



(51) Classification internationale des brevets :

C08F 214/18 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
C08F 214/24 (2006.01) B01D 71/82 (2006.01)
C08F 230/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
C08F 8/40 (2006.01) C08F 216/18 (2006.01)
C08F 8/20 (2006.01) C08F 8/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2010/065687

(22) Date de dépôt international :

19 octobre 2010 (19.10.2010)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0957407 22 octobre 2009 (22.10.2009) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue
Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016
Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : TAYOUO,
Russell [FR/FR]; R.U. du Triplet (Studio 2080), 75
Avenue Augustin Fliche, F-34096 Montpellier (FR).
DAVID, Ghislain [FR/FR]; 267 Avenue des Frères
Bühler, F-34080 Montpellier (FR). AMEDURI, Bruno
[FR/FR]; 26 rue Louis Roumieux, F-34000 Montpellier
(FR). ROUALDES, Stéphanie [FR/FR]; 480 Avenue du
Major Flandre, Bâtiment A2, F-34090 Montpellier (FR).
GALIANO, Hervé [FR/FR]; 9 rue Claudie Deshayes,
F-37700 La Ville Aux Dames (FR). BIGARRE, Janick
[FR/FR]; 17 rue Bara, F-37000 Tours (FR).

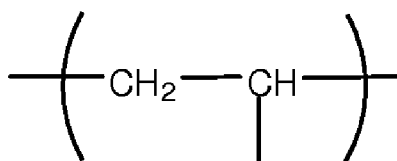
(74) Mandataires : ILGART, Jean-Christophe et al.;
Brevaux, 95, rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,

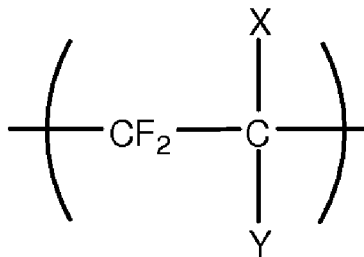
[Suite sur la page suivante]

(54) Title : COPOLYMERS INCLUDING PHOSPHONATES AND/OR PHOSPHONIC ACID GROUPS USEFUL FOR FORMING FUEL CELL MEMBRANES

(54) Titre : COPOLYMERES COMPRENANT DES GROUPES PHOSPHONATES ET/OU ACIDE PHOSPHONIQUE UTILISABLES POUR CONSTITUER DES MEMBRANES DE PILE A COMBUSTIBLE



(I)



(II)

(57) Abstract : The invention relates to copolymers including at least one repetitive pattern of the following formula (I), and at least one repetitive pattern of the following formula (II), where: - R¹ is an alkylene group; - Z is a -PO₃R₃R₄ group; R₃ and R₄ are, independently from each other, a hydrogen atom, an alkyl group, and a cation; and - X and Y are, independently from each other, a halogen atom, and a perfluorocarbon group.

(57) Abrégé : L'invention a trait à des copolymères comprenant au moins un motif répétitif de formule (I) suivante: et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante: dans lesquelles: - R¹ est un groupe alkylène; - Z est un groupe -PO₃R₃R₄, R₃ et R₄ représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un cation; - X et Y représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'halogène, un groupe perfluorocarboné.





SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

**COPOLYMERES COMPRENANT DES GROUPES PHOSPHONATES ET/OU
ACIDE PHOSPHONIQUE UTILISABLES POUR CONSTITUER DES
MEMBRANES DE PILE A COMBUSTIBLE**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à des
5 copolymères fluorés originaux comprenant des groupes
phosphonates et/ou acide phosphonique (éventuellement
sous forme de sels) ainsi qu'à leur procédé de
préparation.

Ces copolymères, présentant d'excellentes
10 capacités physico-chimiques, en particulier, en termes
de capacités d'échange ionique, de stabilité thermique
et de stabilité chimique, peuvent trouver leur
application dans la préparation de membranes
échangeuses d'ions, destinées aux piles à combustible,
15 en particulier de piles à combustible PEMFC (signifiant
« Proton Exchange Membrane Fuel Cell » pour « Pile à
combustible à membrane échangeuse de protons ») et DMFC
(signifiant « Direct Methanol Fuel Cell » pour « Pile à
combustible directe au méthanol »).

20 **ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

Une pile à combustible comporte,
classiquement, un empilement de cellules élémentaires,
au sein desquelles a lieu une réaction électrochimique
entre deux réactifs qui sont introduits de manière
25 continue. Le combustible, tel que l'hydrogène, pour les
piles fonctionnant avec des mélanges hydrogène/oxygène
(PEMFC) ou le méthanol pour des piles fonctionnant avec

des mélanges méthanol/oxygène (DMFC), est amené au contact de l'anode, alors que le comburant, généralement l'oxygène, est amené au contact de la cathode. L'anode et la cathode sont séparées par un électrolyte, de type membrane échangeuse d'ions. La réaction électrochimique, dont l'énergie est convertie en énergie électrique, se scinde en deux demi-réactions :

- une oxydation du combustible, se déroulant à l'interface anode/électrolyte produisant, dans le cas des piles à hydrogène des protons H^+ , qui vont traverser l'électrolyte en direction de la cathode, et des électrons, qui rejoignent le circuit extérieur, afin de concourir à la production d'énergie électrique ;

- une réduction du comburant, se déroulant à l'interface électrolyte/cathode, avec production d'eau, dans le cas des piles à hydrogène.

La réaction électrochimique a lieu au niveau d'un assemblage électrode-membrane-électrode.

L'assemblage électrode-membrane-électrode est un assemblage très mince d'une épaisseur de l'ordre du millimètre et chaque électrode est alimentée par les gaz combustible et comburant par exemple à l'aide d'une plaque cannelée, dite plaque bipolaire.

La membrane conductrice ionique est généralement une membrane organique comprenant des groupes ioniques qui, en présence d'eau, permettent la conduction des protons produits à l'anode par oxydation de l'hydrogène.

Plus précisément, en milieu aqueux, les groupes acides portés par les membranes se dissocient totalement et libèrent des protons libres, qui s'entourent d'une ou plusieurs molécules d'eau, assurant ainsi un transport de protons selon un mécanisme véhiculaire assuré par l'eau d'hydratation. La mobilité des protons dans la membrane est donc étroitement liée à la teneur en eau (soit, en d'autres termes, à la capacité de gonflement de la membrane) et la conductivité de la membrane (liée au nombre de sites acides de celle-ci).

Outre la capacité à assurer la conduction protonique, les membranes doivent également répondre aux spécificités suivantes :

- une faible perméabilité aux gaz (notamment au gaz H_2 pour les piles PEMFC et à la vapeur de méthanol pour les piles DMFC), afin d'assurer une bonne étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique de la pile ainsi qu'un rendement électrique et catalytique maximal ;

- une prise d'eau suffisante pour favoriser un bon taux de gonflement, afin d'assurer un bon transport protonique à partir d'une dissociation des protons acides, formant ainsi une phase ionique hydratée dans la totalité du volume de la membrane ;

- une bonne stabilité électrochimique et mécanique, notamment une innocuité réactionnelle vis-à-vis des gaz réactifs (tels que l'hydrogène ou les vapeurs de méthanol) et une résistance aux pressions de gaz auxquelles est soumise la pile.

