

⑤④ Procédé de préparation de films de polymère fluoré poreux.

②② Date de dépôt : 30.11.18.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE SA — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 05.06.20 Bulletin 20/23.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 06.08.21 Bulletin 21/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : Hidalgo Manuel et Lajoux Aristide.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.



Description

Titre de l'invention : Procédé de préparation de films de polymère fluoré poreux

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne un procédé de préparation d'un film de polymère fluoré poreux.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] Ainsi, différents procédés ont été développés pour fabriquer des films poreux de polymère fluoré.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] 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.

Résumé de l'invention

[0010] L'invention concerne en premier lieu un procédé de préparation d'un film poreux d'un polymère fluoré, comprenant les étapes suivantes :

- [0011] • 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.

[0012] Dans des modes de réalisation, 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 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 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*-trifluoroéthylène-*ter*-chlorotrifluoroéthylène) et le poly(fluorure de vinylidène-*ter*-trifluoroéthylène-*ter*-1,1-chlorofluoroéthylène).

- [0013] Dans des modes de réalisation, le non-solvant est choisi dans le groupe constitué de l'alcool benzylique, du benzaldéhyde, ou d'un mélange de ceux-ci.
- [0014] Dans des modes de réalisation, 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 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.
- [0015] 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 et le non-solvant est l'alcool benzylique.
- [0016] 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 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-solvant du polymère fluoré ; la limite de solubilité étant exprimée en pourcentage massique.
- [0017] 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.
- [0018] Dans des modes de réalisation, le solvant a un point d'ébullition inférieur à celui du non-solvant, de préférence inférieur d'au moins 10°C.
- [0019] Dans des modes de réalisation, 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.
- [0020] 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 par jet d'encre.

- [0021] Dans des modes de réalisation, l'encre ne comprend pas de polymère sacrificiel.
- [0022] Dans des modes de réalisation, 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.
- [0023] 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.
- [0024] 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.
- [0025] 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.
- [0026] 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.
- [0027] 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

- [0028] [Fig.1] représente un cliché de microscope électronique à balayage du film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 1.
- [0029] [Fig.2] représente un cliché de microscope électronique à balayage du film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 1.
- [0030] [Fig.3] représente un cliché de microscope électronique à balayage du film obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 1.
- [0031] [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.

- [0032] [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.
- [0033] [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.
- [0034] [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.
- [0035] [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.
- [0036] La barre horizontale blanche en bas à droite de chaque cliché représente une longueur de 10 μm .
- [0037] [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.
- [0038] [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.
- [0039] [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.
- [0040] [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.
- [0041] [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.
- [0042] La barre horizontale blanche en bas à droite de chaque cliché représente une longueur de 100 μm .
- [0043] [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.
- [0044] [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 détaillée

- [0045] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.
- [0046] Sauf indication contraire, tous les pourcentages concernant des quantités sont des pourcentages massiques.
- [0047] 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

- [0048] Le procédé selon l'invention utilise une encre comprenant un polymère fluoré et un

véhicule.

- [0049] 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.
- [0050] 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).
- [0051] Dans certains modes de réalisation, le polymère fluoré est un homopolymère PVDF.
- [0052] 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.
- [0053] Un seul monomère X peut être utilisé, ou plusieurs monomères X différents, selon les cas.
- [0054] 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).
- [0055] 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.
- [0056] 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.
- [0057] 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.
- [0058] 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 $Rf-O-CF=CF_2$, Rf étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther ou PPVE et le perfluorométhylvinyléther ou PMVE).

- [0059] 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.
- [0060] 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.
- [0061] La proportion molaire d'unités de répétition issues de l'HFP vaut de préférence de 2 à 50 %, notamment de 5 à 40 %.
- [0062] 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 %.
- [0063] 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.
- [0064] 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.
- [0065] 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.

- [0066] 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.
- [0067] 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.
- [0068] On peut également mettre en œuvre les techniques de RMN multi-noyaux, notamment proton (^1H) et fluor (^{19}F), par analyse d'une solution du polymère dans un solvant deutéré approprié.
- [0069] 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.
- [0070] 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)
- [0071] Le polymère fluoré est de préférence statistique et linéaire.
- [0072] 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.
- [0073] 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.

- [0074] 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.
- [0075] 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.
- [0076] 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.
- [0077] 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.
- [0078] 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.
- [0079] 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.
- [0080] Les solvants et non-solvants utilisables dans la présente invention peuvent être, d'une manière générale, tout véhicule liquide à température 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.
- [0081] 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 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 écotoxique favorable. Des solvants peu volatils peuvent aussi être 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.

