

WO 2012/069760 A1

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2012/069760 A1

(43) Date de la publication internationale

31 mai 2012 (31.05.2012)

(51) Classification internationale des brevets :

B01D 69/02 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 71/34 (2006.01)

titute, Rm. 102, Bldg.26, 321, Sec. 2, Kuang Fu Rd., 30011 Hsinchu (TW). **WANG, Da-Ming**; Department of Chemical Engineering, Taiwan National University, No.1, Sec. 4, Roosevelt Rd., Da'an Dist., 106 Taipei City (TW).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2011/052730

(74)

Représentant commun : **ARKEMA FRANCE**; Madame Dalila ALBANI, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(22) Date de dépôt international :

22 novembre 2011 (22.11.2011)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1059604 22 novembre 2010 (22.11.2010) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **UNIVERSITE DE MONTPELLIER 2 SCIENCES ET TECHNIQUES** [FR/FR]; 2, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). **LAI, Juin-Yih**; R&D Center for Membrane Technology, No.493, Xinzhi N. Rd., Zhongli City, 320 Taoyuan County (TW).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DERATANI, André** [FR/FR]; 7 rue du Maréchal Brune, F-34170 Castelnau Le Lez (FR). **QUEMENER, Damien** [FR/FR]; Résidence Utrillo, 80 rue Circé, F-34090 Montpellier (FR). **BOUYER, Denis** [FR/FR]; 98 rue des Etats du Languedoc, F-34160 Castres (FR). **POCHAT-BOHATIER, Céline** [FR/FR]; 185 rue Jean Moulin, F-34830 Clapier (FR). **LI, Chia-Ling**; Industrial Technology Research Ins-

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : PVDF MEMBRANES HAVING A SUPERHYDROPHOBIC SURFACE

(54) Titre : MEMBRANES DE PVDF A SURFACE SUPERHYDROPHOBÉE

(57) Abstract : The present invention relates to the field of hydrophobic solid surfaces, and more particularly to polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes having a superhydrophobic surface. The invention also relates to the process for preparing these membranes and also to the industrial applications thereof. The PVDF membranes according to the invention comprise a superhydrophobic surface comprising a structure that is porous on the nanometre scale and interconnected crystalline nodules of micrometre size.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte au domaine des surfaces solides hydrophobes, et plus particulièrement aux membranes de polyfluorure de vinylidène (PVDF) à surface superhydrophobe. L'invention concerne également le procédé de préparation de ces membranes ainsi que leurs applications industrielles. Les membranes de PVDF selon l'invention comprennent une surface superhydrophobe comprenant une structure poreuse à l'échelle nanométrique et des nodules cristallins de taille micrométrique interconnectés.

MEMBRANES DE PVDF A SURFACE SUPERHYDROPHOBE

La présente invention se rapporte d'une manière générale au domaine des surfaces solides hydrophobes, et plus particulièrement aux membranes de polyfluorure de vinylidène (PVDF) à surface superhydrophobe. L'invention concerne également le 5 procédé de préparation de ces membranes ainsi que leurs applications industrielles.

On entend par « superhydrophobe », la caractéristique d'une surface sur laquelle une goutte d'eau forme avec ladite surface un angle de contact supérieur ou égal à 150°. La superhydrophobie est une propriété physique connue qui répond à la loi de Cassie. Par définition, l'angle de contact est un angle dièdre formé par deux interfaces contiguës à 10 leur intersection apparente. Dans ce cas, la surface est qualifiée de « non mouillante » vis-à-vis de l'eau. Cette propriété est communément dénommée « effet Lotus ». Les surfaces superhydrophobes possèdent une rugosité importante. En effet, c'est la rugosité nanométrique d'une surface qui confère la propriété de superhydrophobie, comme montré dans la publication de Lafuma A. et Quéré D. (2003) : « Superhydrophobic States », 15 *Nature Materials*, 2 (457-460).

Les membranes polymère sont généralement produites par un procédé d'inversion de phase. L'entrée d'un non-solvant dans une solution de polymère provoque une séparation entre une phase riche en polymère, constituant la matrice continue du matériau et une phase discontinue pauvre en polymère à l'origine des pores.

Il est connu de fabriquer des surfaces hautement hydrophobes en utilisant diverses méthodes telles que les techniques sol-gel, les traitements plasma, les procédés de coulée, les procédés d'inversion de phases induite par la vapeur ou par précipitation à partir de 20 solutions.

Dans le procédé d'inversion de phases induite par la vapeur (VIPS), une étape 25 d'évaporation en atmosphère humide précède l'immersion dans le bain de coagulation. Dans cette méthode, l'air humide joue un rôle crucial dans la formation d'une structure hiérarchique hautement hydrophobe. Ce type de structure permet de piéger l'air et empêche un contact étroit de l'eau avec la surface.

De telles structures ont été obtenues par N. Zhao *et al.*, *Macromol. Rapid 30 Commun.*, 2005, 26, 1075-1080, en utilisant le procédé VIPS précité. Ces auteurs démontrent qu'il est possible de former des films de polycarbonate, un polymère semi-

cristallin, à surface superhydrophobe par séchage en atmosphère humide. La morphologie obtenue montre la formation de nodules avec une structure en forme de fleur (« flower like ») à la surface.

Cette technologie ne permet cependant pas de fabriquer des membranes de PVDF 5 superhydrophobes mécaniquement stables.

Des membranes de PVDF hautement hydrophobes ont déjà été décrites.