Pour tenter de surmonter de telles exigences, les premiers polymères à avoir été élaborés sont des polymères présentant des groupes protogènes du type acide sulfonique, plus particulièrement des polymères perfluorés sulfoniques tels que le Nafion[®]. Ces polymères présentent un bon transfert protonique grâce à une forte acidité liée aux groupes acide sulfonique et à un nombre d'hydratation λ important ($\lambda > 15$, étant défini comme le nombre de molécules d'eau par groupement protogène). Toutefois, les membranes élaborées à partir de ces polymères ne présentent d'efficacité réelle que pour de forts taux d'hydratation et se trouvent ainsi limitées à des utilisations à faible température (à savoir, des températures inférieures à 90°C) et haute humidité relative (par exemple, supérieure à 80%).

D'autres alternatives que le Nafion[®] ont été proposées pour la constitution de membranes pour pile à combustible.

Ainsi, certains auteurs ont proposé des membranes à base de polymères comprenant des groupes hétérocycliques azotés, ces groupes permettant une conduction protonique dite par « saut de protons » entre les groupes hétérocycliques (tel que décrit dans J.Membr. Sci. 2001, 185, 29-39).

Pour fonctionner, ces membranes ne nécessitent pas absolument la présence d'une solution aqueuse. Il est à noter également que la dissociation protonique des groupes hétérocycliques susmentionnés est très faible (ces groupes présentant un pKa supérieur à celui de l'eau), ce qui nécessite, pour

obtenir une conductivité efficace, d'adjoindre, dans la membrane en sus des polymères, un ou plusieurs dopants constituant une source supplémentaire d'apport de protons.

5 D'autres auteurs ont proposé des membranes à base de polymères comprenant des groupes protogènes de type acide phosphonique avec toutefois les inconvénients inhérents à ces groupes, à savoir :

- une acidité des groupes acide phosphonique plus faible que celle des groupes acide sulfonique, ce qui requiert un taux de présence de ces groupes dans les polymères plus élevé que celui des groupes acide sulfonique pour obtenir une conduction équivalente ;

15 - des difficultés de synthèse de ce type de polymère.

Ces polymères porteurs de groupes acide phosphonique peuvent être obtenus par deux voies de synthèse :

20 - soit par polymérisation de monomères porteurs de groupements phosphonates suivie d'une hydrolyse des groupements phosphonates en groupes acide phosphonique ;

- soit par introduction de groupements phosphonates dans des polymères existants suivie d'une hydrolyse des groupements phosphonates en groupes acide phosphonique.

Concernant la première voie, elle est peu usitée, car il n'existe pas sur le marché de monomères appropriés comprenant des groupements phosphonates. Pour la mettre en œuvre, il est ainsi nécessaire de

fabriquer lesdits monomères souvent au prix de plusieurs étapes de synthèse non triviales, qui peuvent être coûteuses à mettre en œuvre en raison du coût élevé des réactifs.

5 Concernant la deuxième voie, des copolymères ont été conçus en partant de copolymères de base comprenant des groupes aromatiques. Ainsi, Laffite et Jannasch (J.Polym.Sci., Part A :Poly.Chem. 2007, 45, 269-283) ont conçu des copolymères porteurs de groupes
10 phosphoniques en partant d'un copolymère de base comprenant des groupes aromatiques porteurs de groupes sulfones, et en lui faisant subir une étape de lithiation et une étape de phosphonation par cross-coupling, les groupes sulfones étant ainsi remplacés
15 par des groupes phosphonates suivie d'une hydrolyse pour les transformer en groupes phosphoniques. La synthèse de ces copolymères nécessite toutefois des conditions de sécurité importantes du fait de l'utilisation du butyllithium. Qui plus est, les
20 copolymères résultants présentent une température de transition vitreuse élevée, ce qui génère une mise en forme difficile sous forme de membranes. Enfin, ces copolymères présentent une conductivité protonique d'environ 5 mS/cm à 100°C pour des humidités relatives
25 inférieures à 30% et avec une capacité d'échange ionique allant de 0,6 à 1,8 méq/g.

 Les inventeurs se sont proposé de mettre au point de nouveaux copolymères qui puissent être utilisés pour constituer des membranes de pile à
30 combustible, qui répondent aux cahiers de charges suivants :

- une conductivité protonique modulable, pouvant être élevée pour des températures allant de la température ambiante jusqu'à 150°C et pour des humidités relatives inférieures à 50% ;

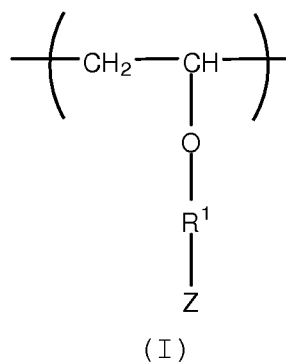
5 - une stabilité thermique à des températures élevées, par exemple, allant jusqu'à 150°C ;

 - une facilité à être mise en forme en membrane, liée notamment à l'aptitude de ces
10 copolymères à être solubilisés dans des solvants organiques, tels que le diméthylsulfoxyde ;

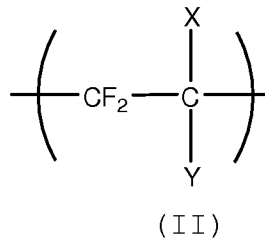
 - une facilité de synthèse de ces copolymères.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

15 Des copolymères répondant aux spécificités mentionnées ci-dessus sont des copolymères comprenant au moins un motif répétitif de formule (I) suivante :



20 et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante :



dans lesquelles :

- R¹ est un groupe alkylène ;
- 5 - Z est un groupe -PO₃R₃R₄, R₃ et R₄ représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un cation;
- X et Y représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'halogène ou un groupe
- 10 perfluorocarboné.

Avant d'entrer plus en détail dans la description, nous proposons les définitions suivantes.

Par groupe perfluorocarboné, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, un

15 groupe comprenant exclusivement des atomes de carbone et des atomes de fluor. Par exemple, il peut s'agir d'un groupe perfluoroalkyle, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, tel qu'un groupe perfluorométhyle -CF₃.

Par groupe alkylène, on entend un groupe

20 alkyle formant pont entre deux autres groupes comprenant, par exemple, de 1 à 10 atomes de carbone, tel qu'un groupe éthylène -CH₂-CH₂-.

Selon l'invention, R¹ peut être un groupe -CH₂-CH₂-.

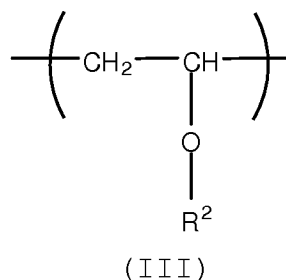
25 Selon l'invention, X et Y peuvent représenter chacun un atome d'halogène, tel que le fluor et le chlore, l'un au moins des groupes X ou Y étant, de préférence, un atome de fluor ou X peut

représenter un groupe perfluoroalkyle, tel que $-\text{CF}_3$ tandis que Y représente un atome d'halogène, tel que F.

Les copolymères de l'invention peuvent comprendre de 40 à 80% molaire de motif répétitif de formule (I) et de 20 à 60% molaire de motif répétitif de formule (II).

La masse molaire en nombre des copolymères de l'invention peut aller de 20 000 à 30 000 g.mol^{-1} .