- [0082] De manière particulièrement préférée, le non-solvant est l'alcool benzylique, le benzaldéhyde, ou un mélange de ceux-ci. Ces non-solvants offrent l'avantage à la fois d'être peu volatils et de présenter un profil écotoxicologique favorable (non-solvants dits « *verts* »).
- [0083] De manière particulièrement avantageuse, le non-solvant n'est pas l'eau et, de préférence encore, ne comprend pas d'eau.
- [0084] Des exemples d'associations de solvant et de non-solvant du polymère 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 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.
- [0085] De manière avantageuse, le solvant peut présenter un point d'ébullition inférieur à celui 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 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.
- [0086] De manière avantageuse, le solvant peut présenter une pression de 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 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.
- [0087] Pour un mélange comprenant un solvant et un non-solvant du polymère 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 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 polymère solide en suspension à la température considérée.

- [0088] 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.
- [0089] 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.
- [0090] 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.
- [0091] 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 $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 60 \text{ } \%))$, plus préférentiellement dans la gamme allant de $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 10 \text{ } \%))$ à $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 60 \text{ } \%))$, encore plus préférentiellement dans la gamme allant de $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 20 \text{ } \%))$ à $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 50 \text{ } \%))$, par rapport au poids total du mélange de solvant et non-solvant du polymère fluoré, la limite de solubilité étant exprimée en pourcentage massique.

- [0092] Dans des modes de réalisation, l'encre comprend une proportion massique de solvant du polymère fluoré, en pourcentage, comprise dans la gamme allant de $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 50 \text{ } \%))$ à $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 60 \text{ } \%))$, ou dans la gamme allant de $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 40 \text{ } \%))$ à $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 50 \text{ } \%))$, ou dans la gamme allant de $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 30 \text{ } \%))$ à $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 40 \text{ } \%))$, ou dans la gamme allant de $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 20 \text{ } \%))$ à $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 30 \text{ } \%))$, ou dans la gamme allant de $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 15 \text{ } \%))$ à $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 20 \text{ } \%))$, ou dans la gamme allant de $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 10 \text{ } \%))$ à $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 15 \text{ } \%))$, ou dans la gamme allant de $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 8 \text{ } \%))$ à $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 10 \text{ } \%))$, ou dans la gamme allant de $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 8 \text{ } \%))$ à $(100 - (\text{la limite de solubilité} - 8 \text{ } \%))$, par rapport au poids total du mélange de solvant et non-solvant du polymère fluoré, la limite de solubilité étant exprimée en pourcentage massique.
- [0093] 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.
- [0094] 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.
- [0095] 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.
- [0096] 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.

- [0097] 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.
- [0098] 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.
- [0099] 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 réactives, les agents de réticulation basiques tels que des di-amines, et les combinaisons de ceux-ci.
- [0100] 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.
- [0101] 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.
- [0102] 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 1 à 25 %, de préférence encore de 3 à 20 % en poids.

Dépôt de l'encre

- [0103] 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 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 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.

[0104] 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* »).

[0105] 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

[0106] 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.

[0107] 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.

[0108] 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.

[0109] 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.

- [0110] 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.
- [0111] 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 %.
- [0112] 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.
- [0113] 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.
- [0114] 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.
- [0115] 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.
- [0116] 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.
- [0117] Applications
- [0118] 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.

- [0119] 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.
- [0120] 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.
- [0121] 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.
- [0122] 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 microsystèmes électromécaniques (MEMS) et les détecteurs.
- [0123] 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.
- [0124] 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.
- [0125] 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.
- [0126] 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
- [0127] 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

- [0128] 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.
- [0129] 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.
- [0130] 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.
- [0131] 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.
- [0132] 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.
- [0133] 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.

Fonction déterminée par apprentissage

- [0134] De préférence, la fonction ci-dessus est déterminée par un procédé mis en œuvre par ordinateur.
- [0135] 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.
- [0136] L'ensemble de données d'apprentissage comprend, pour plusieurs compositions de

véhicule respectives :

- [0137] • une pluralité de paramètres de solubilité de la composition de véhicule ;
 - en association avec une information sur la solubilité du polymère fluoré dans la composition de véhicule en question.
- [0138] 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.
- [0139] 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 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.
- [0140] Les paramètres de solubilité de la composition de véhicule peuvent notamment être au nombre de deux, ou de préférence au nombre de trois.
- [0141] Il est en particulier préféré de choisir les paramètres de solubilité parmi les paramètres de solubilité de Hansen.
- [0142] Les paramètres de solubilité de Hansen sont les suivants :
- [0143] • δ_d : composante dispersive (énergie liée aux forces de dispersion entre les molécules de la composition) ;
 - 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).
- [0144] De préférence, tous les paramètres de solubilité de Hansen sont fournis à une même température de référence, par exemple 25°C.
- [0145] 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 .
- [0146] 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}).

