

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **3 003 258**

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

②1 N° d'enregistrement national : **13 52170**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 F 259/08 (2013.01), B 01 D 71/78, C 02 F 1/44, 103/08, H 01 M 8/02, 4/62, C 08 L 51/06, 27/16**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 **Date de dépôt** : 12.03.13.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 19.09.14 Bulletin 14/38.

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** :

**Demande(s) d'extension** :

⑦1 **Demandeur(s)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme — FR et UNIVERSITE MONTPELLIER 2 Etablissement public — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : BONNET ANTHONY, FLAT JEAN-JACQUES, RAMFEL BARBARA, QUINEBECHE SEBASTIEN, LIENAFALIVIE, MONGE SOPHIE, AMEDURI BRUNO et ROBIN JEAN-JACQUES.

⑦3 **Titulaire(s)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme, UNIVERSITE MONTPELLIER 2 Etablissement public.

⑦4 **Mandataire(s)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑤4 **PROCEDE DE GREFFAGE RADICALAIRE DE MONOMERES INSATURES SUR DES POLYMERES FLUORES.**

⑤7 La présente invention concerne un procédé de greffage radicalaire d'un ou plusieurs monomères insaturés, un au moins étant fonctionnel, sur des polymères fluorés. Le procédé selon l'invention comprend une étape durant laquelle un nitroxyde utilisé seul ou avec un peroxyde agit comme capteur de radicaux, suivie d'une étape de greffage desdits monomères insaturés. Cette nouvelle voie de modification des polymères fluorés par une chimie moins agressive et moins destructrice permet d'obtenir des polymères fluorés plus réactifs de manière reproductible, à l'échelle industrielle et dans des conditions économiques plus favorables.

FR 3 003 258 - A1



## PROCEDE DE GREFFAGE RADICALAIRE DE MONOMERES INSATURES SUR DES POLYMERES FLUORES

### Domaine de l'invention

5 La présente invention concerne un procédé de greffage radicalaire d'un ou plusieurs monomères insaturés, un au moins étant fonctionnel, sur des polymères fluorés. L'invention concerne également les polymères fluorés greffés ainsi obtenus et leurs diverses application.

### 10 Arrière-plan technique

La modification chimique des polymères fluorés permet d'améliorer leurs propriétés, notamment leur adhésion et leur compatibilité avec d'autres polymères et/ou avec des matériaux non-polymères. En effet, les polymères fluorés, par exemple ceux à base de fluorure de vinylidène  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  (VDF) tels que le PVDF (polyfluorure de vinylidène) sont connus pour offrir d'excellentes propriétés de stabilité mécanique, une très grande inertie chimique, ainsi qu'une bonne résistance au vieillissement. Cependant, cette inertie chimique des polymères fluorés fait qu'il est difficile de les peindre, coller ou de les associer à d'autres matériaux, excepté certains poly(méth)acrylates d'alkyle tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), limitant ainsi les possibilités de réaliser des structures multicouches par coextrusion.

20 Pour pallier à cet inconvénient, divers procédés ont été proposés, dans lesquels une fonction réactive est fixée sur un polymère fluoré. Ce polymère fluoré ainsi modifié peut être plus facilement collé ou associé à d'autres matériaux.

Un premier type de procédé consiste à greffer un monomère insaturé sur un polymère fluoré préalablement irradié par un faisceau d'électrons, d'ions, de rayons X ou gamma, etc. Ces faisceaux sont très énergétiques et coupent indifféremment les liaisons C-C, C-H ou C-F, ce qui conduit à la destruction partielle de l'échantillon avec apparition de fonctions hydroxydes, peroxydes et/ou hydroperoxydes à la surface du polymère. Le greffage peut être réalisé en trois étapes par polymérisation radicalaire contrôlée notamment après fonctionnalisation des groupes hydroxydes (ATRP ou NMP) ou par polymérisation amorcée par la chaleur ou le rayonnement. La demanderesse avait déjà proposé dans le document EP 1 484 346 de mélanger à l'état fondu un polymère fluoré et un monomère fonctionnel qu'on veut greffer sur ledit polymère fluoré, puis d'irradier

le mélange obtenu se présentant sous forme divisée telle que des granulés, pour obtenir le greffage du monomère fonctionnel sur le polymère fluoré. Ce procédé de greffage par irradiation fait appel à des techniques coûteuses en énergie et nécessite des installations très particulières.