Outre les motifs répétitifs de formule (I) et (II) susmentionnés, les copolymères peuvent comprendre au moins un motif répétitif de formule (III) suivante :



dans laquelle R^2 est un groupe alkyle pouvant comprendre de 1 à 10 atomes de carbone, tel qu'un groupe éthyle $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

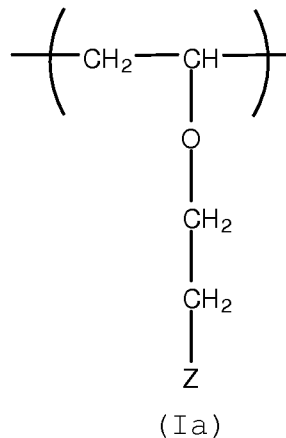
Dans ce cas, les copolymères peuvent comprendre de 10 à 40% molaire de motif répétitif de formule (I), de 40 à 80% molaire de motif répétitif de formule (II) et de 0 à 30% molaire de motif répétitif de formule (III).

D'un point de vue structural, les copolymères de l'invention peuvent être des copolymères aléatoires (ce qui signifie que les motifs répétitifs

susmentionnés sont répartis de façon aléatoire dans le squelette du copolymère), des copolymères alternés (ce qui signifie qu'il y a alternance entre un motif répétitif de formule (I) et un motif répétitif de formule (II) et éventuellement un motif répétitif de formule (III)).

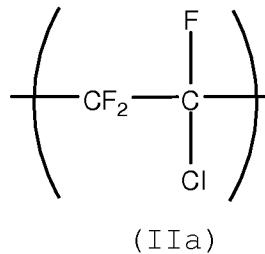
Parmi les copolymères conformes à la présente invention, on peut citer les copolymères particuliers suivants :

- 10 - des copolymères comprenant comme motif répétitif conforme à la formule (I) un motif répétitif de formule (Ia) suivante :

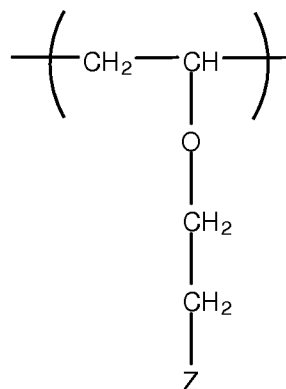


- 15 Z étant un groupe de formule $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, avec R_3 et R_4 représentant un groupe éthyle $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ou un atome d'hydrogène,

et comme motif conforme à la formule (II) un motif répétitif de formule (IIa) suivante :



- des copolymères comprenant comme motif répétitif conforme à la formule (I) un motif répétitif de formule (Ia) suivante :

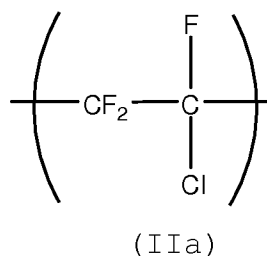


5

(Ia)

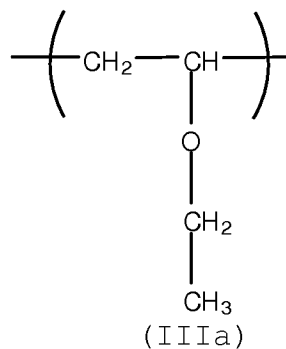
Z étant un groupe de formule $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, avec R_3 et R_4 représentant un groupe éthyle $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ou un atome d'hydrogène,

et comme motif conforme à la formule (II) un motif répétitif de formule (IIa) suivante :



(IIa)

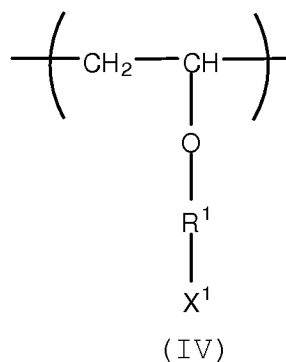
et comme motif conforme à la formule (III) un motif répétitif de formule (IIIa) suivante :



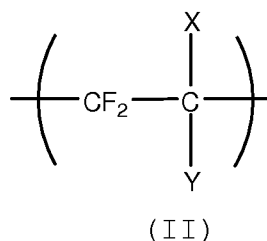
(IIIa)

Les copolymères de l'invention peuvent être préparés par un procédé de mise en œuvre simple comprenant :

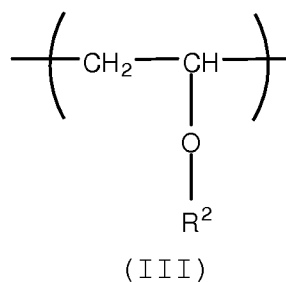
- une étape de réaction d'un copolymère de base comprenant au moins un motif répétitif de formule (IV) suivante :



et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante :



dans lesquelles R^1 , X et Y sont tels que définis ci-dessus et X^1 est un atome d'iode,
et éventuellement un motif répétitif de formule (III) suivante :



dans laquelle R^2 est tel que défini ci-dessus,

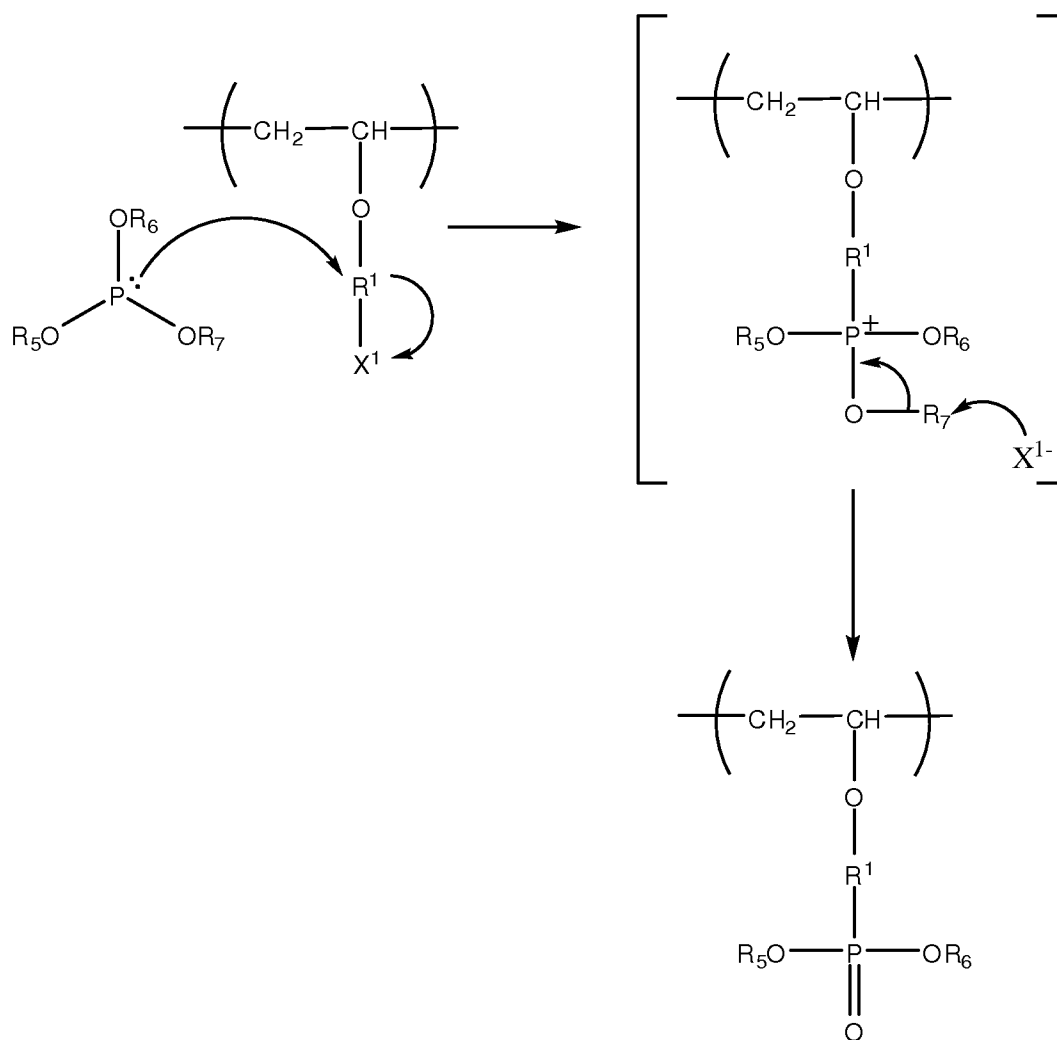
avec un réactif trialkylphosphite, moyennant quoi tout ou partie des groupes X^1 sont substitués par un groupe de formule $-PO_3R_5R_6$, R_5 et R_6 représentant un groupe alkyle issu du réactif trialkylphosphite ;

