paramètres variables tels que décrits ci-dessus ; la fonction numérique peut également comprendre l'application d'une autre fonction mathématique à une telle combinaison linéaire ou affine, à titre d'exemple l'application d'une fonction tangente hyperbolique ou toute autre fonction exponentielle ou combinaison de fonctions exponentielles.

15 Lorsque le réseau de neurones est à réponse binaire, la valeur résultant de la fonction numérique de la couche de sortie 7 est comparée à un seuil prédéterminé, pour donner une réponse de type oui / non, qui peut par exemple être codée sous la forme d'un 0 ou d'un 1.

Lorsque le réseau de neurones est à réponse graduelle, la valeur
20 résultant de la fonction numérique de la couche de sortie 7 est par exemple une valeur quelconque comprise entre 0 et 1, indiquant une probabilité de solubilité du polymère fluoré dans la composition de véhicule.

Dans un cas comme dans l'autre, la valeur résultant de la fonction numérique de la couche de sortie 7 est comparée à l'information sur la
25 solubilité du polymère (par exemple codée sous la forme d'un 0 ou d'un 1) et une fonction d'erreur est calculée.

Les étapes ci-dessus sont répétées un certain nombre de fois, à la fois en faisant varier les paramètres variables (poids, seuil) des neurones intermédiaires 4, 5, 6 et de la couche de sortie 7, et en faisant varier les
30 données issues de l'ensemble de données d'apprentissage, de sorte à minimiser la fonction d'erreur.

A l'issue du processus, une fonction configurée pour associer une probabilité de solubilité du polymère fluoré à une composition de véhicule est obtenue. Cette fonction est déterminée selon les valeurs des paramètres
35 variables (poids, seuil) optimisées par le processus précédent.

Sélection de substances ou de mélanges de substances

La fonction configurée pour associer une probabilité de solubilité d'un polymère fluoré à une composition de véhicule peut être utilisée dans un procédé mis en œuvre par ordinateur pour sélectionner le solvant du polymère fluoré et/ou le non-solvant du polymère fluoré et/ou les proportions de solvant et de non-solvant du polymère fluoré dans le véhicule comprenant le solvant du polymère fluoré et le non-solvant du polymère fluoré.

Ainsi, de manière générale, la fonction peut être utilisée pour obtenir une probabilité de solubilité du polymère fluoré pour une composition de véhicule à tester, qui ne figure pas dans l'ensemble de données d'apprentissage.

Cette fonction est alors appliquée aux paramètres de solubilité de la composition de véhicule à tester.

La probabilité de solubilité obtenue par application de la fonction représente une estimation de l'aptitude du polymère fluoré à être dissout dans la composition de véhicule. Cette estimation peut être obtenue soit sous forme binaire (réponse oui / non), soit sous forme d'une probabilité quelconque (par exemple une valeur quelconque de 0 à 1). Dans ce deuxième cas, la probabilité est comparée à une valeur seuil afin de définir si le polymère fluoré est estimé soluble ou insoluble dans la composition de véhicule.

Selon le résultat du test, la composition de véhicule à tester peut être retenue ou non.

Dans certains modes de réalisation, la fonction est appliquée successivement à une pluralité de compositions de véhicule à tester, de sorte à sélectionner une ou plusieurs de ces compositions.

Les compositions de véhicule à tester peuvent être des substances pures ou des mélanges de substances.

Lorsqu'il s'agit de substances pures, les paramètres de solubilité auxquels la fonction est appliquée peuvent être déterminés par des essais expérimentaux ou semi-empiriques, comme exemplifié ci-dessus, ou de préférence être issus d'une ou plusieurs tables de référence préexistantes, comme décrit ci-dessus.

Lorsqu'il s'agit de mélanges, les paramètres de solubilité auxquels la fonction est appliquée peuvent être déterminés par des essais expérimentaux ou semi-empiriques ou de préférence être calculés sous forme de combinaison linéaire à partir des paramètres de solubilité des substances pures en mélange. Dans une telle combinaison linéaire, les coefficients de pondération appliqués correspondent de préférence aux proportions volumiques de chacun des solvants.

La fonction et/ou le procédé de sélection décrits ci-dessus peuvent être utilisés pour sélectionner un solvant du polymère fluoré ; on retient alors un solvant si le polymère fluoré est estimé soluble dans celui-ci.

5 La fonction et/ou le procédé de sélection décrits ci-dessus peuvent aussi être utilisés pour sélectionner un non-solvant du polymère fluoré ; on retient alors un non-solvant si le polymère fluoré est estimé insoluble dans celui-ci.

10 La fonction et/ou le procédé de sélection décrits ci-dessus peuvent également être appliqués pour sélectionner les proportions de solvant du polymère fluoré et de non-solvant du polymère fluoré dans le véhicule utilisé pour la préparation de l'encre.

Dans ce cas, la composition de véhicule à tester, aux paramètres de solubilité de laquelle la fonction est appliquée, est un mélange comprenant le solvant du polymère fluoré et le non-solvant du polymère fluoré.

15 Dans des modes de réalisation préférés, la fonction est appliquée successivement à une pluralité de compositions de véhicule à tester consistant toutes en un mélange comprenant le solvant du polymère fluoré et le non-solvant du polymère fluoré, la proportion de solvant du polymère fluoré et/ou du non-solvant du polymère fluoré variant dans les différentes compositions à tester, de sorte à sélectionner une ou plusieurs de ces compositions.

20 On peut alors sélectionner une composition de véhicule (consistant en un mélange comprenant le solvant du polymère fluoré et le non-solvant du polymère fluoré) si le polymère fluoré est estimé soluble dans celle-ci.

25 Lorsque la fonction est appliquée successivement à une pluralité de mélanges comprenant une proportion croissante de non-solvant du polymère fluoré, le procédé peut permettre de déterminer une fourchette de proportions de non-solvant du polymère fluoré dans laquelle est estimée se situer la limite de solubilité.

