

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 967 591

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

②1 N° d'enregistrement national :

10 59604

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 D 71/34** (2012.01), B 01 D 69/02, 69/06, 67/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.11.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.05.12 Bulletin 12/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR, UNIVERSITE DE MONTPELLIER 2 SCIENCES
ET TECHNIQUES Etablissement public — FR et CEN-
TRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Etablissement public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DERATANI ANDRE, QUEMENER
DAMIEN, BOUYER DENIS, POCHAT BOHATIER
CELINE, LI CHIA LING, LAI JUIN YIH et WANG DA
MING.

⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société ano-
nyme, UNIVERSITE DE MONTPELLIER 2 SCIENCES
ET TECHNIQUES Etablissement public, CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Eta-
blissement public.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 MEMBRANES DE PVDF A SURFACE SUPERHYDROPHOBE.

⑤7 La présente invention se rapporte au domaine des
surfaces solides hydrophobes, et plus particulièrement aux
membranes de polyfluorure de vinylidène (PVDF) à surface
superhydrophobe. L'invention concerne également le procé-
dé de préparation de ces membranes ainsi que leurs ap-
plications industrielles. Les membranes de PVDF selon
l'invention comprennent une surface superhydrophobe
comprenant une structure rugueuse à l'échelle nanométri-
que et des nodules cristallins interconnectés.

FR 2 967 591 - A1



MEMBRANES DE PVDF A SURFACE SUPERHYDROPHOBE

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

On entend par « superhydrophobe », la caractéristique d'une surface sur laquelle une goutte d'eau forme avec ladite surface un angle de contact important, typiquement supérieur à 150°. Par définition, l'angle de contact est un angle dièdre formé par deux interfaces contiguës à leur intersection apparente. Dans ce cas, la surface est qualifiée de
10 « non mouillante » vis-à-vis de l'eau. Cette propriété est communément dénommée «l'effet Lotus ». Les surfaces superhydrophobes possèdent une rugosité importante.

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

Il est connu de fabriquer des surfaces hautement hydrophobes en utilisant diverses méthodes telles que les techniques sol-gel, les traitements plasma, les procédés de coulée, les procédés d'inversion de phases induite par la vapeur ou par précipitation à partir de solutions.
20 Dans le procédé d'inversion de phases induite par la vapeur (VIPS), une étape d'évaporation en atmosphère humide précède l'immersion dans le bain de coagulation. Dans cette méthode, l'air humide joue un rôle crucial dans la formation d'une structure hiérarchique hautement hydrophobe. Ce type de structure permet de piéger l'air et empêche un contact étroit de l'eau avec la surface.

De telles structures ont été obtenues par N. Zhao *et al*, Macromol. Rapid Commun., **2005**, 26, 1075-1080, en utilisant le procédé VIPS précité. Ces auteurs démontrent qu'il est possible de former des films de polycarbonate, un polymère semi-cristallin, à surface superhydrophobe par séchage en atmosphère humide. La morphologie obtenue montre la formation de nodules avec une structure en forme de fleur (« flower
25 like ») à la surface.
30

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

Des membranes de PVDF hautement hydrophobes ont déjà été décrites.

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

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

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

20 un angle de contact plus faible (136° pour le n-propanol).

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

25 contact à l'eau de maximum 136,6°) :

- à partir d'une solution de PVDF dans un mélange TEP/DMAc, une étape d'évaporation de 60 min est appliquée dans une humidité relative de 60 % suivie d'une précipitation dans l'eau. Une morphologie de type feuille de laitue frisée est obtenue, présentant une interconnexion faible ;
- 30 - par précipitation dans l'éthanol, on obtient la même morphologie dans la masse de la membrane mais une couche rugueuse et dense en surface ;

- la précipitation dans un double bain (le premier composé d'une proportion plus ou moins importante de solvant, suivi d'un second bain d'eau) permet d'augmenter la porosité de surface sans perdre la tenue mécanique. Cependant la morphologie reste celle de la « laitue frisée » avec un angle de contact à l'eau de maximum 136,6°.

5 L'objectif de la présente invention est de préparer des membranes de PVDF superhydrophobes. En utilisant le procédé VIPS décrit plus haut, il n'a pas été possible de préparer des membranes de PVDF mécaniquement stables et aptes d'applications industrielles. En effet, dans ce cas, les nodules cristallins ne sont pas interconnectés. Il est donc souhaitable de préparer des membranes de PVDF ayant une structure hiérarchique de
10 nodules cristallins dont la surface présente une structure rugueuse à l'échelle nanométrique (10 à 100 nm) et dont les nodules sont interconnectés (structure appelée également « morphologie nanostructurée »).