- 5 Un autre type de procédé de greffage consiste à traiter le polymère fluoré avec une base, telle que la soude. Le PVDF est un polymère stable et résistant aux acides mais pas aux bases. En présence de bases suffisamment fortes, des atomes d'hydrogène sont arrachés créant à la surface du PVDF des fonctions époxyde et cétone qui sont réduites en fonction hydroxyle. Ces fonctions servent ensuite à immobiliser des amorceurs type
- 10 ATRP ou RAFT sur le polymère pour permettre d'amorcer une polymérisation radicalaire contrôlée. La fonctionnalisation à la soude présente comme inconvénient de passer par une étape de déshydrofluoration qui génère de l'acide fluorhydrique (dangereux) et qui est difficile à contrôler.

Un troisième procédé de greffage utilise l'ozone pour introduire des fonctions peroxydes à la surface du polymère fluoré. Le traitement à l'ozone est souvent suivi

15 d'une exposition à l'air qui permet la formation de fonctions hydroperoxydes. Ce procédé reste cependant difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. De plus, les temps d'exposition sont généralement longs ; la réaction est difficile à contrôler et peu de sites sont créés.

- 20 Un autre type de procédé de greffage utilise un traitement au plasma du polymère fluoré. Avec ce mode d'activation, tous les types de liaisons covalentes C-H, C-F et C-C sont coupées indifféremment dans la chaîne du polymère fluoré, créant des radicaux. Des fonctions de type peroxyde et hydroperoxyde sont ainsi formées à la surface du polymère. Le greffage peut ensuite être réalisé par polymérisation radicalaire
- 25 conventionnelle ou contrôlée (ATRP, NMP, ...) ou polymérisation amorcée thermiquement ou par rayonnement. Cette technique est très agressive envers le polymère fluoré et demande un nombre d'étapes important (activation, fonctionnalisation et enfin polymérisation). De plus, le plasma est difficile à réaliser sur des poudres et est généralement appliqué à des pièces préparées par des procédés
- 30 plasturgiques.

Il existe donc un réel besoin de mettre au point un procédé alternatif de greffage de polymères fluorés, qui permet de pallier aux inconvénients précités de sorte à obtenir

des polymères fluorés plus réactifs de manière reproductible, à l'échelle industrielle et dans des conditions économiques plus favorables.

La présente invention se propose de développer une nouvelle voie de modification des polymères fluorés par une chimie moins agressive et moins destructrice. Il a maintenant été trouvé que, pour le greffage de polymères fluorés, notamment du PVDF, l'emploi de nitroxydes permettait d'arracher des atomes (proton ou éventuellement fluor), conduisant ainsi, par la suite, à des réactions de greffage avec un contrôle de la longueur des greffons.

## 10 **Résumé de l'invention**

La présente invention a pour objet un procédé de greffage d'un ou plusieurs monomères insaturés, un au moins étant fonctionnel, sur un polymère fluoré, ledit procédé comprenant une étape d'amorçage par une espèce radicalaire de type nitroxyde ou dérivée (nitroxyde, alcoxyamine, aminyls), utilisée seule ou en présence d'un amorceur de type peroxyde, suivie d'une étape de greffage desdits monomères insaturés. Avantagusement, le procédé de greffage selon l'invention a lieu en solution ou à l'état fondu.

Le procédé faisant l'objet de la présente invention présente l'avantage de ne pas nécessiter d'équipements spécifiques et coûteux et d'être reproductible, ce qui permet de l'appliquer efficacement à l'échelle industrielle.

Les structures polymères fluorées greffées obtenues par le procédé de l'invention trouvent de nombreuses applications notamment dans le domaine des membranes de filtration (incluant aussi les membranes de désalinisation d'eau de mer) mais aussi pour les membranes de piles à combustible et les électrolytes polymères ou liants utilisés dans les composants de batteries aux ions lithium. Ils sont également utilisés comme additifs pour permettre une meilleure miscibilité, ou améliorer les propriétés d'adhésion, émulsifiantes, ou encore l'hydrophilie du PVDF non modifié. D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description détaillée du procédé de greffage selon l'invention qui va suivre.

### Description détaillée de l'invention

Le procédé selon l'invention est basé sur le greffage radicalaire d'un ou plusieurs monomères insaturés, un au moins étant fonctionnel, sur les chaînes d'un polymère fluoré tel que le poly(fluorure de vinylidène), PVDF, amorcé par un nitroxyde utilisé  
5 seul ou en combinaison avec un peroxyde choisi parmi le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de tert-butyle, le peroxyde de lauryle et le peroxyde d'hydroxycumyle.