30 Ainsi, le solvant du polymère fluoré et/ou le non-solvant du polymère fluoré et/ou les proportions de solvant et de non-solvant dans le véhicule comprenant le solvant du polymère fluoré et le non-solvant du polymère fluoré peuvent être choisis selon un procédé de sélection mis en œuvre par ordinateur et comprenant :

35 a) la fourniture d'une fonction configurée pour associer une probabilité de solubilité du polymère fluoré à des paramètres de solubilité d'une composition de véhicule, par exemple une fonction déterminée par apprentissage telle que décrite ci-dessus ;

- b) la fourniture de paramètres de solubilité associés à au moins une composition de véhicule (cette composition de véhicule étant un mélange dans le cas de la sélection des proportions de solvant et de non-solvant) ;
- 5 c) l'application de la fonction fournie à l'étape a) aux paramètres de solubilité fournis à l'étape b), de sorte à obtenir une probabilité de solubilité du polymère fluoré associée à chaque composition de véhicule respective ;
- d) selon le cas :
- 10 - la sélection d'une composition en tant que solvant du polymère fluoré, dans laquelle le polymère fluoré est estimé soluble, ou
- la sélection d'une composition en tant que non-solvant du polymère fluoré, dans laquelle le polymère fluoré est estimé insoluble, ou
- 15 - la sélection d'une composition de véhicule en tant que mélange comprenant le solvant du polymère fluoré et le non-solvant du polymère fluoré, dans laquelle la proportion massique de non-solvant est estimée être inférieure à la limite de solubilité, et de préférence est estimée se situer dans l'une des gammes
- 20 mentionnées ci-dessus, par rapport à la limite de solubilité, selon un test prédéterminé.

Un tel procédé permet une sélection efficace, fiable, facile et rapide car ne nécessitant pas nécessairement d'effectuer de multiples expériences de dissolution.

- 25 La composition de véhicule sélectionnée peut alors être utilisée pour fabriquer une encre en dispersant le polymère fluoré dans ladite composition de véhicule.

Système informatique

- 30 Lorsqu'il est question de procédé mis en œuvre par ordinateur, il est entendu que toutes les étapes ou quasiment toutes les étapes du procédé sont exécutées par un ordinateur ou un ensemble d'ordinateurs. Les étapes peuvent être effectuées de manière complètement automatique, ou partiellement automatique. Dans certains modes de réalisation, le
- 35 déclenchement de certaines étapes peut être effectué en réponse à une interaction avec un utilisateur. Le degré d'automatisation envisagé peut être prédéfini et/ou défini par l'utilisateur.

A titre d'exemple, la répartition de l'ensemble de données d'apprentissage entre un ensemble de données d'entraînement et un ensemble de données de test peut être décidé par l'utilisateur, ou bien être déterminé automatiquement.

5 L'apprentissage est effectué automatiquement, selon toute technique d'apprentissage connue de l'homme du métier. En particulier, la fonction d'erreur est de préférence automatisée selon toute variante connue de l'homme du métier.

En faisant référence à la **figure 7**, un exemple de système pouvant être
10 utilisé pour exécuter les procédés mis en œuvre par ordinateur décrits ci-dessus, via un programme d'ordinateur, est fourni. Dans cet exemple, le système est un ordinateur, par exemple une station de travail.

L'ordinateur comprend ainsi une unité de processeur 1010 connectée à un bus informatique 1000, et une mémoire vive 1070 (RAM) également
15 connectée au bus informatique 1000. L'ordinateur comprend en outre une unité de processeur graphique 1110 qui est associée à une mémoire vive vidéo 1100 connectée au bus informatique. Un contrôleur de dispositif de mémoire de masse 1020 gère les accès à un dispositif de mémoire de masse, tel qu'un disque dur 1030. Les dispositifs de mémoire de masse 1040 adaptés
20 pour représenter de manière tangible les instructions de programme d'ordinateur et les données comprennent toutes les formes de mémoires non-volatiles, dont par exemple les dispositifs de mémoire semiconducteurs de type EPROM, EEPROM et dispositifs à mémoire flash ; les disques magnétiques tels que les disques durs internes et les disques amovibles ; les
25 disques magnéto-optiques, et les disques CD-ROM. Ceux-ci peuvent également être complétés par ou incorporés dans des ASIC spécifiques (circuits intégrés propres à une application). Un adaptateur réseau 1050 gère l'accès à un réseau 1060. L'ordinateur peut également comprendre un dispositif haptique 1090 tel qu'un dispositif de contrôle de curseur, un clavier
30 ou autre. Un dispositif de contrôle de curseur est utilisé pour permettre à l'utilisateur de positionner de manière sélective un curseur à tout emplacement de l'affichage 1080. De plus, le dispositif de contrôle de curseur permet à l'utilisateur de sélectionner diverses commandes et signaux de contrôle en entrée. Le dispositif de contrôle de curseur comprend des dispositifs de
35 génération de signaux pour des signaux de contrôle en entrée au système. Typiquement il peut s'agir d'une souris, le bouton de la souris étant utilisé pour générer les signaux. Le système d'ordinateur peut également comprendre un écran tactile et/ou un pavé tactile.

Le programme d'ordinateur peut comprendre des instructions exécutables par un ordinateur, les instructions comprenant des moyens pour conduire le système ci-dessus à mettre en œuvre le procédé. Le programme peut être enregistrable sur tout support de données, dont la mémoire du système. Le programme peut par exemple être mis en œuvre dans des circuits électroniques numériques, ou dans le matériel informatique, un micrologiciel ou un logiciel, ou des combinaisons de ceux-ci. Le programme peut être mis en œuvre en tant qu'appareil, par exemple un produit représenté de manière tangible dans un dispositif de mémoire pouvant être lu par une machine pour être exécuté par un processeur programmable. Des étapes de procédé peuvent être effectuées par un processeur programmable exécutant un programme d'instructions pour réaliser des fonctions du procédé en traitant des données en entrée et en générant des sorties. Le processeur peut ainsi être programmable et être couplé pour recevoir des données et des instructions de, et pour transmettre des données et des instructions à, un dispositif de mémoire, au moins un dispositif d'entrée et au moins un dispositif de sortie. Le programme peut être mis en œuvre dans un langage de programmation de haut niveau procédural ou orienté objet, ou dans un langage machine ou assembleur. Le langage peut être compilé ou interprété. Le programme peut être un programme d'installation complète ou un programme de mise à jour. L'application du programme sur le système conduit à des instructions pour effectuer le procédé.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1

Modèle d'estimation de solubilité

Un ensemble de données d'apprentissage a été constitué à partir du tableau suivant :

[Table 1]