- [0147] 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) :
- [0148] 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).
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 molaire 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).
- [0149] 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 un même appareillage et par une même équipe.
- [0150] 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 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 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 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.
- [0151] 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.

- [0152] 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 à 99,9 %. Il est entendu qu'une substance pure au sens de la présente demande peut contenir de faibles quantités d'impuretés.
- [0153] Lorsque des mélanges de substances sont pris en considération, les paramètres de solubilité 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 chacune des substances.
- [0154] 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 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.
- [0155] 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 différents. Le modèle ayant la meilleure validation statistique (erreur la plus faible) est choisi comme modèle final pour la fonction.
- [0156] 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.
- [0157] L'apprentissage peut être effectué par apprentissage machine (« *machine learning* »), selon toute technique connue de l'homme du métier.
- [0158] L'apprentissage peut être en particulier basé sur un modèle de réseau de neurones.
- [0159] 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).

- [0160] Le réseau de neurones comporte une couche d'entrée, une ou plusieurs couches intermédiaires, ou couches cachées, et une couche de sortie.
- [0161] La couche d'entrée contient une partie des données d'apprentissage. Elle alimente une couche intermédiaire ou cachée unique, ou bien une succession de couches intermédiaires ou cachées, qui alimente(nt) elle(s)-même(s) la couche de sortie.
- [0162] 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 alimente la couche suivante.
- [0163] 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.
- [0164] 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 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.
- [0165] A titre d'exemple, et en faisant référence à la [Fig.6], les paramètres de solubilité 1, 2, 3 peuvent être fournis en entrée à trois neurones 4, 5, 6 d'une couche intermédiaire unique, qui alimentent eux-mêmes une couche de sortie 7.
- [0166] Chacun des neurones intermédiaires 4, 5, 6 calcule une fonction numérique à partir des paramètres de solubilité 1, 2, 3. La fonction numérique 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 d'exemple l'application d'une fonction tangente hyperbolique.
- [0167] La couche de sortie 7 calcule une fonction numérique à partir des valeurs issues des neurones intermédiaires 4, 5, 6.
- [0168] 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 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.
- [0169] 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 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.

- [0170] 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.
- [0171] Lorsque le réseau de neurones est à réponse graduelle, la valeur 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.
- [0172] 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 solubilité du polymère (par exemple codée sous la forme d'un 0 ou d'un 1) et une fonction d'erreur est calculée.
- [0173] 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 données issues de l'ensemble de données d'apprentissage, de sorte à minimiser la fonction d'erreur.
- [0174] 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 variables (poids, seuil) optimisées par le processus précédent.
- [0175] Sélection de substances ou de mélanges de substances
- [0176] 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.
- [0177] 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.
- [0178] Cette fonction est alors appliquée aux paramètres de solubilité de la composition de véhicule à tester.
- [0179] La probabilité de solubilité obtenue par application de la fonction représente une es-

timation 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.

- [0180] Selon le résultat du test, la composition de véhicule à tester peut être retenue ou non.
- [0181] 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.
- [0182] Les compositions de véhicule à tester peuvent être des substances pures ou des mélanges de substances.
- [0183] 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.
- [0184] 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.
- [0185] 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.
- [0186] 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.
- [0187] 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.
- [0188] 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.
- [0189] 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.

[0190] 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.

[0191] 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.

[0192] 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 :

- [0193] 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) ;
- 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 :
- 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
 - 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 mentionnées ci-dessus, par rapport à la limite de solubilité, selon un test prédéterminé.

[0194] Un tel procédé permet une sélection efficace, fiable, facile et rapide car ne nécessitant pas nécessairement d'effectuer de multiples expériences de dissolution.

[0195] 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

- [0196] 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 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.
- [0197] 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.
- [0198] 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.
- [0199] En faisant référence à la [Fig.7], un exemple de système pouvant être 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.
- [0200] L'ordinateur comprend ainsi une unité de processeur 1010 connectée à un bus informatique 1000, et une mémoire vive 1070 (RAM) également 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 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 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 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 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.

- [0201] 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 microgiciel 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

- [0202] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1

Modèle d'estimation de solubilité

- [0203] Un ensemble de données d'apprentissage a été constitué à partir du tableau suivant :

[0204] [Tableaux1]

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
Triéthylphosphate (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

[0205] 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).