- éventuellement, une étape d'hydrolyse du groupe $-PO_3R_5R_6$, moyennant quoi ledit groupe est transformé en groupe $-PO_3R_3R_4$, avec R_3 et R_4 représentant un atome d'hydrogène ou un cation.

Le réactif trialkylphosphite peut répondre à la formule $P(OR_5)(OR_6)(OR_7)$, R_5 , R_6 et R_7 représentant un groupe alkyle, tel qu'un groupe éthyle.

Lorsque l'on veut obtenir des copolymères pour lesquels R_3 et R_4 sont des groupes alkyles, il n'y a pas d'étape d'hydrolyse nécessaire telle que susmentionnée, vu que les groupes alkyles constitutifs de R_3 et R_4 ne sont ni plus ni moins que les groupes R_5 et R_6 issus du réactif trialkylphosphite.

L'étape de substitution d'un atome d'iode par un groupe phosphonate est connue sous le nom de réaction d'Arbuzov, qui consiste en une réaction de substitution nucléophile du type SN_2 selon le schéma réactionnel suivant :



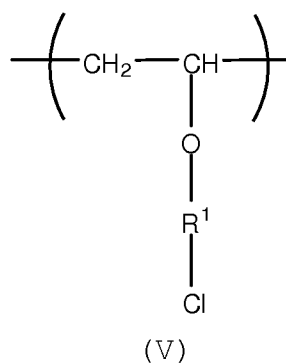
Cette réaction est réalisée en chauffant le milieu réactionnel, par exemple, à une température allant de 80 à 130°C, tel que 120°C.

Le copolymère résultant peut ensuite subir une étape d'isolement par précipitation, par exemple, avec de l'eau distillée puis être soumis à une étape de séchage.

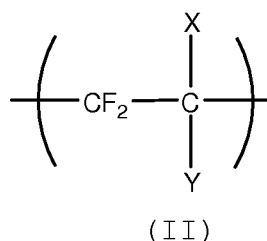
Le copolymère résultant de la réaction d'Arbuzov et après un éventuel isolement et un éventuel séchage peut être soumis à une étape d'hydrolyse de nature à transformer le groupe phosphonate $-\text{PO}_3\text{R}_5\text{R}_6$ en

groupe acide phosphonique ou un sel de celui-ci, cette étape d'hydrolyse étant assurée à température ambiante par mise en contact du copolymère, en premier lieu, avec un agent de silylation, tel que le
 5 bromotriméthylsilane, suivi, en second lieu, par une mise en contact du copolymère silylé avec un milieu alcoolique, tel que du méthanol, moyennant quoi on obtient des groupes acide phosphonique, éventuellement sous forme de sel.

10 Le copolymère de base susmentionné peut résulter d'une réaction d'iodation d'un copolymère comprenant au moins un motif répétitif de formule (V) :

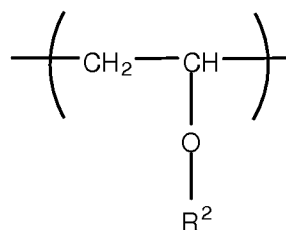


15 et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante :



dans lesquelles R^1 , X et Y sont tels que définis ci-dessus et éventuellement au moins un motif répétitif de
 20 formule (III) :

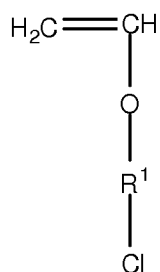
16



(III)

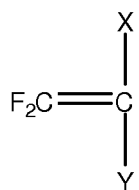
dans laquelle R^2 est tel que défini ci-dessus,
avec un réactif d'iodation, tel qu'un sel d'iode comme
5 l'iodure de sodium.

Le copolymère comprenant au moins un motif
répétitif de formule (V) et au moins un motif répétitif
de formule (II) et éventuellement au moins un motif
répétitif de formule (III) peuvent être réalisés par un
10 procédé de copolymérisation, en particulier, un procédé
de copolymérisation radicalaire comprenant une étape de
polymérisation en présence d'un amorceur de radicaux
libres d'au moins un monomère de formule (VI)
suivante :



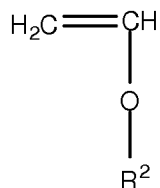
(VI)

d'au moins un monomère de formule (VII) suivante :



(VII)

et éventuellement d'au moins un monomère de formule (VIII) suivante :



(VIII)

5 R^1 , X, Y et R^2 étant tels que définis ci-dessus.

Un amorceur de radicaux libres efficace dans le cadre de ce procédé peut être choisi parmi les dérivés perpivalates, tels que le perpivalate de tertio-butyle.

10 L'étape de polymérisation s'effectue, avantageusement, dans un solvant polaire aprotique, lequel peut être choisi parmi les solvants suivants :

- le diméthylformamide (DMF) ;
- l'acétonitrile ;
- 15 - un solvant halogéné, tel que le 1,1,2-trifluoro-1,2,2-trichloroéthane, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ;
- le tétrahydrofurane ;
- l'eau, et
- 20 - les mélanges de ceux-ci.

Dans le cas où les monomères utilisés existent sous forme gazeuse (ce qui est le cas notamment du monomère chlorotrifluoroéthylène) et que la réaction se déroule sous pression, celle-ci peut
25 être mise en œuvre dans un autoclave.

Le procédé de l'invention est particulièrement avantageux, car il permet de contrôler le taux de substitution du copolymère de base par les groupes phosphonates et/ou acide phosphonique

(éventuellement sous forme de sels) en jouant sur la quantité de motifs de formule (IV) présent dans le copolymère de base. De plus, ce procédé est facile à mettre en œuvre.

5 Les copolymères selon l'invention, comme mentionnés précédemment, ont pour particularité de présenter une bonne stabilité chimique et mécanique notamment à des températures supérieures à 100°C, voire allant jusqu'à 250°C et ce quelque soit le taux de
10 groupements phosphoniques.

De ce fait, la présente invention a également pour objet une membrane comprenant au moins un copolymère tel que décrit ci-dessus.