Véhicule	δ_d	δ_p	δ_h	Solubilité
Méthyléthylcétone (2)	14,1	9,3	9,5	Oui
Méthyléthylcétone (5)	16	9	5,1	Oui
Diméthylsulfoxyde (5)	18,4	16,4	10,2	Oui
Triéthylphosphosphate (5)	16,8	11,5	9,2	Oui
Acétate d'éthyle (2)	13,4	8,6	8,9	Oui
Acétate d'éthyle (5)	15,8	5,3	7,2	Oui

Cyclohexanone (2)	15,6	9,4	11	Oui
Cyclohexanone (5)	17,8	6,3	5,1	Oui
Cyclopentanone (2)	16,2	11,1	8,8	Oui
γ -butyrolactone (2)	18,6	12,2	14	Oui
γ -butyrolactone (5)	19	16,6	7,4	Oui
Acétone (2)	13	9,8	11	Oui
Acétone (5)	15,5	10,4	7	Oui
Tétrahydrofurane (2)	13,3	11	6,7	Oui
Tétrahydrofurane (5)	16,8	5,7	8	Oui
N-N Diméthyl formamide (5)	17,4	13,7	11,3	Oui
N-N Diméthyl acétamide (5)	16,8	11,5	10,2	Oui
Pyridine (2)	17,6	10,1	7,7	Oui
Pyridine (5)	19	8,8	5,9	Oui
Ethanol (2)	12,6	11,2	20	Non
Glycérol (2)	9,3	15,4	31,4	Non
Isopropanol (2)	14	9,8	16	Non
Isopropanol (5)	15,8	6,1	16,4	Non
Alcool benzylique (5)	18,4	6,3	13,7	Non
Benzaldéhyde (5)	19,4	7,4	5,3	Non

Dans ce tableau, les paramètres de solubilité de Hansen sont donnés en $\text{MPa}^{1/2}$. Les notations (2) ou (5) indiquent que ces paramètres de solubilité de Hansen proviennent soit du tableau 2 au chapitre 7 soit du tableau 5 au chapitre 8 du *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, par Allan F.M. Barton, 2^{ème} édition (1991).

Les informations relatives à la solubilité ont été obtenues expérimentalement avec un copolymère P(VDF-TrFE) comprenant 80 % d'unités VDF et 20 % d'unités TrFE (en proportions molaires).

Le logiciel JMP 13.0.0 de la société SAS a été utilisé pour fournir un réseau de neurones tel que schématisé sur la **figure 6**.

20 lignes du tableau ont été utilisées pour l'apprentissage du modèle et 6 pour la validation. Le taux de réussite obtenu est de 100%.

La méthode de validation « KFold » a été utilisée. Cette méthode, comme expliqué par le manuel du logiciel, divise les données en K sous-groupes. Successivement, chacun des K sous-groupes est utilisé pour valider l'ajustement (« fit ») ou modèle créé avec le restant des données non incluses dans le sous-groupe K, ce qui permet d'obtenir K modèles différents. Le modèle ayant la meilleure validation statistique (erreur la plus faible) est choisi comme modèle final.

A partir de cette modélisation le modèle de prédiction suivant a été obtenu.

Fonctions des trois neurones de la couche intermédiaire (cachée) :

- 5 – H1 = $\tanh (0,5 \times (0,288078 \times \delta_d + 0,029058 \times \delta_p + 0,092642 \times \delta_h - 4,79788))$;
- H2 = $\tanh (0,5 \times (0,131723 \times \delta_d - 0,16692 \times \delta_p - 0,03299 \times \delta_h - 0,05098))$;
- H3 = $\tanh (0,5 \times (0,399484 \times \delta_d - 0,11103 \times \delta_p - 0,05299 \times \delta_h - 4,13038))$.

10 Dans ce qui précède, les paramètres de solubilité de Hansen sont exprimés en $\text{MPa}^{1/2}$.

Fonction du neurone de sortie : $S = \exp (201,3275 \times H1 + 192,4403 \times H2 - 156,203 \times H3 - 82,4311)$.

15 La probabilité de non solubilité (ou de non dissolution) vaut $S/(1+S)$ et la probabilité de solubilité vaut $1 - \text{probabilité de non solubilité}$.

Le modèle ainsi obtenu peut être appliqué à toute nouvelle composition de véhicule non présente dans le tableau d'apprentissage précédent.

Sélection d'un véhicule pour l'encre

20 Le modèle décrit ci-dessus est utilisé pour évaluer les probabilités de dissolution (ou de solubilité) d'un copolymère P(VDF-TrFE) comprenant 80 % d'unités VDF et 20 % d'unités TrFE (en proportions molaires) (copolymère « FC-20 ») dans différents mélanges d'alcool benzylique et de gamma-butyrolactone. Comme indiqué ci-dessus, la gamma-butyrolactone est un
25 solvant du FC-20 et l'alcool benzylique est un non-solvant du copolymère FC-20.

Ces probabilités de dissolution sont données dans le tableau ci-dessous (les deux premières colonnes du tableau représentent la proportion
massique de la substance dans le mélange évalué).

30 [Table 2]

Alcool benzylique (% en poids)	Gamma-butyrolactone (% en poids)	Probabilité de dissolution	Probabilité de non-dissolution
4,65	95,35	1,0000	0,0000
9,34	90,66	1,0000	0,0000
14,06	85,94	1,0000	0,0000
18,81	81,19	1,0000	0,0000

23,60	76,40	1,0000	0,0000
28,43	71,57	1,0000	0,0000
38,19	61,81	1,0000	0,0000
48,10	51,90	1,0000	0,0000
58,17	41,83	0,9991	0,0009
68,38	31,62	0,0128	0,9872

La limite de solubilité (basculement d'un mélange non-précipitant à précipitant) se situe entre une proportion d'environ 58 % et une proportion d'environ 68 % en poids d'alcool benzylique. Ainsi, tout mélange comportant

5 un véhicule liquide solvanté composé de moins de 58 % en poids d'alcool benzylique et de plus de 42 % en poids de gamma-butyrolactone, par rapport à la somme totale des poids de l'alcool benzylique et de la gamma-butyrolactone, pourrait potentiellement être utilisé comme véhicule de l'encre pour la fabrication de films poreux.