T. H. Young *et al*, Polymer : 40 (1999) 5315-5333 ont obtenu les deux morphologies suivantes à partir de solutions de PVDF :

- par précipitation à partir d'une solution PVDF/DMF dans l'eau, l'entrée rapide du non solvant fait que le mélange se retrouve très rapidement dans le domaine de démixtion liquide-liquide ; dans ce cas la morphologie est celle d'une membrane asymétrique classique faite d'une peau de surface dense soutenue sur une structure spongieuse avec plus ou moins de macrovides ;
- par précipitation à partir d'une solution PVDF/DMF dans l'octanol, l'entrée lente du non solvant fait que le mélange reste un temps suffisamment long dans la zone de démixtion solide-liquide (domaine de cristallisation), ce qui donne une morphologie en nodules denses non interconnectés.

Mao Peng *et al* J. Appl. Polym. Sci.: 98 (2005) 1358-1363 ont préparé des membranes de PVDF à partir d'une solution à 20% en poids de PVDF dans le DMAc en utilisant trois 20 procédés :

- un premier procédé par précipitation dans un bain de coagulation constitué d'eau (séparation de phase conventionnelle déjà décrite par dans le travail de T. H. Young avec le DMF comme solvant), ce qui donne des membranes asymétriques avec une couche de surface filtrante lisse possédant un angle de contact à l'eau de $85,2 \pm 3,2^\circ$;
- un deuxième procédé par ajout de DMAc dans le bain de coagulation, ce qui donne des membranes symétriques dont la surface possède un angle de contact à l'eau d'environ $140 \pm 5^\circ$ lorsque la proportion de DMAc est comprise entre 65 et 75% (voir les données du Tableau 1 de ce document). Les membranes obtenues par ce procédé sont fortement gonflées, peu stables mécaniquement et leur surface n'est pas homogène (comme indiqué à la page 1362, colonne de droite, 1^{er} paragraphe). Par ailleurs, ce procédé présente l'inconvénient de consommer beaucoup de solvant ;
- un troisième procédé par précipitation par VIPS à l'air humide, ce qui donne des membranes symétriques constituées de nodules cristallins de 4 microns résultant de

l'agglomération de sphères denses de quelques centaines de nm en taille et dont la surface possède un angle de contact à l'eau généralement compris entre 144 à 149° avec un exemple à $150,6 \pm 0,4^\circ$.

C. Y. Kuo *et al*, Desalination 233 (2008) 40-47, ont étudié la précipitation d'une solution de PVDF/NMP dans des alcools légers tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et le n-butanol. Il a été démontré que la précipitation à l'aide d'un seul bain d'alcool conduit à des membranes hautement hydrophobes ayant un angle de contact à l'eau allant de 144° (pour le méthanol) jusqu'à 148° pour le n-propanol. La morphologie obtenue est bi-continue. L'utilisation de la précipitation à l'aide d'un double bain, d'abord en alcool (2s) puis dans l'eau donne des membranes à morphologie bi-continue mais avec un angle de contact plus faible (136° pour le n-propanol).

Q. Li *et al*, Polym. Adv. Technol. DOI : 10.1002/pat.1549 (2009) décrivent quant à eux trois autres voies pour préparer des membranes PVDF hautement hydrophobes (angle de contact à l'eau de maximum 136,6°) :

- 15 - à partir d'une solution de PVDF dans un mélange TEP/DMAc, une étape d'évaporation de 60 min est appliquée dans une humidité relative de 60 % suivie d'une précipitation dans l'eau. Une morphologie de type feuille de laitue frisée est obtenue, présentant une interconnexion faible ;
- 20 - par précipitation dans l'éthanol, on obtient la même morphologie dans la masse de la membrane mais une couche rugueuse et dense en surface ;
- la précipitation dans un double bain (le premier composé d'une proportion plus ou moins importante de solvant, suivi d'un second bain d'eau) permet d'augmenter la porosité de surface sans perdre la tenue mécanique. Cependant la morphologie reste celle de la « laitue frisée » avec un angle de contact à l'eau de maximum 136,6°.

25 L'objectif de la présente invention est de préparer des membranes de PVDF superhydrophobes. Ces membranes sont poreuses et possèdent une morphologie hiérarchisée de surface. La porosité de la membrane, associée à un double niveau d'organisation, à l'échelle micrométrique et à l'échelle nanométrique, est capable de piéger de l'air et permet d'engendrer des propriétés de surface superhydrophobes également connues sous le nom 30 d'effet lotus. Il s'agit d'une approche inspirée par des structures rencontrées dans la nature (biomimétisme) sur les feuilles de lotus et les pattes des araignées d'eau (*Hydrometra Stagnorum*). En utilisant le procédé VIPS décrit plus haut, il n'a pas été possible de préparer

des membranes de PVDF mécaniquement stables et aptes aux applications industrielles. En effet, dans ce cas, les nodules cristallins ne sont pas interconnectés. Il est donc souhaitable de préparer des membranes de PVDF ayant une structure hiérarchique de nodules cristallins dont la surface présente une structure poreuse à l'échelle nanométrique (100 à 600 nm) et 5 dont les nodules sont interconnectés (structure appelée également « morphologie nanostructurée »).

A cet effet, et selon un premier aspect, l'invention a pour objet une membrane de PVDF comprenant une surface superhydrophobe comprenant une structure poreuse à l'échelle nanométrique et des nodules cristallins de taille micrométrique interconnectés. De 10 manière caractéristique, ladite surface superhydrophobe présente un angle de contact à l'eau supérieur ou égal à 150°. L'angle de contact est mesuré par dépôt d'une goutte d'eau de 8 µL dans des conditions ambiantes de température (21 ± 3 °C) et de pression. La valeur indiquée est une moyenne d'au moins 4 mesures indépendantes.

Selon un deuxième aspect, l'invention se rapporte à un procédé de préparation de la 15 membrane de PVDF superhydrophobe selon l'invention, comprenant une opération de précipitation à partir d'un système de double bain alcool-eau.