Les membranes peuvent être préparées de
15 manière classique, par exemple, par coulée, c'est-à-dire que le copolymère est mis en solution dans un solvant adéquat, tel que de l'acétone, puis appliqué sur une surface plane, par exemple une plaque de verre, à l'aide d'un dispositif, tel qu'un applicateur à main.

20 Le copolymère formant un film humide est ensuite séché pour former un film d'épaisseur adéquate, par exemple de 15 à 150 μm , puis décollé du substrat.

De telles membranes comprenant des groupes acide phosphonique pouvant présenter une capacité
25 d'échange ionique très élevée, pouvant aller jusqu'à 6 még.g^{-1} . De ce fait, ces membranes peuvent être utilisées notamment pour isoler les compartiments anodiques et cathodiques d'une pile à combustible pouvant fonctionner avec les systèmes suivants :

30 - hydrogène, alcools, tel que méthanol à l'anode ;

- oxygène, air à la cathode.

Ainsi, la présente invention a également pour objet un dispositif de pile à combustible comprenant au moins une cellule électrochimique
5 comprenant une membrane telle que définie ci-dessus, laquelle membrane est disposée entre deux électrodes.

Pour préparer un tel dispositif, la membrane est placée entre deux électrodes, par exemple, en tissu de carbone, éventuellement platiné, et
10 imprégnées par exemple par un copolymère conforme à l'invention. L'ensemble est ensuite pressé par chauffage.

Cet ensemble est ensuite inséré entre deux plaques (par exemple, en graphite, appelées plaques
15 bipolaires, qui assurent la distribution des gaz et la conductivité électrique).

L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants, donnés à titre indicatif et non limitatif.

20 **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La figure unique représente un graphique illustrant la perte de masse P (en %) des copolymères préparés à l'exemple 1, l'exemple 2 et l'exemple 3 (respectivement, courbes a, b et c) en fonction de la
25 température appliquée T (en °C).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1

Cet exemple comprend trois étapes :

- une étape de synthèse d'un copolymère par copolymérisation de chlorotrifluoroéthylène et du 2-chloroéthylvinyléther ;

5 - une étape de iodation du copolymère obtenu ;

- une étape de réaction d'Arbuzov du copolymère iodé ;

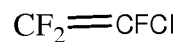
- une étape d'hydrolyse des groupes phosphonates du copolymère.

10

a) Etape de synthèse d'un copolymère par copolymérisation de chlorotrifluoroéthylène et du 2-chloroéthylvinyléther

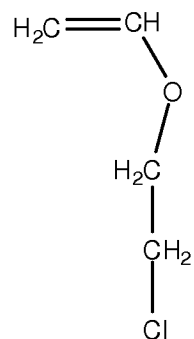
15 Les monomères utilisés dans le cadre de cette étape sont respectivement :

*le chlorotrifluoroéthylène de formule suivante :



intitulé, par la suite, CTFE ;

*le 2-chloroéthylvinyléther de formule suivante :



20

intitulé, par la suite, CEVE.

Le CTFE se présente sous forme gazeuse, ce qui nécessite l'utilisation d'un autoclave pour mettre en œuvre cette étape.

25

L'autoclave est muni d'un agitateur mécanique, de deux vannes (une vanne d'entrée et une

vanne de sortie de gaz), d'un disque de sécurité et d'un manomètre de précision.

Dans un premier temps, on introduit dans l'autoclave du K_2CO_3 sous forme de poudre à raison de 3% molaire par rapport au CEVE suivi d'une mise sous pression de l'autoclave avec 25 bars d'azote pendant environ 60 minutes. Une fois l'azote évacué, le réacteur est placé sous vide pendant environ 30 minutes, puis il est introduit le CEVE (20 g), du perpivalate de tertibutyle (1,03 g) (à raison de 1% molaire par rapport au CEVE), le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (150 mL) et le CTFE (24 g).

L'autoclave est ensuite placé sous agitation et chauffé progressivement jusqu'à 75°C pendant environ 15 heures. Le produit de cette réaction est dissous dans du diéthyléther puis précipité dans le méthanol et placé sous vide à 50°C en vue d'un séchage. Le rendement de la réaction est de 75%.

La structure du copolymère est contrôlée par Infra-Rouge, RMN (1H et ^{19}F), chromatographie en phase gazeuse (intitulée, par la suite, GPC), calorimétrie à balayage différentiel (intitulée, par la suite, DSC), analyse thermogravimétrique (intitulée, par la suite, ATG) et par analyse élémentaire.

25

b) Iodation du copolymère obtenu à l'étape a)

Le copolymère obtenu à l'étape a) est solubilisé dans l'acétone contenu dans un ballon de 1000 mL muni d'un agitateur magnétique. Ensuite, 3 équivalents d'iodure de sodium sont introduits dans le ballon que l'on place dans un bain d'huile, sur un

30

agitateur chauffant et muni d'un réfrigérant. Le mélange réactionnel du ballon est porté à reflux pendant 7 jours. Le copolymère iodé est ensuite filtré et le filtrat est précipité dans le méthanol et placé
5 dans une étuve sous vide à 50°C. Le rendement global de la réaction est de 68%. La structure du copolymère iodé est contrôlée par Infra-Rouge, RMN (^1H et ^{19}F), GPC, DSC, ATG et par analyse élémentaire.

10 c) Réaction d'Arbuzov sur le copolymère iodé

Dans un monocol de 250 mL muni d'un agitateur magnétique, on introduit successivement 20 g de copolymère iodé et 100 mL de triéthylphosphite que l'on plonge ensuite dans un bain d'huile sur un
15 agitateur chauffant. Le bain est chauffé à 120°C pendant 24 heures. On précipite le copolymère phosphoné dans 2000 mL d'eau distillée. Le produit obtenu après filtration est placé dans une étuve sous vide à 90°C. Le rendement global de la réaction est de 60%. La
20 structure du copolymère obtenu contrôlée par Infra-Rouge, RMN (^1H et ^{19}F), GPC, DSC, ATG et par analyse élémentaire.

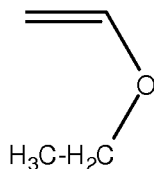
25 d) Hydrolyse des groupes phosphonates portés par le copolymère obtenu à l'étape c)

Dans un ballon bicol de 250 mL, équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on introduit sous atmosphère inerte 1 équivalent molaire du copolymère obtenu à l'étape c) (15 g) porteur de
30 groupes phosphonates dans du dichlorométhane anhydre. Après une distillation azéotropique pendant 30 minutes

à reflux, on introduit goutte à goutte et à l'aide d'une seringue 2,2 équivalents molaires de bromotriméthylsilane (12 mL). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 40°C pendant 24 heures sous atmosphère inerte. En fin de silylation, le solvant est évaporé sous vide. Ensuite, le produit est mis en présence de 30 mL de méthanol et laissé sous agitation pendant 4 heures. Après élimination du méthanol sous vide, on recueille le copolymère porteur de groupe acide phosphonique par précipitation dans l'eau distillée suivi d'un séchage à l'étuve (90°C/27 mbars). le rendement global de la réaction est de 52%. La structure du copolymère fonctionnalisé acide phosphonique est contrôlée en Infra-Rouge, RMN (^1H et ^{19}F), GPC, DSC, ATG et par analyse élémentaire. Le copolymère obtenu présente une excellente solubilité dans le diméthylsulfoxyde. La solubilité du copolymère est une des propriétés fondamentales recherchées, car elle permet au copolymère d'être mis en œuvre sous forme de membranes.