10

Préparation d'un film polymère

Une encre à 8,34 % en poids (par rapport au poids total de l'encre) de copolymère FC-20 dans un mélange de 17,1 % en poids d'alcool benzylique et 82,9 % en poids de gamma-butyrolactone est préparée comme suit. Le

15 copolymère FC-20 est dissout dans le mélange gamma-butyrolactone/alcool benzylique en ajoutant progressivement, sous agitation, de la poudre de copolymère dans le mélange, dans un récipient agité. Pour accélérer la dissolution, le mélange peut être chauffé pendant la dissolution à une température inférieure à 70°C.

20

L'encre ainsi obtenue est déposée à température ambiante sur une plaque de verre à l'aide d'une barre applicatrice (« *bar-coater* ») de type Dr. Blade (râcle n'entrant pas en contact avec le verre). Le dépôt est laissé sécher (c'est-à-dire laissé à évaporation) à température ambiante pendant une nuit sous hotte ventilée. Un film blanc cassant et d'aspect homogène est ainsi

25 obtenu. L'épaisseur typique du film est de 80 µm.

Les clichés du film obtenus à l'aide d'un microscope électronique à balayage sont présentés en **figures 1, 2 et 3**.

Exemple 2

Une encre à 8,3 % en poids (par rapport au poids total de l'encre) de copolymère FC-20 dans un mélange de 17,1 % en poids d'alcool benzylique et 82,9 % en poids de gamma-butyrolactone est préparée.

5 Cinq dépôts sont ensuite effectués avec cette encre sur une plaque de verre à l'aide d'une barre applicatrice (« *bar-coater* ») de type Dr. Blade puis les cinq dépôts sont laissés sécher pendant une nuit sous hotte ventilée, chacun à une température différente : la température ambiante ; 30°C ; 40°C ; 50°C ; ou 60°C. Des films d'une épaisseur de 10 à 50 µm sont obtenus.

10 Les films ainsi préparés sont observés au microscope électronique à balayage (**figures 4A, 4B, 4C, 4D et 4E**) et au microscope optique (**figures 5A, 5B, 5C, 5D et 5E**).

On constate que l'application d'une température de séchage de 50°C, 40°C, 30°C ou égale à la température ambiante permet l'obtention d'un film blanc poreux tandis que l'application d'une température de séchage de 60°C
15 conduit à un film translucide non-poreux.

Exemple 3

20 Les films de l'exemple 2, séchés à des températures différentes, ont été analysés par porosimétrie. Un appareil ASAP 2020 Micromeritics a été utilisé à ces fins. On introduit entre 140 et 270 mg de film dans une cellule de mesure et on procède au dégazage à température ambiante pendant 16 heures sous un vide de moins de 2 micromètre de mercure (Hg). Ensuite, on mesure les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à la température de 77 K (c. -196
25 °C). La surface spécifique BET (Brunauer Emmett Teller) est calculé par l'appareil à des valeurs du ratio P/P0 comprises entre 0,06 et 0,2. Le volume poreux dans la région meso et macro poreuse est estimé par la méthode BJH (Barret Joyner Halenda).

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

T recuit (°C)	Epaisseur (microns)	Volume poreux total cm³/g	BJH Volume poreux entre 1,7 et 50 nm (cm³/g)	Surface BET (m²/g)
20	30-50	0,028	0,0082	4,1
30	25-40	0,025	0,0063	3,2
40	25	0,023	0,0051	3,2
50	25	0,0096	0,0028	2,2

30

Il apparaît de ces résultats que plus la température de séchage est basse, plus la surface spécifique et le volume poreux sont élevés. L'échantillon séché à 60°C, n'a pas pu être analysé du fait de son aspect hétérogène.

35

REVENDEICATIONS

- 5 **1.** Procédé de préparation d'un film poreux d'un polymère fluoré, comprenant les étapes suivantes :
- la fourniture d'une encre comprenant le polymère fluoré et un véhicule comprenant un solvant du polymère fluoré et un non-solvant du polymère fluoré, ledit solvant du polymère fluoré et ledit non-solvant du polymère fluoré étant miscibles entre eux ;
- 10 – le dépôt de l'encre sur un substrat ;
- l'évaporation du véhicule comprenant le solvant et le non-solvant ;
- dans lequel :
- le non-solvant est choisi dans le groupe constitué de l'alcool benzylique, du benzaldéhyde, ou d'un mélange de ceux-ci ; et,
- 15 le solvant a une pression de vapeur saturante à 20°C supérieure à celle du non-solvant, de préférence supérieure d'au moins 20 Pa.
- 20 **2.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel le polymère fluoré est un polymère comprenant des unités issues du fluorure de vinylidène ainsi que des unités issues d'au moins un autre monomère de formule $CX_1X_2=CX_3X_4$, dans laquelle chaque groupement X_1 , X_2 , X_3 et X_4 est choisi de manière indépendante
- 25 parmi H, Cl, F, Br, I et les groupes alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone, qui sont optionnellement partiellement ou totalement halogénés ; et de préférence le polymère fluoré comprend des unités issues du fluorure de vinylidène et d'au moins un monomère choisi parmi le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, le 1,1-chlorofluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le 3,3,3-trifluoropropène, le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène ; et de préférence encore le
- 30 polymère fluoré est choisi parmi le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène), le poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène), le poly(fluorure de vinylidène-ter-
- 35

trifluoroéthylène-*ter*-chlorotrifluoroéthylène) et le poly(fluorure de vinylidène-*ter*-trifluoroéthylène-*ter*-1,1-chlorofluoroéthylène).