- [0206] 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).
- [0207] Le logiciel JMP 13.0.0 de la société SAS a été utilisé pour fournir un réseau de neurones tel que schématisé sur la [Fig.6].
- [0208] 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%.
- [0209] 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.
- [0210] A partir de cette modélisation le modèle de prédiction suivant a été obtenu.
- [0211] Fonctions des trois neurones de la couche intermédiaire (cachée) :
- [0212] • $H1 = \tanh (0,5 \times (0,288078 \times \delta_d + 0,029058 \times \delta_p + 0,092642 \times \delta_h - 4,79788))$;
- $H2 = \tanh (0,5 \times (0,131723 \times \delta_d - 0,16692 \times \delta_p - 0,03299 \times \delta_h - 0,05098))$;
- $H3 = \tanh (0,5 \times (0,399484 \times \delta_d - 0,11103 \times \delta_p - 0,05299 \times \delta_h - 4,13038))$.
- [0213] Dans ce qui précède, les paramètres de solubilité de Hansen sont exprimés en MPa^{1/2}.
- [0214] Fonction du neurone de sortie : $S = \exp (201,3275 \times H1 + 192,4403 \times H2 - 156,203 \times H3 - 82,4311)$.
- [0215] La probabilité de non solubilité (ou de non dissolution) vaut $S/(1+S)$ et la probabilité de solubilité vaut $1 - \text{probabilité de non solubilité}$.
- [0216] 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

- [0217] 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 solvant du FC-20 et l'alcool benzylique est un non-solvant du copolymère FC-20.
- [0218] 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).

[0219] [Tableaux2]

Alcool benzylique (% en poids)	Gamma-butyrolac tone (% en poids)	Probabilité de dis- solution	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

[0220] 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 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.

Préparation d'un film polymère

[0221] 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 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.

[0222] 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 obtenu. L'épaisseur typique du film est de 80 µm.

[0223] Les clichés du film obtenus à l'aide d'un microscope électronique à balayage sont présentés en **figures 1, 2 et 3**.

Exemple 2

[0224] 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.

[0225] 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.

[0226] 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**).

[0227] 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 conduit à un film translucide non-poreux.

Revendications

[Revendication 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 ;

– 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 ;

le solvant est un liquide dans lequel le polymère fluoré est capable de se dissoudre selon le test de solubilité suivant :

on ajoute une quantité de polymère fluoré de 5 % p/p audit liquide à 25°C, en agitant, si nécessaire on chauffe modérément à une température inférieure ou égale à 60°C, puis on laisse refroidir jusqu'à 25°C, et on observe visuellement, à cette température, qu'il ne reste pas de polymère solide en suspension; 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.

[Revendication 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 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 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*-trifluoroéthylène-

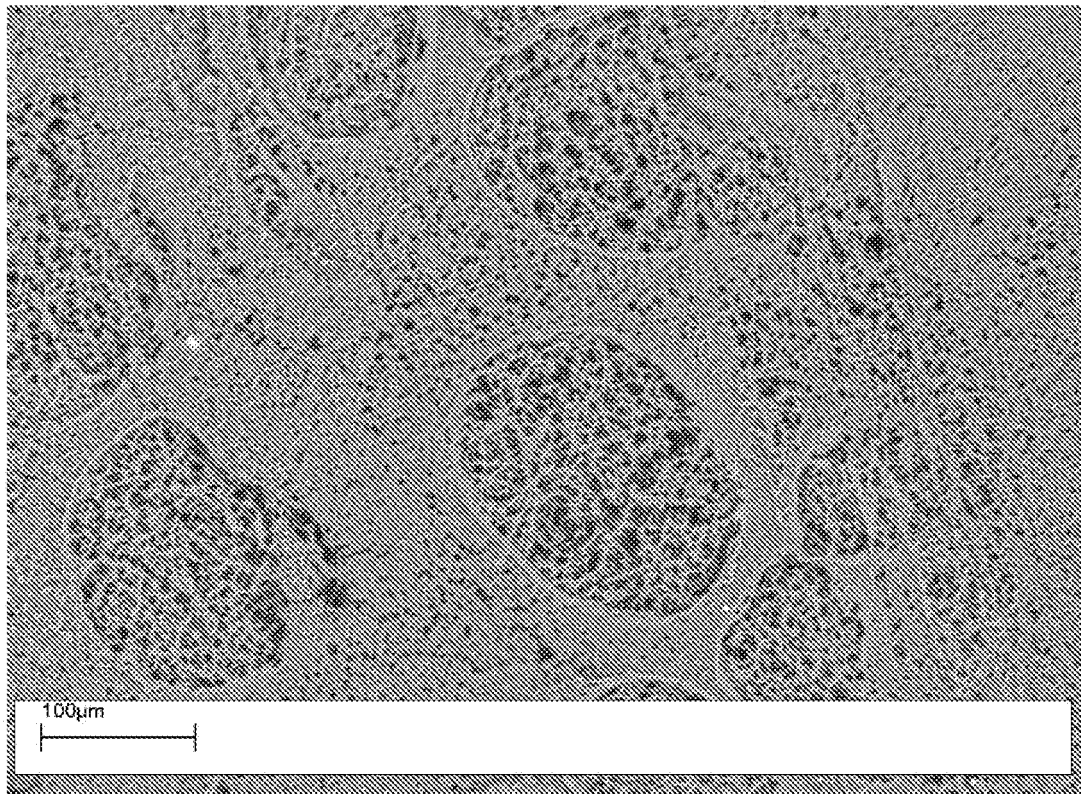
ter-chlorotrifluoroéthylène) et le poly(fluorure de vinylidène-*ter* - trifluoroéthylène-*ter*-1,1-chlorofluoroéthylène).