A cet effet, et selon un premier aspect, l'invention a pour objet une membrane de PVDF comprenant une surface superhydrophobe comprenant une structure rugueuse à
15 l'échelle nanométrique et des nodules cristallins interconnectés. Avantageusement, ladite surface superhydrophobe présente un angle de contact à l'eau égal ou supérieur à 150°C.

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

20 L'invention sera maintenant décrite en détail.

Les membranes hydrophobes de PVDF sont employées à large échelle grâce à leurs multiples qualités : hydrophobicité, résistance thermique, résistance chimique, résistance aux radiations UV, etc. Le PVDF est un polymère semi-cristallin contenant une phase cristalline et une phase amorphe. La phase cristalline confère une bonne stabilité
25 thermique, alors que la phase amorphe confère de la flexibilité aux membranes fabriquées en ce polymère. Il est souhaitable de disposer de membranes de PVDF dont certaines propriétés ont été améliorées davantage. Une voie développée au cours des dernières années vise à augmenter les propriétés d'hydrophobicité des membranes de PVDF, tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques, ce qui les rendraient encore plus aptes à
30 certaines applications industrielles, telles que la distillation membranaire, la filtration, les batteries Li-ion, etc.

Les techniques employées précédemment pour préparer des membranes de PVDF à hydrophobicité élevée sont basées sur la séparation de phases induite par exemple par

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

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

Les membranes de PVDF selon l'invention comprennent une surface
 10 superhydrophobe comprenant une structure rugueuse à l'échelle nanométrique et des nodules cristallins interconnectés. Avantageusement, ladite surface superhydrophobe présente un angle de contact à l'eau égal ou supérieur à 150°C. Les images de microscopie électronique à balayage montrent que lesdits nodules présentent une morphologie de type fleur. Par ailleurs, les membranes de PVDF selon l'invention présentent un volume poreux
 15 supérieur à 70%, de préférence supérieur à 75% et avantageusement égal ou supérieur à 80%.

La structure des membranes de PVDF selon l'invention est du type bi-continue (ou co-continue), appelée également interconnectée. Ce type de structure est obtenu lorsque la séparation de phase a lieu par décomposition spinodale, à la différence de la séparation de
 20 phase par nucléation et croissance qui conduit à une phase dispersée sous forme de nodules sphériques. La notion de « phase » peut être définie comme étant une portion de matière « uniforme » qui a des propriétés stables et reproductibles. Autrement dit, les propriétés d'une phase sont exclusivement fonction des variables thermodynamiques et sont indépendantes du temps.

25 La membrane de PVDF superhydrophobe selon l'invention se caractérise par la présence d'une structure hiérarchique micrométrique (les nodules cristallins) et nanométrique (les structures en forme de fleur) qui est à l'origine de la propriété super hydrophobe. Ce type de structure permet de piéger l'air et empêche un contact étroit de l'eau avec la surface ce qui entraîne des angles de contact très élevés.

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

Dans un premier temps, le PVDF est dissout dans un solvant, choisi par exemple dans la liste : HMPA, DMAc, NMP, DMF, DMSO, TMP, TMU. La solution homogène

obtenue est déposée sur une plaque de verre puis étalée à l'aide d'un couteau. La plaque de verre est alors posée dans un premier bain coagulant contenant soit un alcool de bas poids moléculaire tel que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol ou l'isopropanol, soit un alcool de plus haut poids moléculaire tel que le n-butanol, le n-octanol ou le n-décanol. Ladite plaque est ensuite posée dans un second bain d'eau, puis elle est séchée.

Des membranes comprenant une surface superhydrophobe, comprenant une structure rugueuse à l'échelle nanométrique, et des nodules cristallins interconnectés ont été obtenues lorsque l'alcool était le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol ou le n-butanol. Les nodules sont interconnectés et présentent une morphologie « fleur » comme montré dans la figure 1 annexée, qui illustre la précipitation du PVDF lorsque le non-solvant est l'isopropanol.

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

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

La taille des pores, la porosité et la morphologie des nodules depuis des nodules rugueux jusqu'à des nodules denses dans une structure bi-continue en passant par des nodules « fleurs » de toutes formes peuvent être obtenus en jouant sur la concentration en polymère, la température et l'alcool considéré (Figure 2).