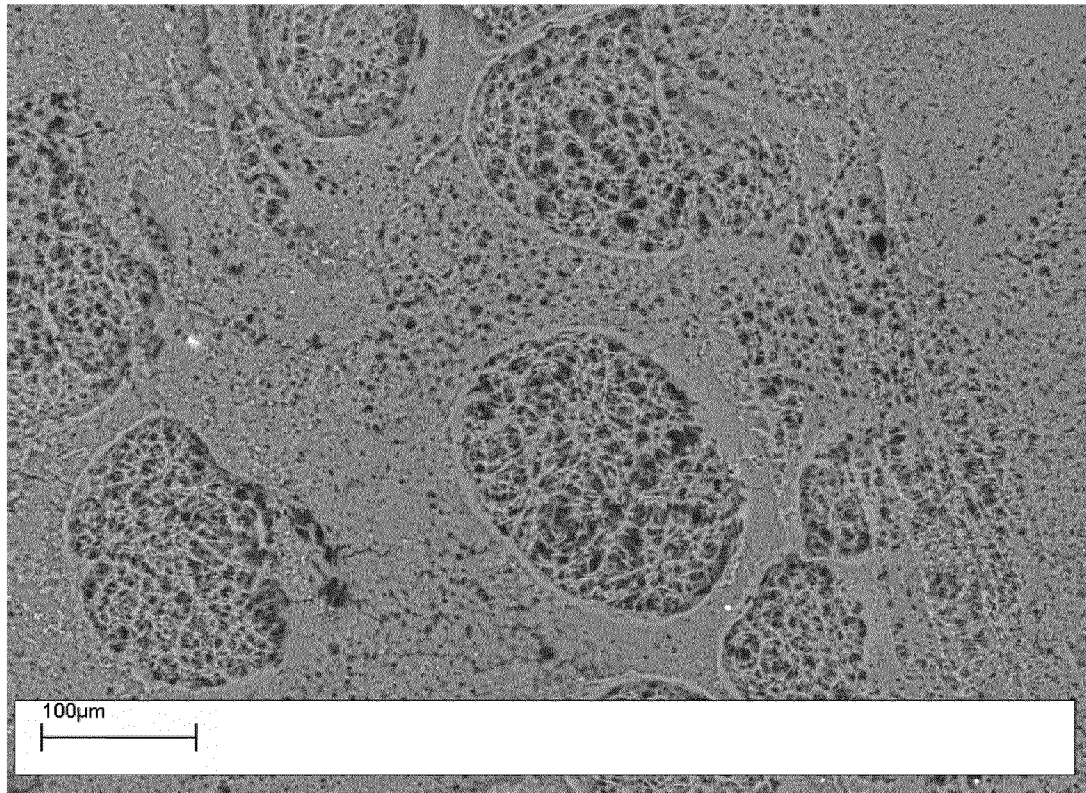
- 5 **3.** Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel le solvant est choisi dans le groupe constitué des cétones, des esters, notamment des esters cycliques, du diméthylsulfoxyde, des esters phosphoriques tels que le triéthyl phosphate, des carbonates, des éthers tels que le tétrahydrofurane, et un
- 10 mélange de ceux-ci, de préférence le solvant étant choisi dans le groupe constitué de l'acétate d'éthyle, de la méthyl éthyl cétone, de la gamma-butyrolactone, du triéthyl phosphate, de la cyclopentanone, du monométhyl éther acétate de propylène glycol et d'un mélange de ceux-ci.
- 15
- 4.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le solvant est la gamma-butyrolactone et le non-solvant est l'alcool benzylique, ou le solvant est l'acétate d'éthyle et le non-solvant est l'alcool benzylique, ou le solvant est la méthyl éthyl cétone et le non-solvant est l'alcool benzylique.
- 20
- 5.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le véhicule comprend une proportion massique de non-solvant du polymère fluoré, en pourcentage, compris dans la gamme allant
- 25 de (la limite de solubilité – 60 %) à la limite de solubilité, plus préférentiellement dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 60 %) à (la limite de solubilité – 10 %), encore plus préférentiellement dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 50 %) à (la limite de solubilité – 20 %); et/ou le véhicule comprend une proportion massique de solvant du polymère fluoré, en pourcentage, compris dans la gamme allant de (100 - la limite de solubilité) à (100 – (la limite de solubilité – 60 %)), plus préférentiellement dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 10 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 60 %)), encore plus préférentiellement dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 20 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 50 %)) ; par rapport au poids total du mélange de solvant et non-
- 30
- 35

solvant du polymère fluoré ; la limite de solubilité étant exprimée en pourcentage massique.

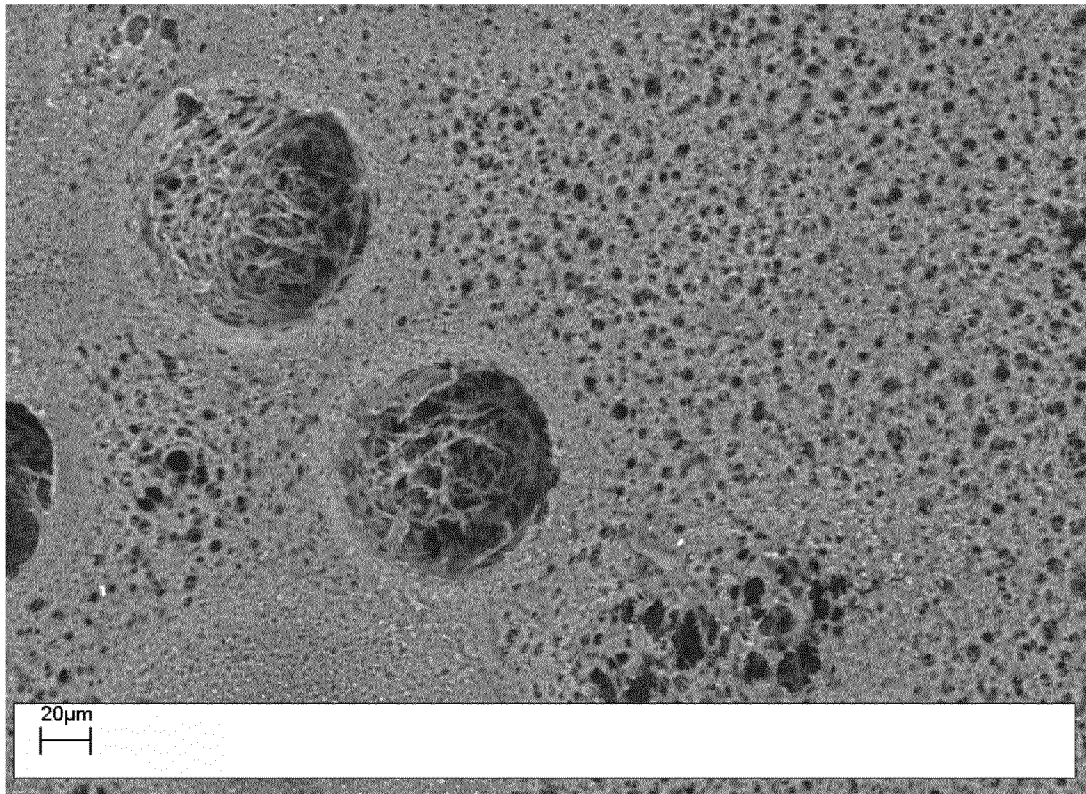
- 5 **6.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'évaporation du véhicule comprenant le solvant et le non-solvant est effectuée à une température inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 50°C.
- 10 **7.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le solvant a un point d'ébullition inférieur à celui du non-solvant, de préférence inférieur d'au moins 10°C.
- 15 **8.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le dépôt est effectué par revêtement par centrifugation, par pulvérisation ou atomisation, par enduction notamment avec une barre ou un tire-film, par enduction avec une tête à fente, par immersion, par impression à rouleaux, par impression en sérigraphie, par impression en flexographie, par impression en lithographie ou par impression par jet d'encre.
- 20 **9.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'encre ne comprend pas de polymère sacrificiel.
- 25 **10.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel la température appliquée lors de l'évaporation du véhicule comprenant le solvant et le non-solvant est essentiellement constante ou varie de moins de 20°C, de préférence de moins de 10°C.
- 30 **11.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, pour la fabrication d'une membrane de filtration ou séparation, ou d'une membrane de batterie.
- 35 **12.** Film poreux susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, ledit film ayant un volume poreux estimé par la méthode Barret Joyner Halenda allant de 0,020 cm³/g à 0,05 cm³/g, préférentiellement allant de 0,025 cm³/g à 0,05 cm³/g.