Les réactions ont lieu en solution ou à l'état fondu.

Lorsque le procédé est conduit à l'état fondu, il consiste à introduire le polymère (sous forme de granulés ou sous une autre forme), le ou les monomères insaturés, un au moins  
10 étant fonctionnel, le nitroxyde éventuellement accompagné d'un peroxyde dans un « réacteur » connu de l'Homme de l'Art pour conduire le procédé dit d'« extrusion réactive ». A titre d'exemples de tels « réacteurs », on peut citer les extrudeuses doublevis co-rotatives, les co-malaxeurs ou les mélangeurs internes. Le mélange est réalisé à des températures comprises entre 180 et 250°C tout en restant en dessous de la  
15 température de début de dégradation du polymère fluoré.

Lorsque le procédé est réalisé en solution, le solvant utilisé est choisi parmi la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylacétamide (DMAc).

Le ou les monomères insaturés sont choisis parmi les monomères vinyliques, styréniques, les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides, N-vinylpyrrolidone,  
20 et autres couples/systèmes de co-monomères (styrène/anhydride maléique et autres).

Par « monomères fonctionnels » on entend tout monomère insaturé portant une fonction chimique apte à conférer la propriété applicative attendue au polymère fluoré (adhésion, hydrophilie, hydrophobie, réticulation, acidité pour les membranes de piles à  
25 combustible, conduction des ions lithium...).

Selon un mode de réalisation, un des monomères insaturés est porteur d'une fonction de type anhydride cyclique, époxyde, acide carboxylique, carbonate, oligo(oxyéthylène) tel que les PEG, ou trialkoxysilane. Ceci permet de conduire à l'obtention de polymères fluorés greffés fonctionnalisés, qui présentent des propriétés d'adhésion et compatibilité  
30 avec d'autres polymères améliorées par rapport aux mêmes polymères greffés mais non-fonctionnalisés.

A titre d'exemples de ces monomères fonctionnels, on peut citer :

- les acides insaturés comme l'acide acrylique, méthacrylique et leurs esters ;
- les silanes fonctionnels comme le vinyltrialkoxysilane, vinylméthylalkoxysilane, vinylméthylalkoxysilane;
- les anhydrides d'acides carboxyliques insaturés comme l'anhydride maléique ou l'anhydride itaconique ;
- les monomères insaturés porteurs de fonctions époxyde, carbonate, hydroxyle, amine, sulfonate, sulfonamide ou phosphate.

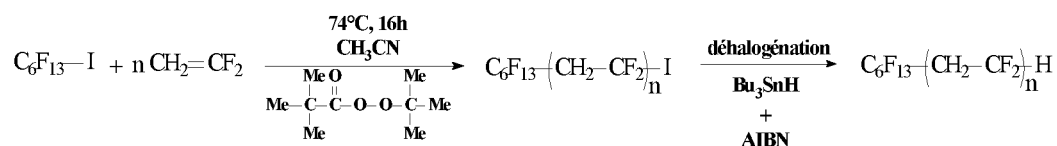
Le nitroxyde utilisé comme capteur de radicaux est capable, d'une part, d'amorcer la réaction de greffage après arrachement des atomes d'hydrogène (ou éventuellement de fluor) de la chaîne du polymère fluoré, et d'autre part, de contrôler la longueur des greffons lors de la réaction de greffage. Avantagement, le nitroxyde utilisé dans le procédé selon l'invention est choisi parmi le (2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxy nitroxyde) (DPAIO) et ses dérivés. D'autres nitroxydes abstraiteurs d'hydrogènes tels que le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (TEMPO), le 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide (TIPNO), *N*-(2-méthylpropyl)-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-*N*-oxyl (SG1), le phthalimide-*N*-oxyl (PINO), des alkoxyamines ou des aminyls ou autres peuvent être utilisés.