L'invention et les avantages qu'elle procure seront mieux compris à la lumière de la description détaillée qui va suivre et des figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 illustre les membranes préparées à l'exemple 1 ;
- la figure 2 illustre les membranes préparées à l'exemple 2 ;
- la figure 3 illustre les membranes préparées à l'exemple 3 ;
- la figure 4 illustre les membranes préparées à l'exemple 4 ;
- la figure 5 illustre les membranes préparées à l'exemple 5 ;
- la figure 6 est l'image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une 25 membrane superhydrophobe selon l'invention obtenue par précipitation du PVDF dans un double bain iso-propanol-eau ;
- la figure 7 illustre la structure de plusieurs membranes observées au MEB, préparées par le procédé VIPS et par précipitation du PVDF dans un double bain : méthanol-eau; éthanol-eau ; n-propanol-eau ; iso-propanol-eau ; 1-butanol-eau ; 1-octanol-eau et 30 1-décanol-eau, respectivement.

Les membranes hydrophobes de PVDF sont employées à large échelle grâce à leurs multiples qualités : hydrophobicité, résistance thermique, résistance chimique, résistance aux radiations UV, etc. Le PVDF est un polymère semi-cristallin contenant une phase cristalline et une phase amorphe. La phase cristalline confère une bonne stabilité thermique,

alors que la phase amorphe confère de la flexibilité aux membranes fabriquées en ce polymère. Il est souhaitable de disposer de membranes de PVDF dont certaines propriétés ont été améliorées davantage. Une voie développée au cours des dernières années vise à augmenter les propriétés d'hydrophobicité des membranes de PVDF, tout en gardant de 5 bonnes propriétés mécaniques, ce qui les rendraient encore plus aptes à certaines applications industrielles, telles que la distillation membranaire, la filtration, les batteries Li-ion, etc.

Les techniques employées précédemment pour préparer des membranes de PVDF à hydrophobicité élevée sont basées sur la séparation de phases induite par exemple par 10 electrospinning, par la vapeur ou par coagulation. Cette dernière méthode consiste à séparer les phases par ajout d'un non-solvant à une solution de PVDF. Les procédés connus décrits plus haut permettent de fabriquer des membranes de PVDF hautement hydrophobes, qui n'atteignent pas toutefois la qualification de superhydrophobicité, définie comme étant une surface superhydrophobe présentant un angle de contact à l'eau supérieur ou égal à 150°C.

15 La présente invention se propose donc de fournir des membranes de PVDF superhydrophobes, ainsi qu'un procédé de fabrication de ces membranes.

Les membranes de PVDF selon l'invention comprennent une surface superhydrophobe comprenant une structure hiérarchisée à deux niveaux d'organisation, à savoir une porosité inter-nodule à l'échelle micrométrique et une porosité intra-nodulaire à 20 l'échelle nanométrique, et des nodules cristallins interconnectés. Ladite surface superhydrophobe présente un angle de contact à l'eau supérieur ou égal à 150°C. Les images de microscopie électronique à balayage montrent que lesdits nodules ont une taille comprise entre 5 et 12 microns, de préférence entre 6 et 8 microns. Ces nodules présentent une porosité inter-nodulaire inférieure à 5 microns, alors que les pores intra-nodulaires ont une taille submicronique (de quelques centaines de nanomètres), ce qui donne une morphologie ressemblant à une éponge. Les images montrent également que les nodules sont reliés entre eux, ce qui donne de la tenue mécanique à l'ensemble. Par ailleurs, les membranes de PVDF selon l'invention présentent un volume poreux supérieur à 70%, de préférence supérieur à 25 75% et avantageusement égal ou supérieur à 80%.

30 La structure des membranes de PVDF selon l'invention est du type interconnectée. Ce type de structure est obtenu lorsque la séparation de phase a lieu par décomposition spinodale, à la différence de la séparation de phase par nucléation et croissance qui conduit à une phase dispersée sous forme de nodules sphériques. La notion de « phase » peut être définie comme étant une portion de matière « uniforme » qui a des propriétés stables et

reproductibles. Autrement dit, les propriétés d'une phase sont exclusivement fonction des variables thermodynamiques et sont indépendantes du temps.

La membrane de PVDF superhydrophobe selon l'invention se caractérise par la présence d'une structure hiérarchique :

- 5 - micrométrique (les nodules cristallins), et
 - nanométrique (la morphologie poreuse des nodules en forme d'éponge),

qui est à l'origine de la propriété superhydrophobe. Ce type de structure permet de piéger l'air et empêche un contact étroit de l'eau avec la surface ce qui entraîne des angles de contact très élevés.

10 Avantageusement, la membrane présente une résistance à une pression allant jusqu'à au moins 5 Bar, témoignant de sa bonne tenue mécanique. La membrane renforcée (notamment de textile) est soumise à de l'eau sous pression et on vérifie qu'elle reste intègre.

15 Selon un deuxième aspect, l'invention se rapporte à un procédé de préparation de la membrane de PVDF superhydrophobe selon l'invention, comprenant une opération de précipitation à partir d'un système de double bain alcool-eau.

Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- 20 a) dissoudre une quantité de PVDF dans un solvant à une température d'au moins 60°C, ledit solvant étant utilisé à l'état pur ou additionné d'eau entre 3 à 5% en poids par rapport au poids du solvant ;
b) étaler la solution de PVDF ainsi obtenue sur un support solide pour former un film à la surface dudit support ;
c) immerger ledit film dans un premier bain contenant un alcool choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'iso-propanol et le n-butanol, pendant une durée supérieure ou égale à 1 minute, de préférence supérieure ou égale à 5 minutes, puis
d) immerger ledit support dans un second bain d'eau.