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

L'emploi de la microscopie FTIR a permis d'étudier le processus de cristallisation au cours de la réaction de coagulation. Lorsque des alcools de bas poids moléculaire sont employés comme non-solvants, le mécanisme L-L (de précipitation) domine celui de

cristallisation. La cristallisation continue de se produire séquentiellement, mais seule la phase de polymère riche en isopropanol peut former des nodules. Comme la cristallisation a eu lieu pendant la phase L-L, la membrane est formée de nodules avec une surface très rugueuse (nodules de type fleur).

- 5 Lorsque des alcools de haut poids moléculaire sont employés comme non-solvant, la courbe de séparation L-L a été déplacée vers le non-solvant. La cristallisation a prévalu sur la démixion L-L. Par conséquent, la chaîne polymérique forme des nodules denses grâce à la cristallisation avant la phase de séparation L-L.

10 Exemple de réalisation

- Une solution homogène de PVDF à 20% en poids est préparée en dissolvant celui-ci dans NMP à 60°C. La solution obtenue est déposée sur une plaque de verre puis étalée à l'aide d'un couteau dont l'entrefer est fixé à 250 µm. La plaque de verre est alors posée dans un premier bain coagulant contenant un alcool de bas poids moléculaire tel que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol ou l'isopropanol, ou un alcool de plus haut poids moléculaire tel que le n-butanol, le n-octanol ou le n-décanol. La durée de l'immersion dans ce premier bain varie de quelques secondes jusqu'à quelques minutes.

Ladite plaque est ensuite posée dans un second bain d'eau, puis elle est séchée à température ambiante.

20

Abréviations :

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

REVENDICATIONS

- 5 1. Membrane de PVDF comprenant une surface superhydrophobe comprenant une structure rugueuse à l'échelle nanométrique et des nodules cristallins interconnectés.
2. Membrane selon la revendication 1 dans laquelle ladite surface superhydrophobe présente un angle de contact à l'eau égal ou supérieur à 150°C.
- 10 3. Membrane selon l'une des revendications 1 ou 2 dans laquelle lesdits nodules présentent une morphologie de type fleur.
4. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 présentant un volume poreux supérieur à 70%, de préférence supérieur à 75% et avantageusement égal ou supérieur à 80%.
- 15 5. Procédé de fabrication de la membrane de PVDF selon l'une des revendications 1 à 4 par précipitation d'une solution de PVDF dans un premier bain consistant en un alcool, suivie d'une immersion dans un deuxième bain contenant de l'eau.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel ledit alcool est soit un alcool de bas poids moléculaire tel que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol ou l'isopropanol, soit un alcool de plus haut poids moléculaire tel que le n-butanol, le n-octanol ou le
20 n-décanol.
7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6 dans lequel ledit alcool est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol et le n-butanol.
8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 dans lequel ledit alcool est l'isopropanol.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8 dans lequel la solution de PVDF est préparée en dissolvant le PVDF dans un solvant choisi dans la liste : HMPA, DMAc, NMP, DMF, DMSO, TMP, TMU.
- 30 10. Procédé selon l'une des revendications 5 à 9 dans lequel la membrane de PVDF est préparée successivement par dépôt de ladite solution de PVDF sur une plaque, précipitation dans lesdits premier et deuxième bain puis séchage.