EXEMPLE 2

Le mode opératoire pour obtenir les copolymères de cet exemple reste similaire à celui suivi dans l'exemple 1, si ce n'est que l'on ajoute un troisième monomère : l'éthylvinyl éther de formule suivante :



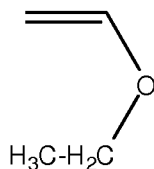
intitulé, par la suite, EVE.

Pour obtenir un taux de substitution de 57%, on utilise les proportions molaires (CTFE)/(CEVE)/(EVE) : 50/30/20.

5 La structure du copolymère comprenant des groupes acide phosphonique est contrôlée en Infra-Rouge, RMN (^1H et ^{19}F), GPC, DSC, ATG et par analyse élémentaire. Le copolymère obtenu présente une excellente solubilité dans le diméthylsulfoxyde. La
10 solubilité du copolymère est une des propriétés fondamentales recherchées, car elle permet au copolymère d'être mis en œuvre sous forme de membranes.

EXEMPLE 3

15 Le mode opératoire pour obtenir les copolymères de cet exemple reste similaire à celui suivi dans l'exemple 1, si ce n'est que l'on ajoute un troisième monomère : l'éthylvinyl éther de formule suivante :



20 intitulé, par la suite, EVE.

Pour obtenir un taux de substitution de 35%, on utilise les proportions molaires (CTFE)/(CEVE)/(EVE) : 50/20/30.

25 La structure du copolymère comprenant des groupes acide phosphonique est contrôlée en Infra-Rouge, RMN (^1H et ^{19}F), GPC, DSC, ATG et par analyse élémentaire. Le copolymère obtenu présente une excellente solubilité dans le diméthylsulfoxyde. La

solubilité du copolymère est une des propriétés fondamentales recherchées, car elle permet au copolymère d'être mis en œuvre sous forme de membranes.

5 EXEMPLE 4

Cet exemple illustre la stabilité thermique des copolymères présentés selon l'exemple 1 à 3 ci-dessus.

La stabilité thermique a été évaluée à
10 l'aide d'analyses thermogravimétriques avec un appareil TGA 51 de TA Instruments. Les échantillons de masses comprises entre 2 et 10 mg (plus précisément, 5 mg) sont chauffés de 20 à 600°C (à raison d'une montée en température de 5°C/min) sous air et avec un isotherme
15 préalable à 100°C pendant 30 minutes.

Les résultats de ces analyses sont reportés sur la figure unique représentant la perte en masse (en %) par rapport à la température (en °C).

Pour les trois copolymères préparés selon
20 les exemples 1-3 (dont le comportement est illustré respectivement par les courbes a), b) et c) de la figure 1), on observe une stabilité thermique jusqu'à 250°C. Au-delà de cette température, les copolymères commencent à se décomposer.

25 Il ressort de ces résultats, que les copolymères de l'invention peuvent être utilisés à des températures élevées, notamment dans des piles à combustible dont la température d'utilisation peut aller jusqu'à 150°C.

EXEMPLE 5

Cet exemple illustre la mise en forme des copolymères préparés selon les exemples 1 à 3 en membranes.

5 Pour ce faire, dans un premier temps, il est procédé à une mise en dispersion du copolymère dans un solvant organique : le diméthylsulfoxyde (DMSO), le solvant représentant 73% en masse par rapport à la masse du copolymère. Plus précisément, le copolymère
10 est introduit dans le solvant puis l'ensemble est agité pendant au moins deux heures jusqu'à une complète dissolution du copolymère. La solution obtenue est ensuite soumise à un bain ultrasonique pendant plusieurs minutes.

15 Dans un deuxième temps, le mélange visqueux obtenu est déposé sur une plaque de téflon au moyen d'un applicateur à main (« Hand-coater ») placé sous une hotte à flux laminaire. Ensuite, une évaporation lente du solvant est assurée en plaçant la plaque de
20 téflon dans une étuve, dont la température est fixée à 60°C pendant 1 heure, puis 70°C pendant 1 heure et enfin 90°C pendant 12 heures.

Les membranes obtenues à partir des copolymères de l'exemple 1, de l'exemple 2 et de
25 l'exemple 3 présentent respectivement une épaisseur de 60, 150 et 100 µm et une capacité d'échange ionique expérimentale de 5,76, 2,09 et 0,75 méq/g.

Cette capacité d'échange ionique expérimentale (intitulée CEI_{exp} par la suite) est
30 déterminée par dosage en retour des groupes acide

phosphonique dans le copolymère en suivant le protocole ci-dessous :

*Essuyage des faces de l'échantillon de membrane avec du papier filtre ;

5 *Immersion deux fois dans une solution de HCl 1M (à raison de 50 mL à chaque fois pour une membrane de 2 cm²) ;

*Rinçages successifs à l'eau distillée (3 fois) ;

10 *Immersion dans une solution contenant 5 mL de NaOH 0,1 N et 50 mL de NaCl 0,1 N (cette solution constituant la solution d'échange), afin de favoriser l'échange entre H⁺ et Na⁺ sous faible agitation pendant 4 heures ;

15 *Dosage des anions OH⁻ de la solution d'échange avec une solution HCl 10⁻² M (dite solution titrante).

Le volume de la solution d'échange doit être mesuré avec précision. La CEI expérimentale (en 20 méq.g⁻¹) est ensuite calculée par l'équation suivante :

$$CEI_{\text{exp}} = [\text{OH}^-] * V / m_s$$

dans laquelle :

[OH⁻] = Concentration de la solution d'échange en OH⁻ (mol/L) ;

25 V = Volume de la solution d'échange (en mL) ;

m_s = masse sèche de l'échantillon (en g) déterminée par pesée au dessicateur halogène HR53 (de Mettler Toledo).

EXEMPLE 6

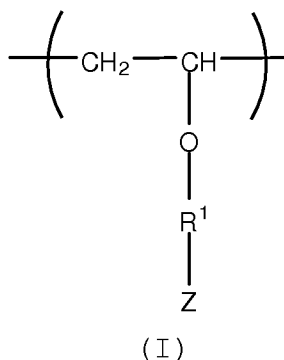
Cet exemple illustre les résultats électrochimiques obtenus à partir des membranes préparées selon l'exemple 5, en particulier, en termes
5 de conductivité protonique.

Les mesures de conductivité protonique sont déterminées par spectroscopie d'impédance complexe en utilisant un banc d'acquisition, formé d'un analyseur de fréquence (Solartron SI 1255) couplé à une cellule
10 de mesure munie de deux électrodes de platine de surface active de 0,785 cm². Les mesures sont réalisées dans une enceinte climatique, afin de fixer le taux d'humidité et la température lors des essais.

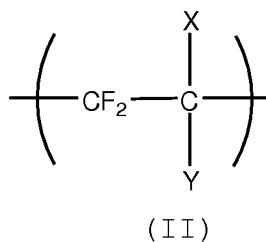
Les mesures de conductivité protonique à
15 température ambiante (avec une humidité relative proche de 100%) conduisent à des valeurs d'environ 20 mS/cm.