25 Dans un premier temps, le PVDF est dissout dans un solvant, choisi par exemple dans la liste : HMPA, DMAc, NMP, DMF, DMSO, TMP, TMU. La solution homogène obtenue est déposée sur une plaque de verre puis étalée à l'aide d'un couteau. La plaque de verre est alors immergée dans un premier bain coagulant contenant soit un alcool de bas poids moléculaire tel que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol ou l'isopropanol, soit un alcool de plus haut poids moléculaire tel que le n-butanol, le n-octanol ou le n-décanol. Ladite plaque est ensuite immergée dans un second bain d'eau, puis elle est séchée.

Des membranes comprenant une surface superhydrophobe, comprenant une structure rugueuse à l'échelle nanométrique, et des nodules cristallins interconnectés ont été obtenues lorsque l'alcool était le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'iso-propanol ou le n-butanol. Les nodules sont interconnectés et présentent une morphologie « éponge » comme montré dans la figure 6 annexée, qui illustre la précipitation du PVDF lorsque le non-solvant est l'iso-propanol.

Les membranes obtenues après un premier bain dans du 1-octanol ou du 1-décanol présentent des nodules denses. Plus les nodules sont denses, moins ils peuvent piéger l'air et plus faible sera donc l'hydrophobicité de la surface.

La formation de ces morphologies s'explique par un contrôle des chemins de composition dans le diagramme ternaire qui permet de jouer sur un mélange des mécanismes S-L (cristallisation) et L-L (précipitation).

La taille des pores, la porosité et la morphologie des nodules depuis des nodules poreux jusqu'à des nodules denses dans une structure bi-continue en passant par des nodules « éponge » de toutes formes peuvent être obtenus en jouant sur la concentration en polymère, la température et l'alcool considéré (Figure 7).

La compétition entre la séparation de la phase L-L et la cristallisation a été analysée pendant le processus de séparation à l'aide de la microscopie FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier). Cette méthode a permis de montrer que la surface de la membrane de PVDF peut varier d'une morphologie bi-continue à une morphologie de nodules en forme d'éponge pour arriver à des nodules denses en jouant sur les coagulants avec différents pouvoirs solvants envers le PVDF. L'emploi d'alcools de bas poids moléculaire, tels que le méthanol et l'iso-propanol, conduit à des membranes ayant une structure bi-continue et des nodules en forme d'éponge, respectivement, alors que la coagulation au moyen d'alcools de plus haut poids moléculaire, tel que le n-octanol, conduit à des structures mixtes contenant des nodules denses.

L'emploi de la microscopie FTIR a permis d'étudier le processus de cristallisation au cours de la réaction de coagulation. Lorsque des alcools de bas poids moléculaire sont employés comme non-solvants, le mécanisme L-L (de précipitation) domine celui de cristallisation. La cristallisation continue de se produire séquentiellement, mais seule la phase de polymère riche peut former des nodules. Comme la cristallisation a eu lieu pendant la démixtion L-L, la membrane est formée de nodules avec une surface très poreuse (nodules de type éponge).

Lorsque des alcools de haut poids moléculaire sont employés comme non-solvant, la courbe de séparation L-L a été déplacée vers le non-solvant. La cristallisation a prévalu sur la démixtion L-L. Par conséquent, la chaîne polymérique peut former des nodules denses lorsque la cristallisation se produit avant la phase de séparation L-L.

5 L'invention a trait également à l'application des membranes décrites ici pour la distillation de l'eau, la filtration et les batteries Li-ion.

L'invention va maintenant être décrite à l'aide des exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

10 Exemple 1 :

Une solution homogène de PVDF à 20% en poids est préparée en dissolvant celui-ci dans la NMP ou le DMAc à 60°C. La solution obtenue est déposée sur une plaque de verre puis étalée à l'aide d'un couteau dont l'entrefer est fixé à 250 µm. La plaque de verre est alors soit soumise à l'air humide (procédé VIPS) pour générer la séparation de phase 15 (Exemple 1a comparatif), soit immergée dans un premier bain coagulant contenant un alcool de bas poids moléculaire tel que le méthanol (Exemple 1b), l'éthanol, le n-propanol, l'iso-propanol (Exemple 1c), 1-octanol (Exemple 1e comparatif) et eau (Exemple 1f comparatif) pendant 10 min à 25 °C. Ladite plaque est ensuite immergée dans un second bain constitué d'eau (sauf dans le cas du VIPS où elle est immergée indifféremment dans de l'eau ou dans 20 l'éthanol), puis elle est séchée à température ambiante.

Les membranes ainsi obtenues ont été observées au microscope électronique de balayage. Leur résistance à une pression de 5 Bar a par ailleurs été mesurée, lorsque les membranes sont renforcées, notamment sur textile. Enfin, l'angle de contact à l'eau est mesuré par dépôt d'une goutte d'eau de 8 µL dans des conditions ambiantes de température 25 (21 ± 3 °C) et de pression. La valeur indiquée est une moyenne d'au moins 4 mesures indépendantes. Le tableau 1 rassemble les caractéristiques des membranes formées. Les images correspondant à ces échantillons de membranes, obtenues par microscopie électronique de balayage, sont montrées dans la figure 1.