- 13.** Film poreux susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, ledit film ayant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 2, de préférence supérieure ou égale à 3.

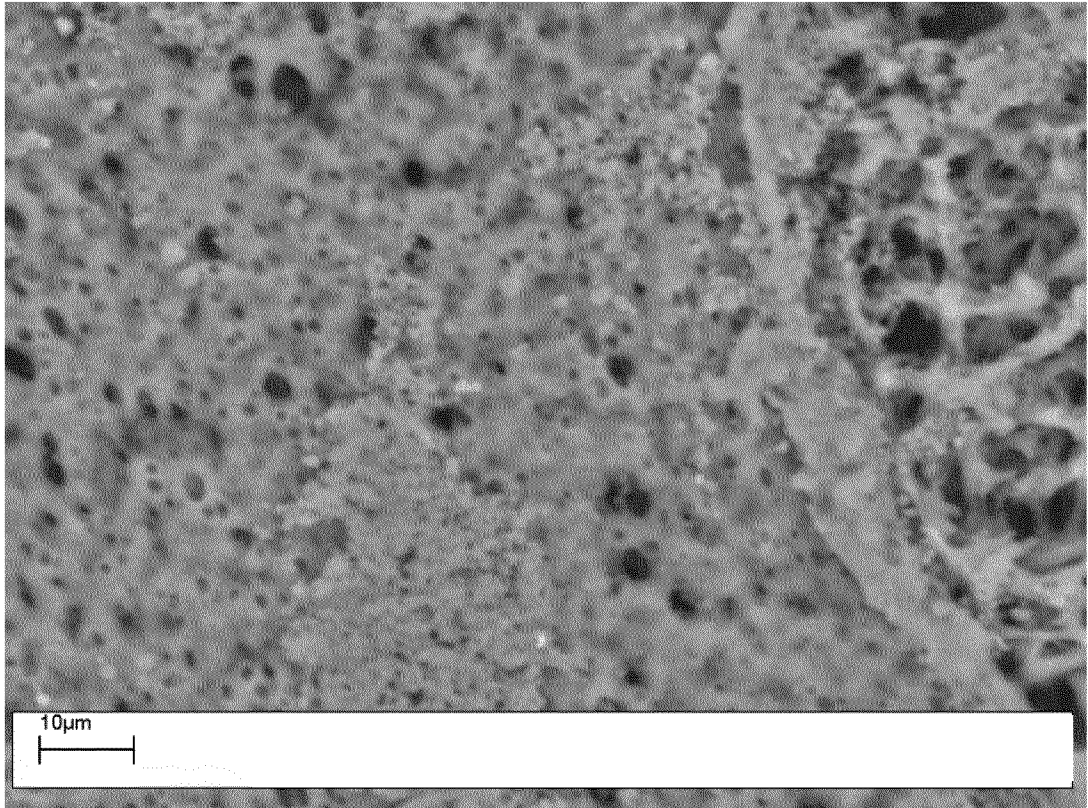
[Fig. 1]



[Fig. 2]



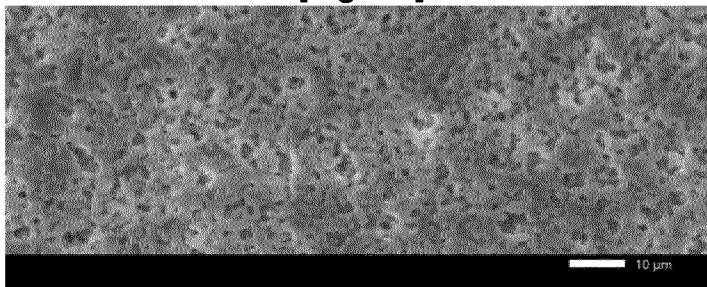
[Fig. 3]



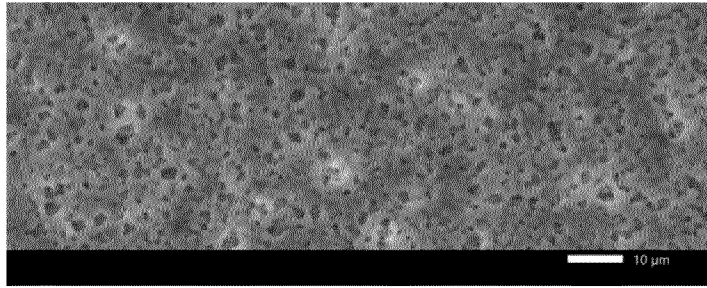
[Fig. 4A]



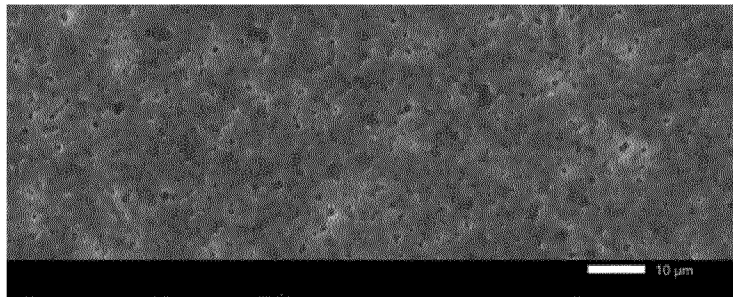
[Fig. 4B]