- [Revendication 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 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.
- [Revendication 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.
- [Revendication 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 de (la limite de solubilité – 50 %) à la limite de solubilité, plus préférentiellement dans la gamme allant de (la limite de solubilité – 50 %) 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 – 50 %)), plus préférentiellement dans la gamme allant de (100 – (la limite de solubilité – 10 %)) à (100 – (la limite de solubilité – 50 %)), 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.
- [Revendication 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.
- [Revendication 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

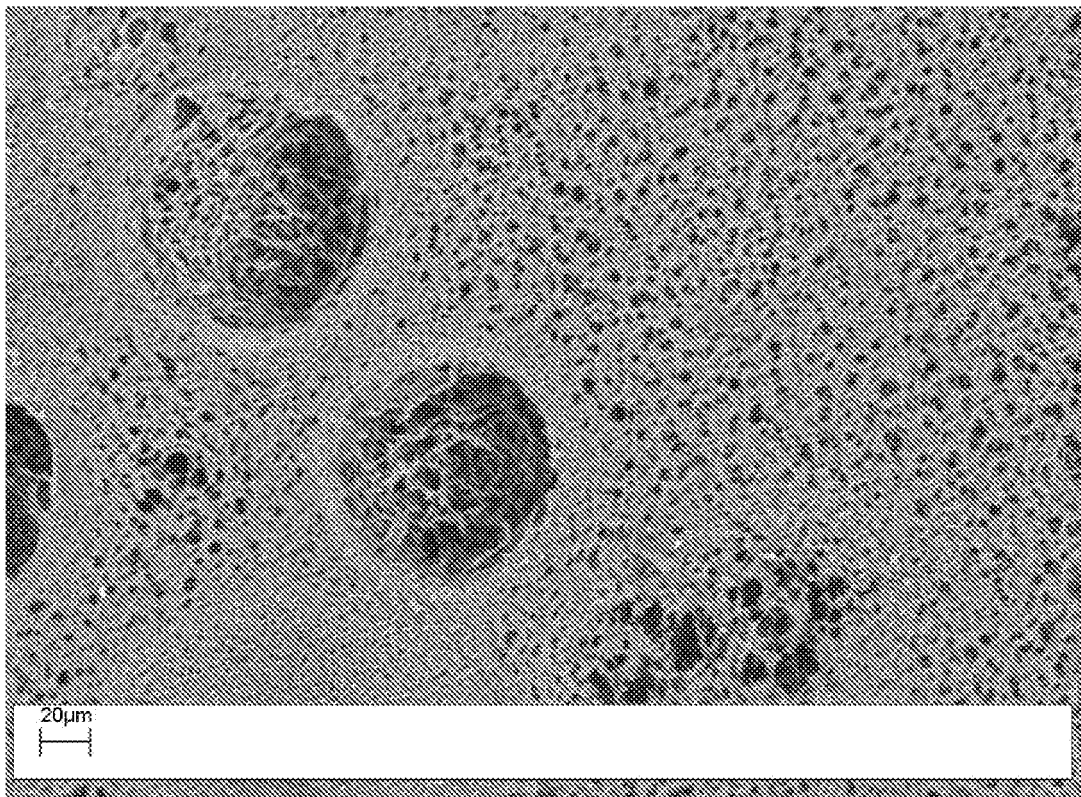
inférieur d'au moins 10°C.

- [Revendication 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.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'encre ne comprend pas de polymère sacrificiel.
- [Revendication 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.
- [Revendication 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.