N°	Procédé de coagulation (Solvant)	Deuxième étape	Morphologie de la membrane	Membrane résistante à 5 Bar	Angle de contact à l'eau (°)
1a	Vapeur d'eau (NMP)	Ethanol ou eau	Nodules isolés formés par l'agglomération de petites sphères denses	non	144 ± 1
1b	Méthanol (NMP)	Eau	Nodules connectés avec une structure poreuse	oui	152 ± 2
1c	Iso-propanol (DMAc)	Eau	Nodules connectés avec une structure poreuse	oui	151 ± 1
1d	Iso-propanol (NMP)	Eau	Nodules connectés avec une structure poreuse	oui	148 ± 1
1e	n-octanol (NMP)	Eau	Nodules denses insérés parmi des nodules poreux	oui/non	132 ± 4
1f	Eau (NMP)	-	Bi-continue	oui	70 ± 4

Tableau 1

La présence de sphères denses est obtenue quand la cristallisation l'emporte sur la 5 démixtion liquide-liquide (cas du procédé VIPS, ex. 1a). L'obtention de nodules à structure poreuse se produit quand la démixtion liquide-liquide commence avant la cristallisation (cas de la coagulation dans des alcools légers, ex. 1b, 1c et 1d). L'utilisation d'alcools plus lourds que le butanol donne des structures intermédiaires avec nodules denses insérés dans 10 des nodules poreux (ex. 1e). La structure bi-continue, usuellement rencontrée dans le cas des membranes de PVDF commerciales, est obtenue lorsque la coagulation est réalisée avec un seul bain d'eau (ex. 1f).

Ces résultats montrent que l'utilisation d'alcools légers comme premier bain de coagulation permet d'obtenir des membranes à surface superhydrophobe, dont la structure de nodules poreux interconnectés garantit une résistance mécanique de 5 bar suffisante pour 15 permettre des applications de filtration. La présence de nodules denses, même en faible quantité, fragilise la structure de la membrane.

Exemple 2 : Influence du temps de coagulation dans le premier bain

Une solution homogène de PVDF à 20% en poids est préparée en dissolvant celui-ci 20 dans la NMP à 60°C. La solution obtenue est déposée sur une plaque de verre puis étalée à l'aide d'un couteau dont l'entrefer est fixé à 250 µm. La plaque de verre est alors immergée dans un premier bain coagulant contenant du méthanol pendant des temps variables à 25 °C. La dite plaque est ensuite immergée dans un second bain constitué d'eau, puis elle est

séchée à température ambiante. Le tableau 2 montre les angles de contact à l'eau des membranes formées.

Premier bain de coagulation	N°	Temps de coagulation (s)	Angle de contact (°)	Morphologie
Méthanol	2a	0	70 ± 4	Bi-continue
	2b	5	132 ± 3	-
	2c	15	149 ± 1	-
	2d	60	153 ± 1	Nodules connectés avec une structure poreuse
	2e	200	151 ± 1	Nodules connectés avec une structure poreuse
	2f	600	152 ± 1	Nodules connectés avec une structure poreuse

5

Tableau 2

Ces résultats montrent que l'augmentation du temps de coagulation dans un bain d'alcool permet de ralentir le mécanisme de démixtion liquide-liquide et de passer d'une morphologie bi-continue à une morphologie en nodules poreux connectés. Ce changement de morphologie s'accompagne d'une augmentation de l'angle de contact à l'eau qui devient superhydrophobe dans le cas du méthanol à partir d'un temps d'immersion compris entre 15 et 60 s (Ex. 2a – 2d). Les images correspondant à ces échantillons de membranes, obtenues par microscopie électronique de balayage, sont montrées dans la figure 2.

15 Exemple 3 : Influence du pourcentage d'eau dans la solution de coulée

Une solution homogène de PVDF à 20% en poids est préparée en dissolvant celui-ci à 80°C dans la NMP mouillée avec des quantités d'eau variables (jusqu'à 6% en poids). La solution obtenue est déposée sur une plaque de verre puis étalée à l'aide d'un couteau dont l'entrefer est fixé à 250 µm. La plaque de verre est alors immergée dans un premier bain 20 coagulant contenant un alcool de bas poids moléculaire tel que l'iso-propanol pendant 10 minutes à 25 °C. La dite plaque est ensuite immergée dans un second bain constitué d'eau, puis elle est séchée à température ambiante.

Le tableau 3 montre les angles de contact à l'eau des membranes formées. Les images correspondant à ces échantillons de membranes, obtenues par microscopie électronique de balayage, sont montrées dans la figure 3. Ces résultats montrent que l'ajout de quelques pourcents d'eau dans la solution de polymère permet d'ajuster l'angle de contact des membranes préparées selon l'exemple 3 sans modifier la morphologie obtenue en nodules poreux. On peut voir dans le tableau 3 que des membranes superhydrophobes

sont obtenues pour des valeurs d'addition d'eau dans la solution de coulée comprises entre 3 et 5 % (Ex. 3c, 3d et 3e).

Premier bain de coagulation	N°	Eau (%)	Angle de contact (°)
Iso-propanol	3a	0	146 ± 1
	3b	2	144 ± 3
	3c	3	150 ± 1
	3d	4	153 ± 2
	3e	5	151 ± 1
	3f	6	145 ± 2

Tableau 3

Exemple 4 : Influence de la température de dissolution

Une solution homogène de PVDF à 20% en poids est préparée en dissolvant celui-ci dans la NMP à des températures comprise entre 32 et 110°C. La solution obtenue est déposée sur une plaque de verre puis étalée à l'aide d'un couteau dont l'entrefer est fixé à 250 µm. La plaque de verre est alors immergée dans un premier bain coagulant contenant un alcool de bas poids moléculaire tel que le méthanol, l'éthanol ou l'iso-propanol pendant 10 min à 25 °C. La dite plaque est ensuite immergée dans un second bain constitué d'eau, puis elle est séchée à température ambiante. Le tableau 4 montre les angles de contact à l'eau des membranes formées. Les images correspondant à ces échantillons de membranes, obtenues par microscopie électronique de balayage, sont montrées dans la figure 4.