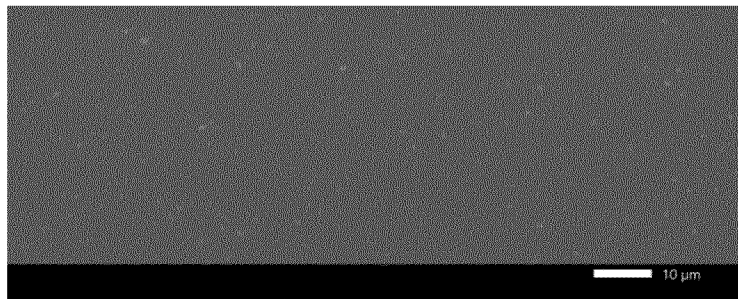
[Fig. 4C]



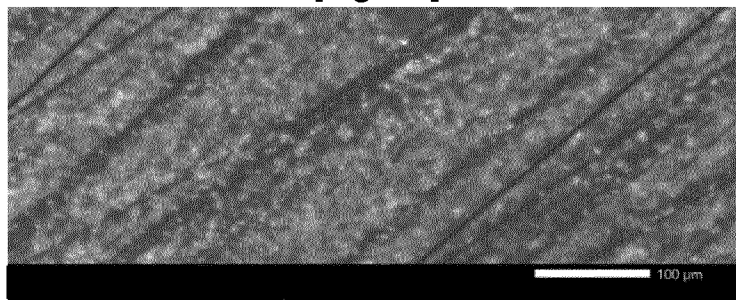
[Fig. 4D]



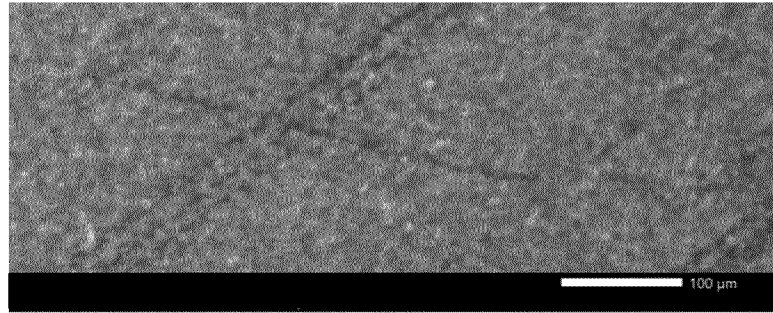
[Fig. 4E]



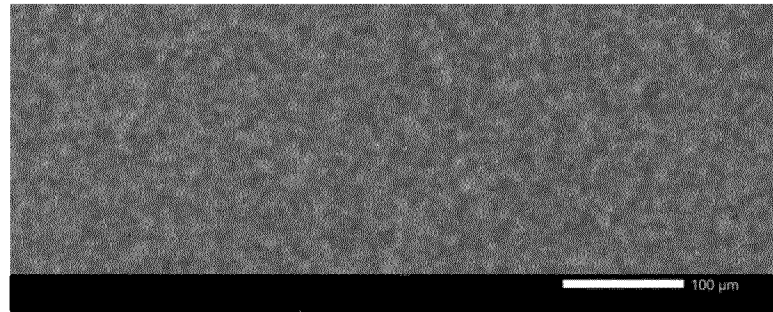
[Fig. 5A]



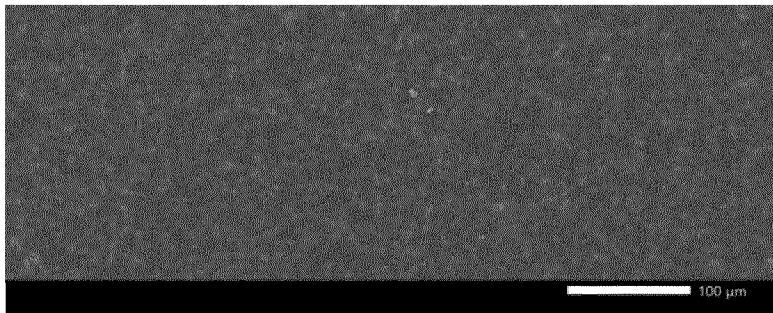
[Fig. 5B]



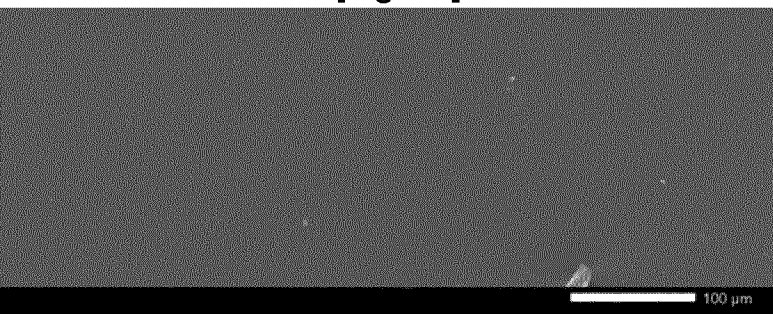
[Fig. 5C]



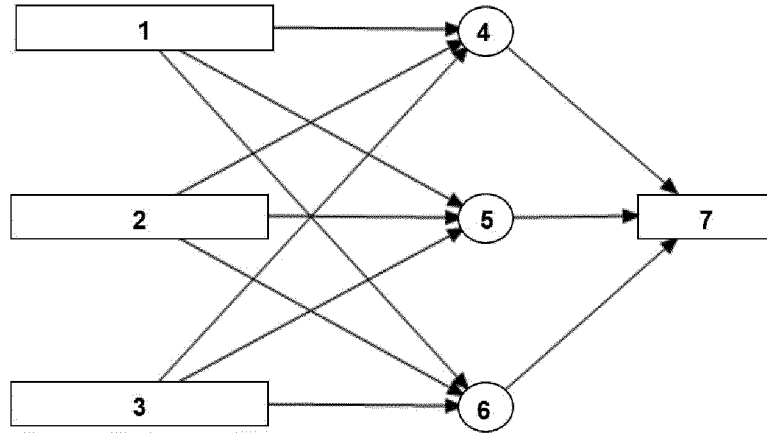
[Fig. 5D]