Les travaux préliminaires effectués ont montré que les nitroxydes (TEMPO et DPAIO) utilisés seuls étaient de très mauvais arracheurs de protons dans des solvants autres que la NMP. En revanche, dans la NMP (ou le DMF), il est possible d'arracher des protons (ou éventuellement fluor) en présence ou absence d'un peroxyde ou hydroperoxyde. Ce résultat démontre l'effet du solvant sur le greffage du nitroxyde : des essais effectués parallèlement dans la *N*-méthyl pyrrolidone et le DMF ont montré que le greffage est beaucoup plus efficace dans la NMP. Ceci implique alors une participation du solvant au mécanisme de greffage. Par ailleurs, la modification des PVDFs est due à une caractéristique intrinsèque aux oligomères de PVDF employés: mode de préparation, masse molaire mais surtout taux d'inversion. Les oligomères ont été utilisés comme modèles de manière à finement caractériser les produits obtenus et à apporter la preuve d'un greffage effectif de polymères sur le PVDF. Les résultats obtenus peuvent être extrapolés à n'importe quel polymère de type PVDF, quelle que soit sa masse molaire. Le solvant privilégié lors de l'étape d'arrachement et du greffage est la NMP mais d'autres solvants peuvent être utilisés. Selon un mode de réalisation, le nitroxyde utilisé est le DPAIO qui a donné les meilleurs taux molaires de greffage en présence de NMP.

Le PVDF modifié par un nitroxyde, PVDF-g-DPAIO, a ensuite été utilisé comme macro-amorceur pour de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères insaturés, l'un d'entre eux au moins étant fonctionnel. L'analyse par RMN/DOSY (Diffusion Order Spectroscopy) des échantillons (après dialyse) a permis de montrer que le DPAIO est bien greffé sur le PVDF et qu'ensuite, le monomère insaturé se greffe lui aussi sur l'oligomère. Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

### Exemple 1 : Synthèse des molécules modèles par ITP

10 Des oligomères de PVDF ont été préparés par polymérisation radicalaire par transfert d'iode (ITP).



15 La polymérisation s'effectue dans l'acétonitrile à 74°C dans un réacteur en Hastelloy équipé d'un manomètre, de vannes d'introduction et d'un agitateur mécanique. L'amorceur utilisé est le *tert*-butylperoxyvalate (TBPPI) et l'agent de transfert iodé est le 1-iodoperfluorohexane C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>I (R<sub>F</sub>I). Le rapport molaire monomère/agent de transfert/amorceur est de 100/1/0,1. Après la polymérisation, deux fractions sont récupérées :

20 une première fraction soluble et une seconde fraction insoluble dans l'acétonitrile. Les fractions sont ensuite précipitées dans l'hexane puis caractérisées par RMN <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F. Le produit brut subit ensuite une réduction par action de l'hydruide de tributylétain afin d'éliminer l'iode du bout de chaîne. Le PVDF est ensuite fractionné par précipitations successives : la fraction soluble dans l'acétonitrile est dissoute dans l'acétone alors que

25 la fraction insoluble dans l'acétonitrile est dissoute dans le DMF froid. Chaque fraction est caractérisée par RMN <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F. Les spectres RMN montrent que le pic à 3,7 ppm a disparu confirmant l'élimination totale de l'iode de bout de chaîne. Le spectre RMN <sup>19</sup>F confirme également cela avec la disparition des pics à -109 et -39 ppm ainsi qu'une augmentation de celui à -107 ppm caractéristique du CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-H de bout de chaîne et la

30 présence d'un doublet de multiplet centré à -114,8 ppm.

Les résultats de la caractérisation par RMN <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F, SEC sont présentés dans le Tableau 1 :

	DP <sub>theo</sub>	M <sub>n,RMN</sub> (g/mol)	M <sub>n,SEC</sub>	I <sub>p</sub>	taux d'inversion en RMN <sup>1</sup> H
PVDF <sub>20</sub>	20	1700	2500 <sup>a</sup>	1,2	6%
PVDF <sub>60</sub>	60	3800	4300 <sup>b</sup>	1,2	5%

<sup>a</sup> chromatographie par exclusion stérique (SEC) - THF détection RI, étalons PS

<sup>b</sup> chromatographie par exclusion stérique - DMF + 1% LiBr détection RI, étalons PMMA

5 Tableau 1. Résultats de la caractérisation des PVDF synthétisés.

### Exemple 2 : Greffage de nitroxyde sur les oligomères de PVDF

10 Dans un second temps, ces oligomères mis en réaction avec du DPAIO seul ou en présence d'un amorceur de type peroxyde ont permis de démontrer la fixation de DPAIO sur la chaîne polymère. Elle s'accompagne d'une baisse du taux d'enchainements tête-tête qui pourrait indiquer que ces deux phénomènes sont liés.