REVENDICATIONS

1. Copolymère comprenant au moins un motif répétitif de formule (I) suivante :



et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante :



dans lesquelles :

- R^1 est un groupe alkylène ;
- Z est un groupe $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, R_3 et R_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un cation;
- X et Y représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'halogène ou un groupe perfluorocarboné.

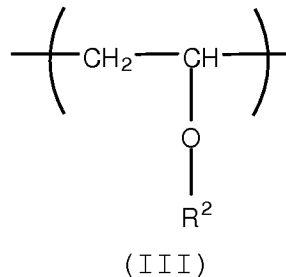
2. Copolymère selon la revendication 1, dans lequel R^1 est un groupe de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

3. Copolymère selon la revendication 1 ou 2, dans lequel X et Y représentent chacun un atome

d'halogène, l'un au moins des groupes X ou Y étant un atome de fluor.

4. Copolymère selon la revendication 1 ou 2, dans lequel X représente un groupe perfluoroalkyle, tandis que Y représente un atome d'halogène.

5. Copolymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, en outre, au moins un motif répétitif de formule (III) suivante :

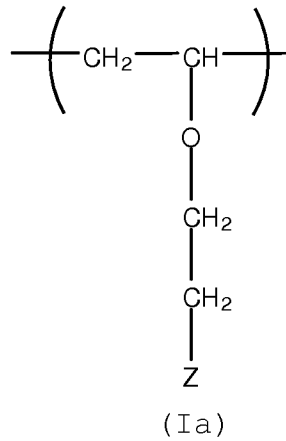


dans laquelle R^2 est un groupe alkyle.

6. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 5, choisi parmi les copolymères suivants :

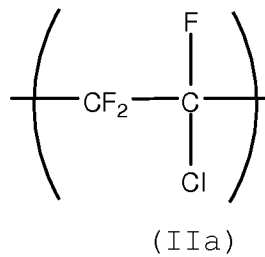
- des copolymères comprenant comme motif répétitif conforme à la formule (I) un motif répétitif de formule (Ia) suivante :

31



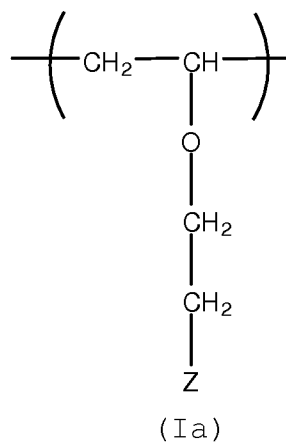
Z étant un groupe de formule $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, avec R_3 et R_4 représentant un groupe éthyle $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ou un atome d'hydrogène,

et comme motif conforme à la formule (II) un motif répétitif de formule (IIa) suivante :



10

- des copolymères comprenant comme motif répétitif conforme à la formule (I) un motif répétitif de formule (Ia) suivante :

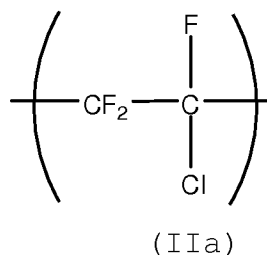


15

Z étant un groupe de formule $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, avec R_3 et R_4 représentant un groupe éthyle $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ou un atome d'hydrogène,

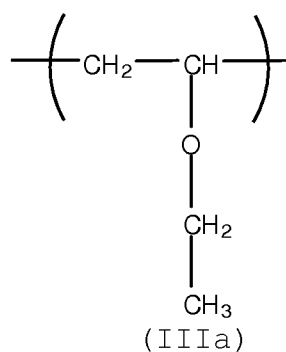
et comme motif conforme à la formule (II) un motif

5 répétitif de formule (IIa) suivante :

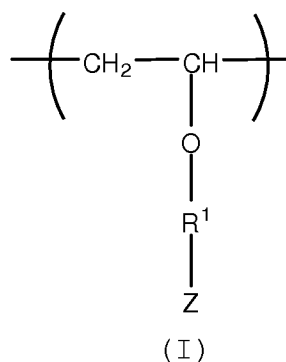


et comme motif conforme à la formule (III) un motif

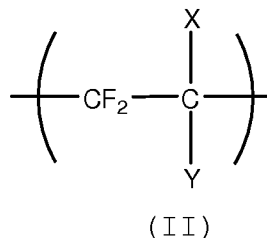
10 répétitif de formule (IIIa) suivante :



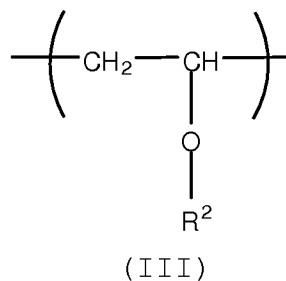
7. Procédé de préparation d'un copolymère
15 comprenant au moins un motif répétitif de formule (I)
suivante :



et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante :



5 et éventuellement au moins un motif répétitif de formule (III) suivante :



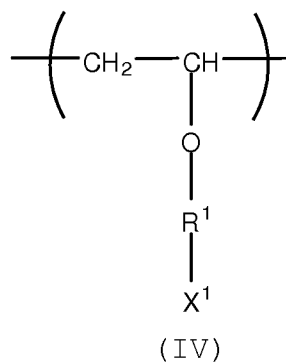
10 dans lesquelles :

- R^1 est un groupe alkylène ;
- R^2 est un groupe alkyle ;
- Z est un groupe $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, R_3 et R_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un cation;

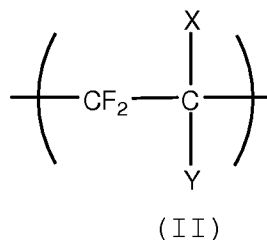
15 - X et Y représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'halogène, un groupe perfluorocarboné,

comprenant les étapes suivantes :

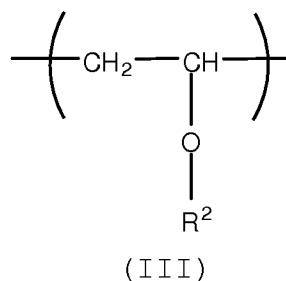
- 20 - une étape de réaction d'un copolymère de base comprenant au moins un motif répétitif de formule (IV) suivante :



et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante :



dans lesquelles R^1 , X et Y sont tels que définis ci-dessus et X^1 est un atome d'iode, et éventuellement un motif répétitif de formule (III) suivante :



dans laquelle R^2 est tel que défini ci-dessus,

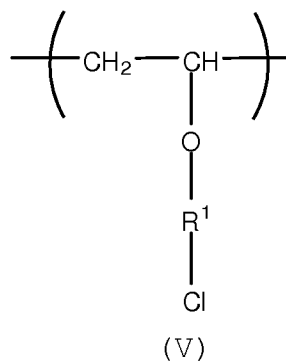
avec un réactif trialkylphosphite, moyennant quoi tout ou partie des groupes X^1 sont substitués par un groupe de formule $-\text{PO}_3\text{R}_5\text{R}_6$, R_5 et R_6 représentant un groupe alkyle issu du réactif trialkylphosphite ;

- éventuellement, une étape d'hydrolyse du groupe $-\text{PO}_3\text{R}_5\text{R}_6$, moyennant quoi ledit groupe est

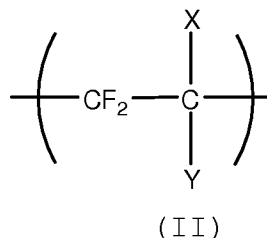
transformé en groupe $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, avec R_3 et R_4 représentant un atome d'hydrogène ou un cation.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le réactif trialkylphosphite répond à la formule $\text{P}(\text{OR}_5)(\text{OR}_6)(\text{OR}_7)$, R_5 , R_6 et R_7 représentant un groupe alkyle.