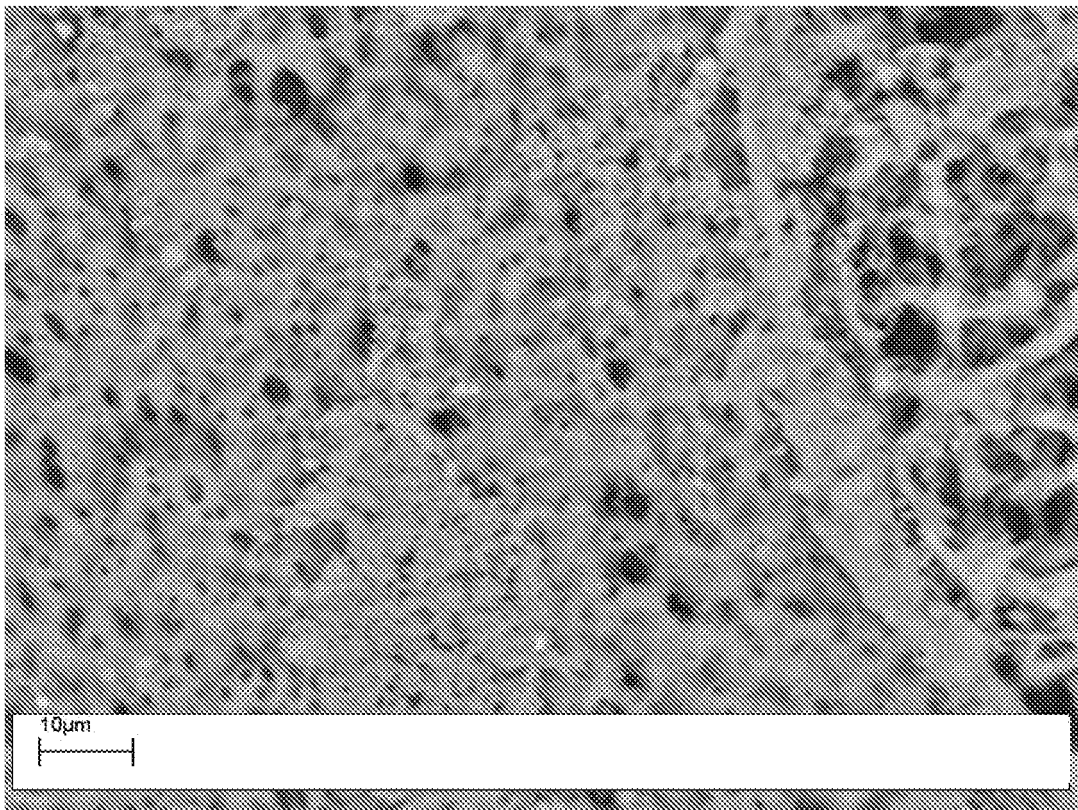
[Fig. 1]



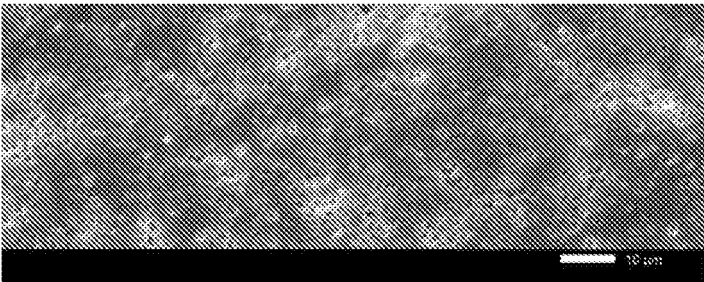
[Fig. 2]



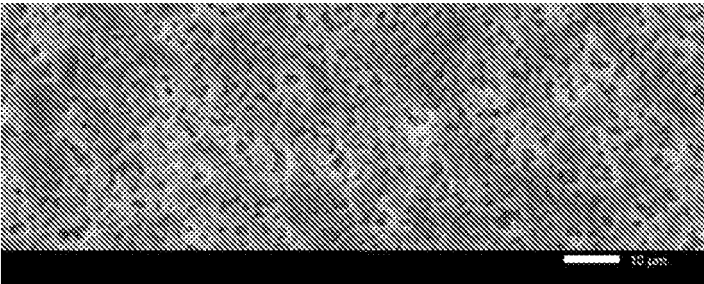
[Fig. 3]



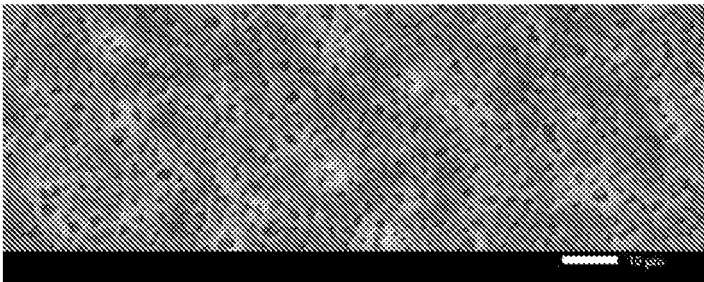
[Fig. 4A]