Le PVDF modifié est purifié par cryo-distillation du solvant puis par des précipitations successives dans l'hexane. Le produit séché, sous un vide poussé, est caractérisé par  
15 RMN <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F et chromatographie d'exclusion stérique (CES) détection RI et UV selon la nature du nitroxyde utilisé. Dans certains essais, le peroxyde de benzoyle a aussi été utilisé comme arracheur de protons (t<sub>1/2</sub> = 1h à 90°C).

Les données relatives au greffage de DPAIO sur les oligomères de PVDF préparés  
20 comme décrit à l'exemple 1, en absence et en présence de peroxyde de benzoyle figurent dans le tableau 2.

Entrée	Nom échantillon	PVDF de départ	nitroxyde / motif VDF (%)	Arracheur de protons % radical / nitroxyde	Solvant	Taux molaires de greffage (calculé par RMN <sup>1</sup> H) (%)	Taux d'inversion résiduels après greffage (calculé par RMN <sup>1</sup> H) (%)
1	LL 300	PVDF <sub>20</sub>	15%	peroxyde de benzoyle 55%	NMP	1	2
2	LL 301	PVDF <sub>20</sub>	15%	aucun	NMP	2	< 1
3	LL 302	PVDF <sub>20</sub>	15%	aucun	NMP	2,5	< 2
3	LL 313	PVDF <sub>20</sub>	15%	aucun	NMP	< 0,5	4,5
3	LL 314	PVDF <sub>20</sub>	15%	aucun	NMP	0,6	< 2
4	LL 344	PVDF <sub>20</sub>	15%	aucun	DMF	< 0,5	3
5	LL 335	PVDF <sub>60</sub>	15%	aucun	NMP	< 1	5
6	LL 336	PVDF <sub>60</sub>	15%	aucun	DMF	0	5

Tableau 2. Caractéristiques des PVDF modifiés en présence du nitroxyde de type DPAIO.

Tous ces oligomères de PVDF modifiés ont ensuite été utilisés comme macroamorceurs lors de la polymérisation d'un monomère insaturé.

### Exemple 3 : Polymérisation du styrène à partir du PVDF greffé par le nitroxyde

5

Un seul exemple dans la littérature décrit le greffage du polystyrène sur du PVDF mais aucune preuve n'est donnée quant au greffage effectif du nitroxyde et du greffon PS sur le PVDF (*Macromolecules* **2004**, 37, (26), 9909-15). De plus, dans ce cas particulier, le PVDF est irradié (technique coûteuse et agressive), ce qui provoque la destruction partielle du polymère.

Dans la présente invention, des chaînes de polystyrène (PS) ont effectivement été greffées sur les oligomères de PVDF modifiés par les nitroxydes. Les résultats de ces essais sont regroupés dans le tableau 3. Pour chaque essai, un "blanc" a été effectué (c'est-à-dire une homopolymérisation thermique du styrène) afin de différencier dans les échantillons l'homopolymère PS formé thermiquement du copolymère greffé PVDF-g-PS.

Entrée	Nom de l'échantillon	Macroamorceur PVDF-g-nitroxyde	Nature du macroamorceur	eq de styrène par rapport au motif VDF	Purification	% molaire de styrène greffé/VDF
9a	LL 303	LL 300	PVDF-g-DPAIO	1	dialyse	11
9b	LL 309	LL 300	PVDF-g-DPAIO	5	dialyse	25
10a	LL 304	LL 301	PVDF-g-DPAIO	1	dialyse	20
10b	LL 310	LL 301	PVDF-g-DPAIO	5	dialyse	50
11	LL 305	LL 302	PVDF-g-DPAIO	1	précipitation	-
12	LL 315	LL 313	PVDF-g-DPAIO	6	précipitation	-
13	LL 326	LL 314	PVDF-g-DPAIO	5	précipitation	-
16	LL 345	LL 335	PVDF-g-DPAIO	5	dialyse	11