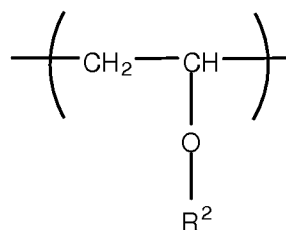
9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel le copolymère de base résulte d'une réaction d'iodation d'un copolymère comprenant au moins un motif répétitif de formule (V) :



et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante :



et éventuellement au moins un motif répétitif de formule (III) :

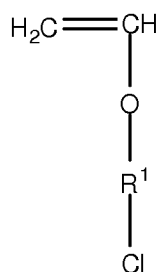


(III)

dans lesquelles R^1 , R^2 , X et Y sont tels que définis à la revendication 7 ;

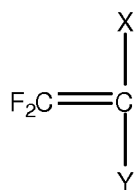
5 avec un réactif d'iodation.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le copolymère comprenant au moins un motif répétitif de formule (V), au moins un motif répétitif de formule (II) et éventuellement au moins un motif répétitif de formule (III) est obtenu par un procédé de copolymérisation comprenant une étape de polymérisation en présence d'un amorceur de radicaux libres d'au moins un monomère de formule (VI) suivante :



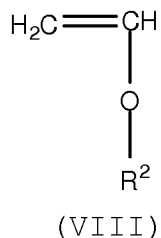
(VI)

d'au moins un monomère de formule (VII) suivante :



(VII)

et éventuellement d'au moins un monomère de formule (VIII) suivante :



5

les R^1 , R^2 , X et Y étant tels que définis à la revendication 7.

11. Membrane comprenant au moins un
10 copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

12. Dispositif de pile à combustible
comprenant au moins une cellule électrochimique
15 comprenant une membrane telle que définie à la revendication 11, laquelle membrane est disposée entre deux électrodes.

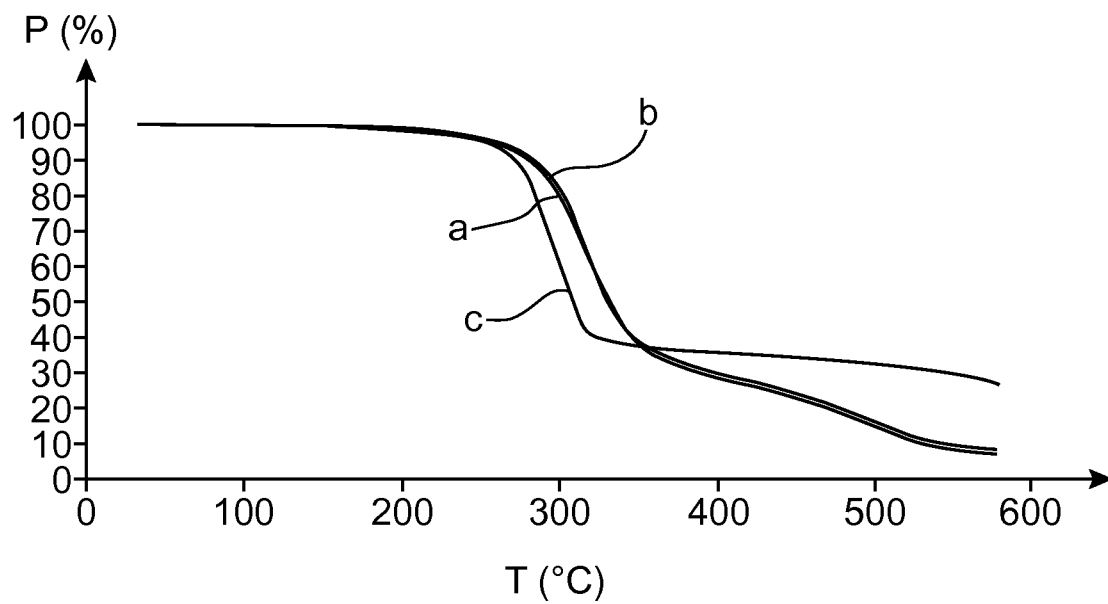


Figure unique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/065687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F214/18 C08F214/24 C08F230/02 C08F8/40 C08F8/20
 C08J5/22 B01D71/82 H01M8/10
 ADD. C08F216/18 C08F8/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F C08J B01D H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VALADE D ET AL: "Synthesis and modification of alternating copolymers based on vinyl ethers, chlorotrifluoroethylene, and hexafluoropropylene", MACROMOLECULES 20091027 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA LNKD- DOI:10.1021/MA900860U, vol. 42, no. 20, 30 September 2009 (2009-09-30), pages 7689-7700, XP002586167, DOI: 10.1021/ma900860u * abstract tables 1,3,5 ----- -/--	1-7,9-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 2010

Date of mailing of the international search report

07/12/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/065687

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YAMABE M ET AL: "Novel phosphonated perfluorocarbon polymers", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB LNKD- DOI:10.1016/S0014-3057(99)00158-5, vol. 36, no. 5, 1 May 2000 (2000-05-01), pages 1035-1041, XP004189905, ISSN: 0014-3057 the whole document	1,3,5,7, 8,11,12
A	SCHMIDT-NAAKE G ET AL: "Synthesis of proton exchange membranes with pendent phosphonic acid groups by irradiation grafting of VBC", CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY JUNE 2005 WILEY-VCH VERLAG DE LNKD- DOI:10.1002/CEAT.200407143, vol. 28, no. 6, June 2005 (2005-06), pages 720-724, XP002587039, the whole document	1,3,4,7, 8,11,12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/065687

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08F214/18 C08F214/24 C08F230/02 C08F8/40 C08F8/20
 C08J5/22 B01D71/82 H01M8/10
 ADD. C08F216/18 C08F8/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C08F C08J B01D H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	VALADE D ET AL: "Synthesis and modification of alternating copolymers based on vinyl ethers, chlorotrifluoroethylene, and hexafluoropropylene", MACROMOLECULES 20091027 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA LNKD- DOI:10.1021/MA900860U, vol. 42, no. 20, 30 septembre 2009 (2009-09-30), pages 7689-7700, XP002586167, DOI: 10.1021/ma900860u * abrégé tableaux 1,3,5 ----- -/--	1-7,9-12

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

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 décembre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/12/2010

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hollender, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/065687

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	YAMABE M ET AL: "Novel phosphonated perfluorocarbon polymers", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB LNKD- DOI:10.1016/S0014-3057(99)00158-5, vol. 36, no. 5, 1 mai 2000 (2000-05-01), pages 1035-1041, XP004189905, ISSN: 0014-3057 le document en entier -----	1,3,5,7, 8,11,12
A	SCHMIDT-NAAKE G ET AL: "Synthesis of proton exchange membranes with pendent phosphonic acid groups by irradiation grafting of VBC", CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY JUNE 2005 WILEY-VCH VERLAG DE LNKD- DOI:10.1002/CEAT.200407143, vol. 28, no. 6, juin 2005 (2005-06), pages 720-724, XP002587039, le document en entier -----	1,3,4,7, 8,11,12