Premier bain de coagulation	N°	Température de dissolution (°C)	Morphologie
Ethanol	4a	32	Bi-continue
	4b	45	Bi-continue
	4c	60	Nodules connectés avec une structure poreuse
	4d	110	Nodules connectés avec une structure poreuse
Iso-propanol	4e	32	Bi-continue
	4f	40	Bi-continue
	4g	50	intermédiaire
	4h	60	Nodules connectés avec une structure poreuse
	4i	80	Nodules connectés avec une structure poreuse

Tableau 4

Les résultats du tableau 4 montrent que la température de dissolution du PVDF influence la morphologie de la membrane obtenue. Ainsi, des morphologies bi-continues sont obtenues en dessous de 50°C que ce soit dans l'éthanol ou l'iso-propanol. Une température supérieure à cette valeur est nécessaire pour obtenir la morphologie en nodules connectés à structure poreuse indispensable pour obtenir des membranes superhydrophobes comme on l'a vu dans les exemples précédents.

Exemple 5 : Influence de la concentration en polymère sur la taille des pores

Une solution homogène de PVDF à différentes concentrations est préparée en dissolvant celui-ci dans la NMP ou dans le DMAc mouillée avec 4 % d'eau à des températures comprises entre 60 et 120°C. La solution obtenue est déposée sur une plaque de verre puis étalée à l'aide d'un couteau dont l'entrefer est fixé à 250 µm. La plaque de verre est alors immergée dans un premier bain coagulant contenant un alcool de bas poids moléculaire tel que l'iso-propanol pendant 10 minutes. Ladite plaque est ensuite immergée dans un second bain constitué d'eau, puis elle est séchée à température ambiante.

Le tableau 5 montre les angles de contact à l'eau des membranes préparées selon l'exemple 5. Les images correspondant à ces échantillons de membranes, obtenues par microscopie électronique de balayage, sont montrées dans la figure 5.

Premier bain de coagulation	N°	Solvant (T de dissolution °C)	PVD F (%)	Angle de contact (°)	Taille des plus grands pores inter-nodulaires (µm)
Iso-propanol	5a	NMP (60)	20	152 ± 1	4,0
	5b	NMP (80)	20	153 ± 2	2,6
	5c	DMAc (120)	30	151 ± 1	1,5
	5d	DMAc (120)	35	151 ± 2	0,25

20

Tableau 5

Les résultats rassemblés dans le tableau 5 montrent que des membranes superhydrophobes possédant la morphologie de nodules poreux connectés peuvent être préparées par la méthode proposée dans la présente invention à partir de différents solvants, de différentes compositions et de différentes températures. Ces paramètres permettent

d'ajuster la taille des plus grands pores inter-nodulaires (déterminée par la pression d'intrusion minimum d'eau dans la membrane) dans une gamme allant de 4 à 0,25 microns.

Abréviations :

- PVDF - polyfluorure de vinylidène
DMF – diméthylformamide
10 NMP – N-méthylpyrrolidone
TEP – triéthylphosphate
DMAc – N,N-diméthylacétamide
HMPA – hexaméthylphosphoramide
DMSO – diméthylsulfoxyde
15 TMP – triméthylphosphate
TMU – 1,1,3,3 - tétraméthylurée

REVENDICATIONS

1. Membrane de PVDF comprenant une surface ayant un angle de contact à l'eau supérieur ou égal à 150°.
- 5 2. Membrane selon la revendication 1 dans laquelle ladite surface comprend des nodules cristallins interconnectés ayant une taille comprise entre 5 et 12 micros, de préférence entre 6 et 8 microns.
- 10 3. Membrane selon la revendication 2 dans laquelle lesdits nodules ont une structure poreuse avec une taille des pores intra-nodulaires inférieure à 1 µm.
4. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle les nodules présentent une taille des pores inter-nodulaires inférieure à 5 microns.
- 15 5. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 présentant un volume poreux supérieur à 70%, de préférence supérieur à 75% et avantageusement égal ou supérieur à 80%.
6. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle présente une résistance à une pression allant jusqu'à au moins 5 Bar.
- 20 7. Procédé de fabrication de la membrane de PVDF selon l'une des revendications 1 à 6, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - a. dissoudre une quantité de PVDF dans un solvant à une température d'au moins 60°C, ledit solvant étant utilisé à l'état pur ou additionné d'eau entre 3 à 5% en poids par rapport au poids du solvant ;
 - b. étaler la solution de PVDF ainsi obtenue sur un support solide pour former un film à la surface dudit support ;
 - c. immerger ledit film dans un premier bain contenant un alcool choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol et le n-butanol, pendant une durée supérieure ou égale à 1 minute, de préférence supérieure ou égale à 5 minutes, puis
 - d. immerger ledit support dans un second bain d'eau.
- 25 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ledit alcool est l'isopropanol.
9. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ledit alcool est le méthanol.
10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 dans lequel ledit solvant est choisi dans la liste : HMPA, DMAc, NMP, DMF, DMSO, TMP, TMU.

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10 dans lequel la membrane de PVDF est préparée par séchage dudit support à température ambiante.
12. Utilisation d'une membrane selon l'une des revendications 1 à 6 ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 7 à 11 pour la distillation de l'eau.
5
13. Utilisation d'une membrane selon l'une des revendications 1 à 6 ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 7 à 11 comme membrane de filtration.
14. Utilisation d'une membrane selon l'une des revendications 1 à 6 ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 7 à 11 dans une batterie au lithium.
10