Tableau 3. Caractéristiques des copolymères greffés PVDF-g-PS

20

Les produits de polymérisation du styrène à partir de ces macroamorceurs ont été purifiés dans un premier temps par précipitation dans l'hexane, pour éliminer le DPAIO non greffé et les traces de solvant, puis par dialyse dans le THF avec une membrane en cellulose régénérée (MWCO 25000). Le taux de greffage est passé de 11 à 25%

molaire/VDF quand la quantité de monomère de départ est multipliée par 5 (conformément aux entrées 9a et 9b du Tableau 3). Ceci nous indique que l'homopolymérisation du styrène reste majoritaire. Les produits dialysés ont également été caractérisés par RMN/DOSY et analyse thermogravimétrique (ATG) qui ont  
5 confirmé que le PS est bien greffé au PVDF et que le produit dialysé est pur.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de greffage d'un ou plusieurs monomères insaturés, un au moins étant  
5 fonctionnel, sur un polymère fluoré, ledit procédé comprenant une étape durant laquelle un nitroxyde utilisé seul ou avec un peroxyde agit comme capteur de radicaux, suivie d'une étape de greffage desdits monomères insaturés.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les réactions ont lieu en solution, le solvant utilisé étant choisi parmi la N-méthyl-2-pyrrolidone, le diméthylformamide, le  
10 diméthylsulfoxyde ou le diméthylacétamide.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les réactions ont lieu à l'état fondu.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ledit polymère fluoré est le poly(fluorure de vinylidène).
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ledit monomère  
15 insaturé est sélectionné parmi les monomères vinyliques, styréniques, les monomères (méth)acryliques, les (méth)acrylamides et la N-vinylpyrrolidone.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le nitroxyde est sélectionné parmi le 2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxy nitroxyde, le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl, le 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-  
20 nitroxyde, le *N*-(2-méthylpropyl)-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-*N*-oxyl, le phthalimide-*N*-oxyl, les alkoxyamines et les aminyls.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le peroxyde est choisi parmi le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de tert-butyle, le peroxyde de lauryle et le peroxyde d'hydroxycumyle.
- 25 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel l'étape d'amorçage a lieu en présence de 2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxy nitroxyde et de peroxyde de benzoyle.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel ledit monomère insaturé fonctionnel est porteur d'une fonction de type anhydride cyclique, acide carboxylique, époxyde, trialkoxysilane, hydroxyle, carbonate ou oligo(oxyéthylène).
- 30 10. Polymère fluoré greffé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 9.
11. Utilisation d'un polymère fluoré greffé obtenu selon l'une des revendications 1 à 9 dans le domaine des membranes de filtration ou de désalinisation d'eau de mer.

12. Utilisation d'un polymère fluoré greffé obtenu selon l'une des revendications 1 à 9 dans le domaine des membranes de piles à combustible ou comme liant pour batteries aux ions lithium.

13. Utilisation d'un polymère fluoré greffé obtenu selon l'une des revendications 1 à 9 comme additif pour le PVDF.

10

15

20

25

30


**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement  
national
 établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

 FA 782890  
FR 1352170

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	SVANTE HOLMBERG ET AL: "Versatile Synthetic Route to Tailor-Made Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications by Combination of Radiation Chemistry of Polymers with Nitroxide-Mediated Living Free Radical Graft Polymerization", MACROMOLECULES, vol. 37, no. 26, 23 novembre 2004 (2004-11-23), pages 9909-9915, XP055095764, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma0353641 scheme 3; * abrégé *	1,4-6, 10-13	C08F259/08 B01D71/78 C02F1/44 C02F103/08 H01M8/02 H01M4/62 C08L51/06 C08L27/16
X	----- WO 2008/090257 A1 (OESTERBACKA RONALD [FI]; WILEN CARL-ERIK [FI]; BAECKLUND TOMAS [FI]; K) 31 juillet 2008 (2008-07-31) * page 18, ligne 30 - page 19, ligne 10 * -----	1,4-6,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C08F B01D H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 janvier 2014		Degrendel, Magali	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		.....	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 782890  
FR 1352170

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 2(complètement); 1, 4-13(en partie)

Les réactions ont lieu en solution

---

2. revendications: 3(complètement); 1, 4-13(en partie)

les réactions ont lieu à l'état fondu

---

Toutes les inventions ont cependant été recherchées.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1352170 FA 782890**

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 **13-01-2014**

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
WO 2008090257 A1	31-07-2008	CN 101652875 A	17-02-2010
		EP 2108198 A1	14-10-2009
		JP 2010517284 A	20-05-2010
		KR 20090115942 A	10-11-2009
		US 2010032661 A1	11-02-2010
		WO 2008090257 A1	31-07-2008
-----			