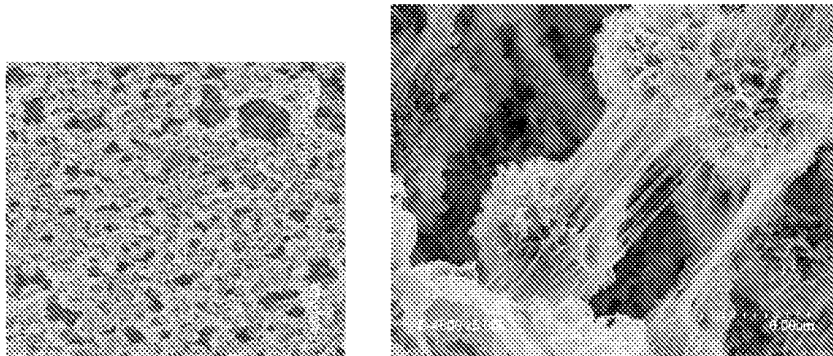


Fig. 1

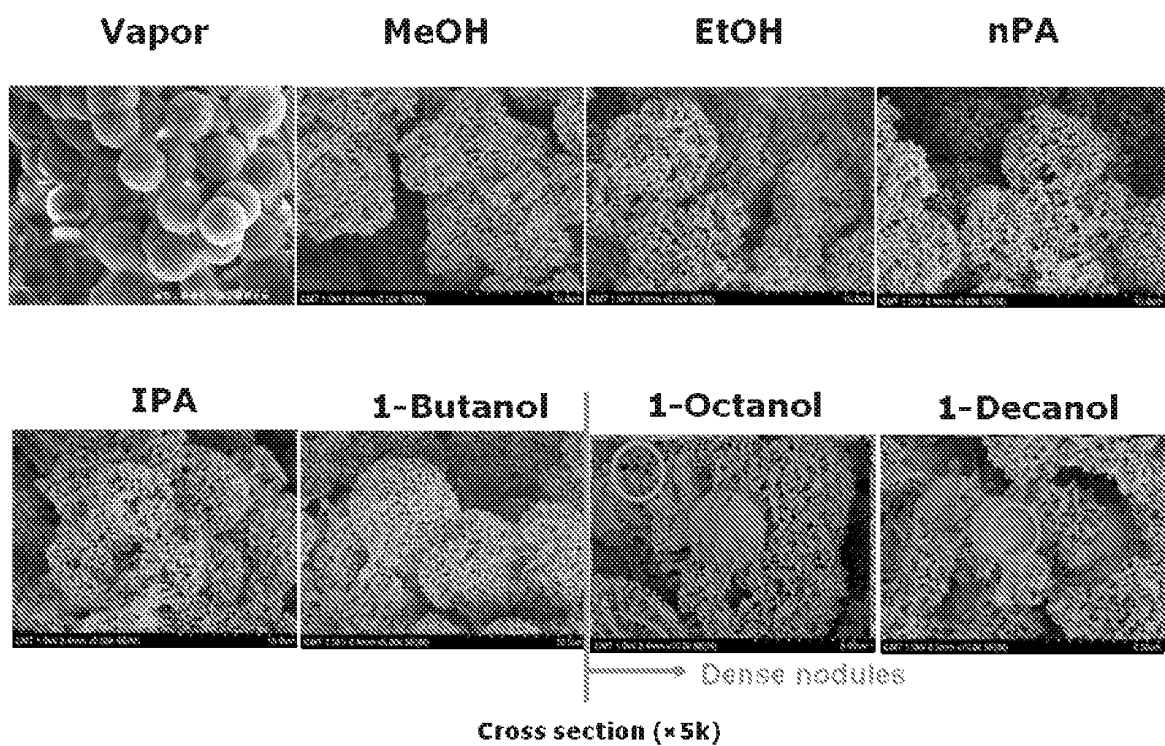


Figure 2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 744026
FR 1059604

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	MAO PENG ET AL: "Porous Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane with Highly Hydrophobic Surface", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK, US, vol. 98, no. 3, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 1358-1363, XP007918823, ISSN: 0021-8995, DOI: DOI:10.1002/APP.22303 [extrait le 2005-08-12] * Titel; page 163; figure 4 * * le document en entier *	1-3	B01D71/34 B01D69/02 B01D69/06 B01D67/00
X	GUGLIUZZA A ET AL: "New performance of hydrophobic fluorinated porous membranes exhibiting particulate-like morphology", DESALINATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 240, no. 1-3, 15 mai 2009 (2009-05-15), pages 14-20, XP026010563, ISSN: 0011-9164, DOI: DOI:10.1016/J.DESAL.2008.07.007 [extrait le 2009-03-18] * 3.1 Membrane preparation, 3.2 Membrane morphology; page 17; figures 1b,4 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juin 2011		Hennebrüder, K	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 744026
FR 1059604

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	KUO C Y ET AL: "Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation", DESALINATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 233, no. 1-3, 15 décembre 2008 (2008-12-15), pages 40-47, XP025712435, ISSN: 0011-9164, DOI: DOI:10.1016/J.DESAL.2007.09.025 [extrait le 2008-10-29] * 2. Experimental *	5-7,9,10	
X	----- US 2006/180543 A1 (KOOLS WILLEM [US]) 17 août 2006 (2006-08-17) * exemples II,III *	5-7,9,10	
X	----- US 6 994 811 B2 (KOOLS WILLEM [US]) 7 février 2006 (2006-02-07) * exemple II *	5-7,9,10	
	-----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juin 2011		Hennebrüder, K	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1059604 FA 744026

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **14-06-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006180543 A1	17-08-2006	US 2010200493 A1	12-08-2010
US 6994811 B2	07-02-2006	US 2003209486 A1	13-11-2003