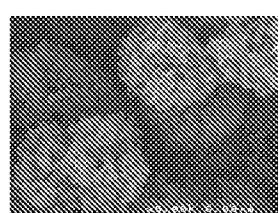
10



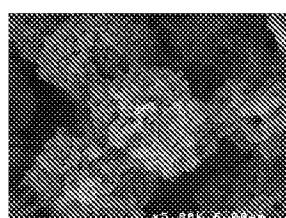
1a



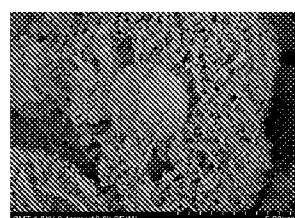
1b



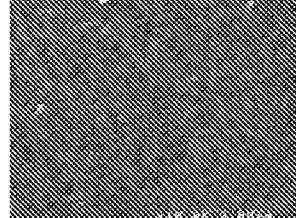
1c



1d



1e

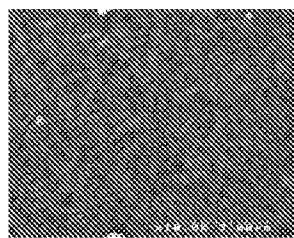


1f

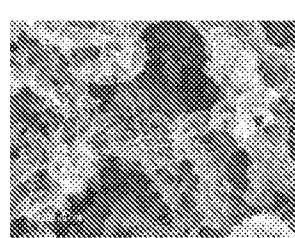
15

Fig. 1

20



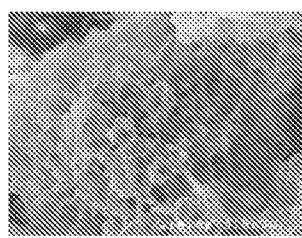
2a



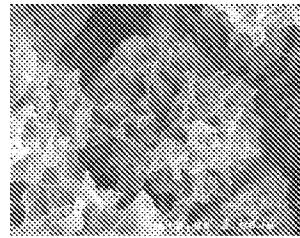
2d

Fig. 2

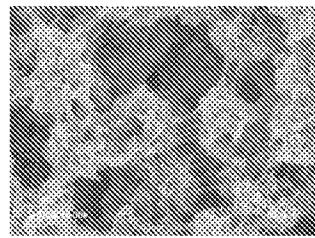
25



3a

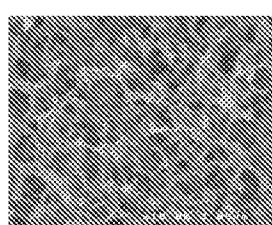


3d

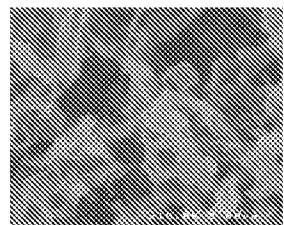


3e

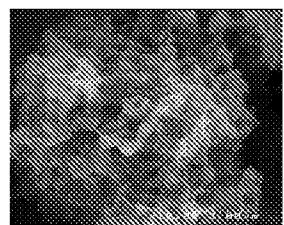
Fig. 3



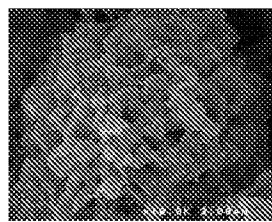
4a



4b

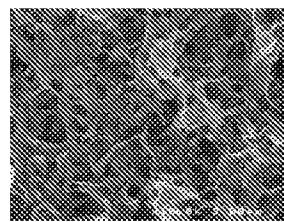


4c

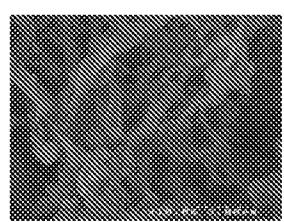


5

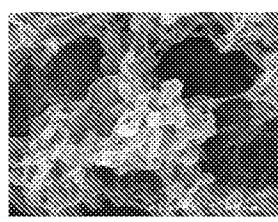
4d



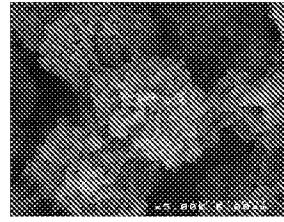
4e



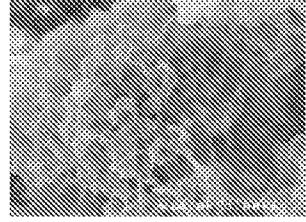
4f



4g



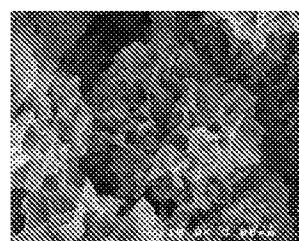
4h



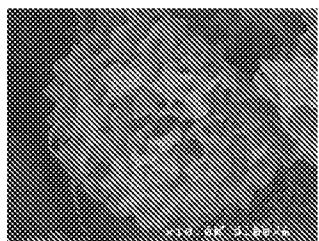
4i

10

Fig. 4

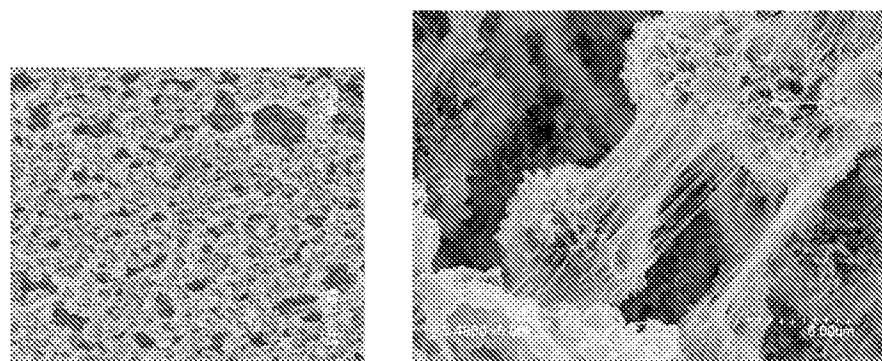


5a



5d

Fig. 5



5

Fig. 6

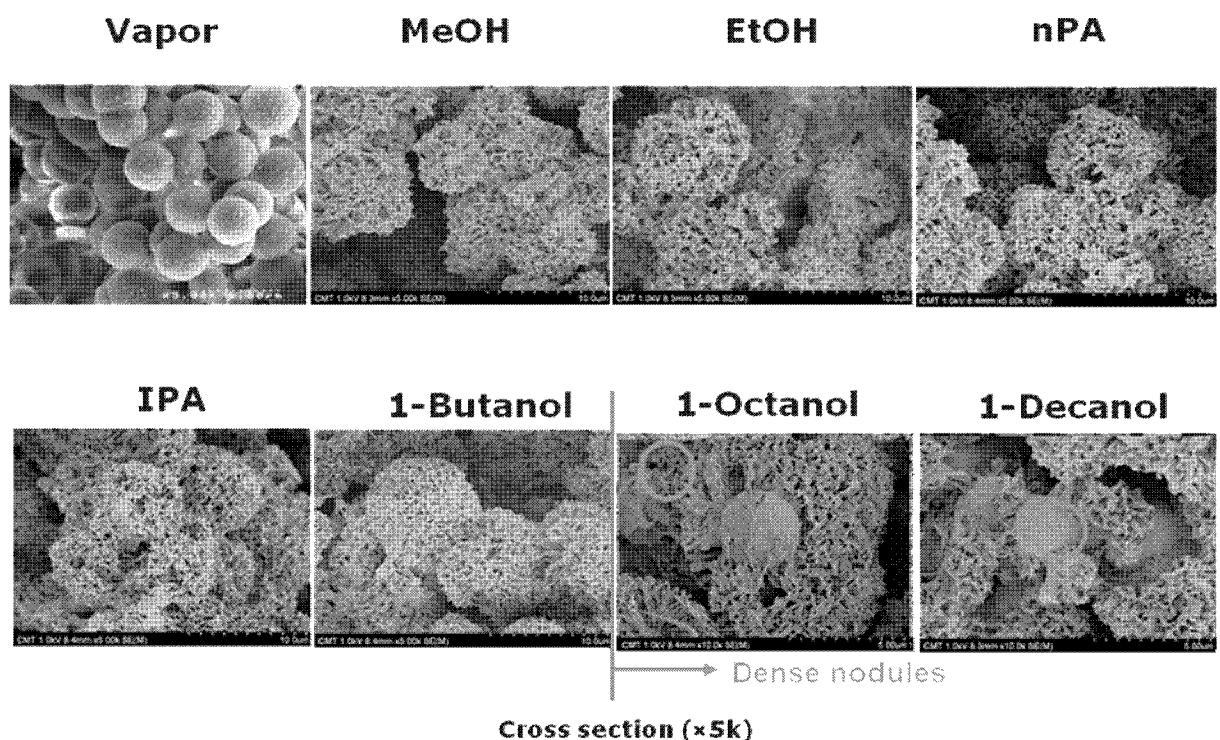


Fig. 7

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/052730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D69/02 B01D71/34 B01D67/00
ADD.

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)
B01D

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>MAO PENG ET AL: "Porous Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane with Highly Hydrophobic Surface", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK, US, vol. 98, no. 3, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 1358-1363, XP007918823, ISSN: 0021-8995, DOI: DOI:10.1002/APP.22303 [retrieved on 2005-08-12] Title; page 163; figure 4 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 document 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

Date of mailing of the international search report

1 February 2012

14/02/2012

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hennebrüder, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/052730

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>GUGLIUZZA A ET AL: "New performance of hydrophobic fluorinated porous membranes exhibiting particulate-like morphology", DESALINATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 240, no. 1-3, 15 May 2009 (2009-05-15), pages 14-20, XP026010563, ISSN: 0011-9164, DOI: 10.1016/J.DESAL.2008.07.007 [retrieved on 2009-03-18]</p> <p>3.1 Membrane preparation, 3.2 Membrane morphology; page 17; figures 1b,4</p> <p>-----</p>	1-14