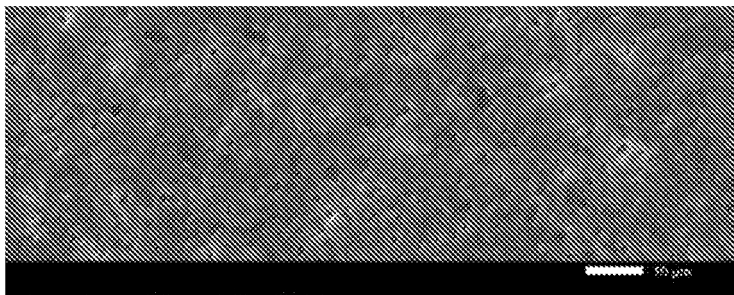
[Fig. 4B]



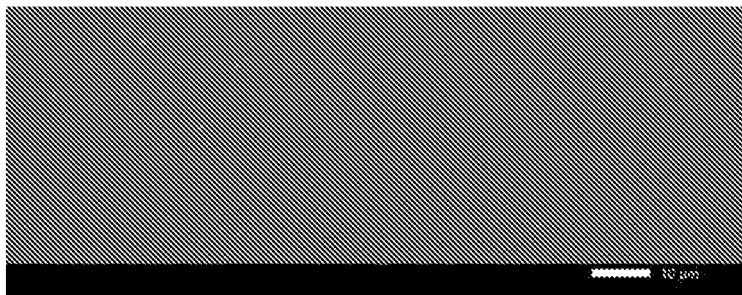
[Fig. 4C]



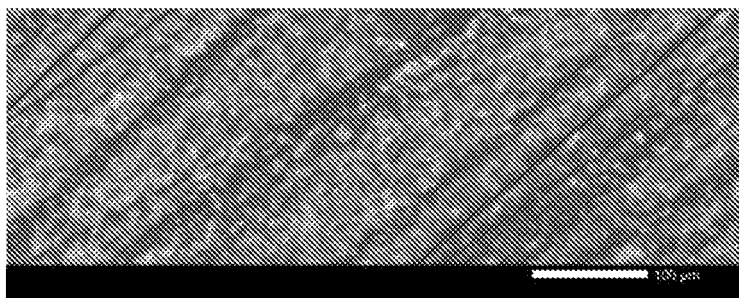
[Fig. 4D]



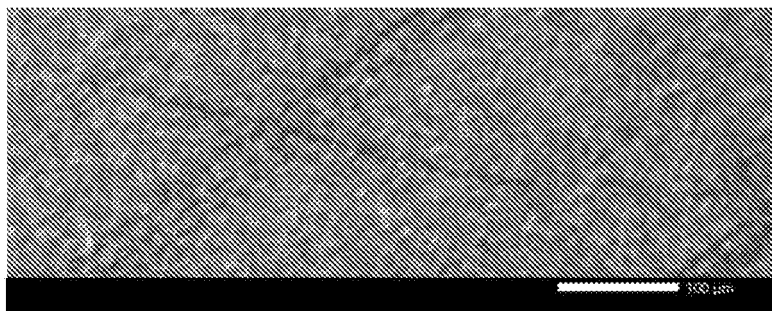
[Fig. 4E]



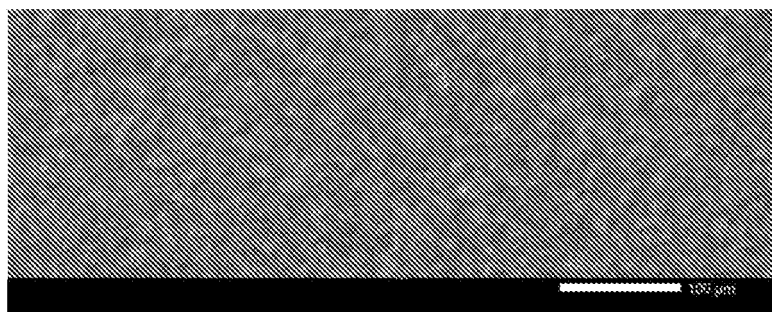
[Fig. 5A]



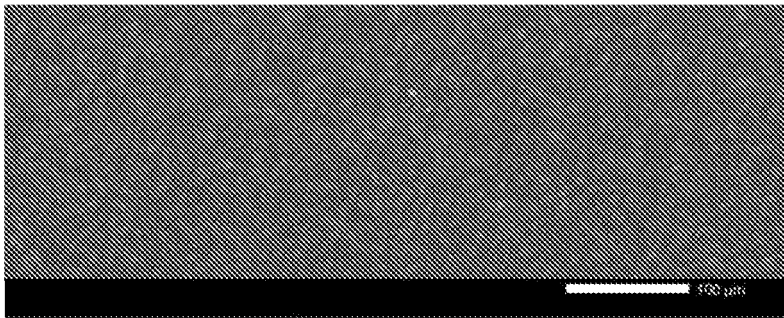
[Fig. 5B]