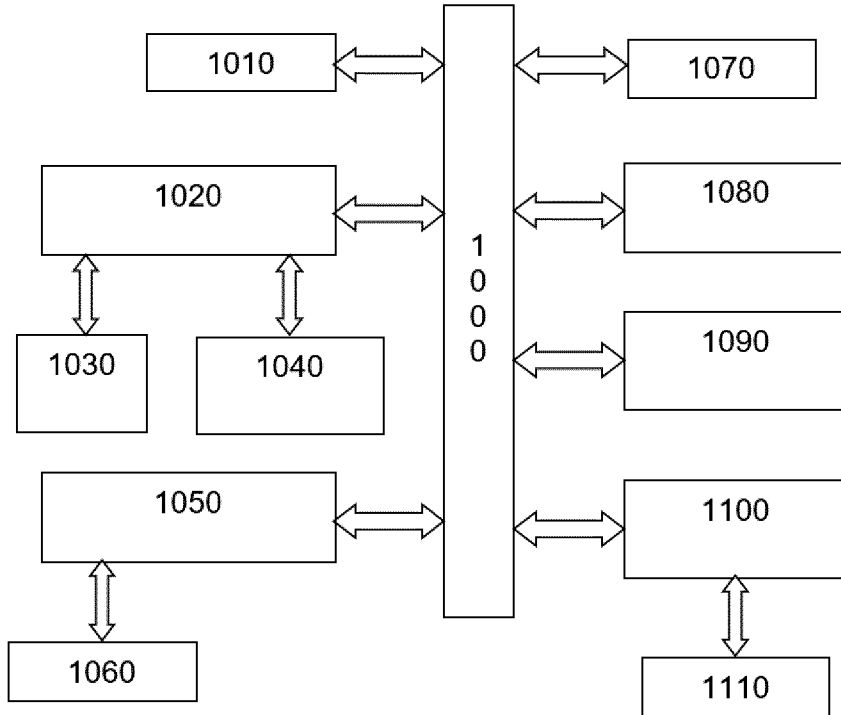
[Fig. 5E]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/082966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09D 127/16</i> (2006.01)i; <i>B01D 71/34</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/22</i> (2006.01)i; <i>H01M 2/16</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/04</i> (2006.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D; C08J; H01M; B01D; C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106252565 A (FOSHAN JINHUI HI-TECH OPTOELECTRONIC MAT CO LTD ET AL.) 21 December 2016 (2016-12-21) examples 1-3	1-11
X	ANDREAS HOFMANN ET AL. "Micron-Sized Pored Membranes Based on Polyvinylidene Difluoride Hexafluoropropylene Prepared by Phase Inversion Techniques" <i>POLYMERS</i> , Vol. 9, No. 12, 06 October 2017 (2017-10-06), page 489 DOI: 10.3390/polym9100489 XP055607142	12,13
Y	page 489, last paragraph table 2	1-11
Y	WO 2017051107 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 March 2017 (2017-03-30) example 3	4
A	GB 2285010 A (PALL CORP [US]) 28 June 1995 (1995-06-28) page 14, line 17 - page 18, line 15	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 February 2020		Date of mailing of the international search report 17 February 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Rodríguez, Luis Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/082966

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	106252565	A	21 December 2016	NONE	
WO	2017051107	A1	30 March 2017	CN 108026323 A	11 May 2018
				EP 3353237 A1	01 August 2018
				FR 3041352 A1	24 March 2017
				JP 2018534384 A	22 November 2018
				KR 20180051589 A	16 May 2018
				US 2018251627 A1	06 September 2018
				WO 2017051107 A1	30 March 2017
GB	2285010	A	28 June 1995	CA 2138681 A1	23 June 1995
				CH 688612 A5	15 December 1997
				DE 4445973 A1	29 June 1995
				DK 144294 A	23 June 1995
				ES 2109146 A1	01 January 1998
				FR 2713951 A1	23 June 1995
				GB 2285010 A	28 June 1995
				IT TO940998 A1	22 June 1995
				JP 3178772 B2	25 June 2001
				JP 3443735 B2	08 September 2003
				JP H07265674 A	17 October 1995
				JP 2001187325 A	10 July 2001
				NL 9402134 A	17 July 1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/082966

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09D127/16 B01D71/34 C08J5/22 H01M2/16 ADD. C08K5/04				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D C08J H01M B01D C08K				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
Y	CN 106 252 565 A (FOSHAN JINHUI HI-TECH OPTOELECTRONIC MAT CO LTD ET AL.) 21 décembre 2016 (2016-12-21) exemples 1-3	1-11		
X	----- ANDREAS HOFMANN ET AL: "Micron-Sized Pored Membranes Based on Polyvinylidene Difluoride Hexafluoropropylene Prepared by Phase Inversion Techniques", POLYMERS, vol. 9, no. 12, 6 octobre 2017 (2017-10-06), page 489, XP055607142, DOI: 10.3390/polym9100489	12,13		
Y	page 489, dernier alinéa tableau 2 ----- -/--	1-11		
<table border="0"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 février 2020	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/02/2020			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Rodríguez, Luis			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2017/051107 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 mars 2017 (2017-03-30) exemple 3	4
A	----- GB 2 285 010 A (PALL CORP [US]) 28 juin 1995 (1995-06-28) page 14, ligne 17 - page 18, ligne 15 -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/082966

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 106252565	A	21-12-2016	AUCUN	

WO 2017051107	A1	30-03-2017	CN 108026323 A	11-05-2018
			EP 3353237 A1	01-08-2018
			FR 3041352 A1	24-03-2017
			JP 2018534384 A	22-11-2018
			KR 20180051589 A	16-05-2018
			US 2018251627 A1	06-09-2018
			WO 2017051107 A1	30-03-2017

GB 2285010	A	28-06-1995	CA 2138681 A1	23-06-1995
			CH 688612 A5	15-12-1997
			DE 4445973 A1	29-06-1995
			DK 144294 A	23-06-1995
			ES 2109146 A1	01-01-1998
			FR 2713951 A1	23-06-1995
			GB 2285010 A	28-06-1995
			IT T0940998 A1	22-06-1995
			JP 3178772 B2	25-06-2001
			JP 3443735 B2	08-09-2003
			JP H07265674 A	17-10-1995
			JP 2001187325 A	10-07-2001
			NL 9402134 A	17-07-1995