X	<p>ZHENG Z ET AL: "Superhydrophobicity of polyvinylidene fluoride membrane fabricated by chemical vapor deposition from solution", APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 255, no. 16, 30 May 2009 (2009-05-30), pages 7263-7267, XP026117588, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2009.03.084 [retrieved on 2009-04-01]</p> <p>abstract</p> <p>-----</p>	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/052730

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. B01D69/02 B01D71/34 B01D67/00
 ADD.

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)
 B01D

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>MAO PENG ET AL: "Porous Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane with Highly Hydrophobic Surface", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK, US, vol. 98, no. 3, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 1358-1363, XP007918823, ISSN: 0021-8995, DOI: DOI:10.1002/APP.22303 [extrait le 2005-08-12] Titel; page 163; figure 4 le document en entier</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-6

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

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

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

1 février 2012

14/02/2012

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

Hennebrüder, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/052730

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>GUGLIUZZA A ET AL: "New performance of hydrophobic fluorinated porous membranes exhibiting particulate-like morphology", DESALINATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 240, no. 1-3, 15 mai 2009 (2009-05-15), pages 14-20, XP026010563, ISSN: 0011-9164, DOI: DOI:10.1016/J.DESAL.2008.07.007 [extrait le 2009-03-18]</p> <p>3.1 Membrane preparation, 3.2 Membrane morphology; page 17; figures 1b,4</p> <p>-----</p>	1-14
X	<p>ZHENG Z ET AL: "Superhydrophobicity of polyvinylidene fluoride membrane fabricated by chemical vapor deposition from solution", APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 255, no. 16, 30 mai 2009 (2009-05-30), pages 7263-7267, XP026117588, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2009.03.084 [extrait le 2009-04-01]</p> <p>abrégé</p> <p>-----</p>	1-6