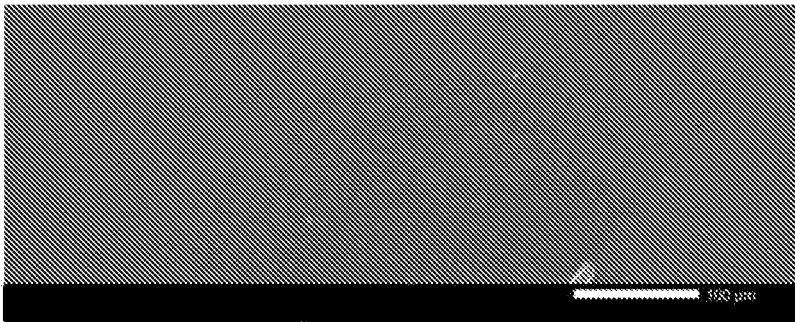
[Fig. 5C]



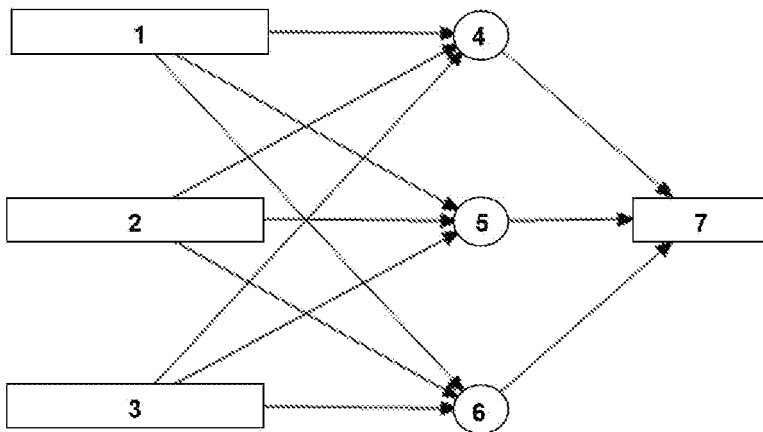
[Fig. 5D]



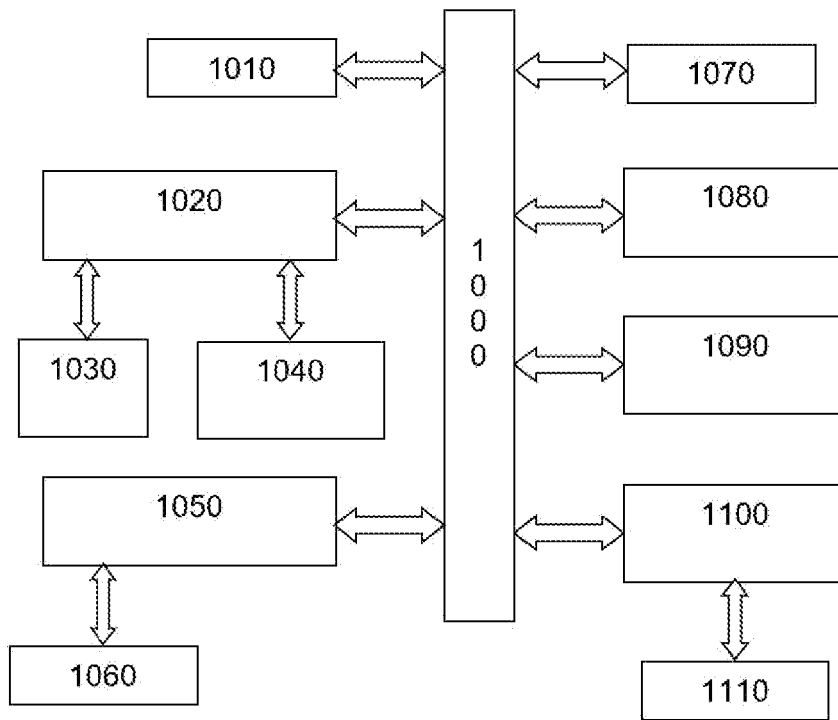
[Fig. 5E]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

CN 106 252 565 A (FOSHAN JINHUI HI-TECH OPTOELECTRONIC MAT CO LTD ET AL.)
21 décembre 2016 (2016-12-21)

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

WO 2017/051107 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
30 mars 2017 (2017-03-30)

GB 2 285 010 A (PALL CORP [US])
28 juin 1995 (1995-06-28)

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

NEANT

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

NEANT